

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Юровой Полины Анатольевны «Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

Уникальные физико-химические свойства ионообменных мембран обуславливают их широкое применение во многих областях науки, техники и промышленности. В частности, в водородной энергетике активно применяются гомогенные перфторированные сульфокатионитовые мембранны (например, Nafion, МФ-4СК). В электродиализной водоочистке используются значительно более дешёвые гетерогенные мембранны на основе сульфирированного полистирола (например, МК-40, RALEX, «мембранный фольга», и т.д.). Одним из способов улучшения свойств промышленных ионообменных мембран является синтез модифицирующего агента (допанта) непосредственно в порах мембранны, которые ограничивают рост и размер получаемых частиц, выступая в роли своеобразного нанореактора (метод *in situ*). Внедрение в мембранны оксидов кремния, циркония, титана или церия приводит к повышению протонной проводимости, влагосодержания, селективности и снижению скорости деградации материала. Другими перспективными допантами являются проводящие полимеры, например, поли(3,4-этилендиокситиофен), который характеризуется высокой проводимостью и стабильностью..

В связи с этим, работа Юровой Полины Анатольевны, посвященная созданию композиционных материалов на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном), отвечает критерию **актуальности**.

Цель данной диссертационной работы состояла в получении и изучении транспортных свойств композиционных мембранных материалов на основе

промышленных гетерогенных мембран RALEX, «мембранный фольги» и гомогенных мембран МФ-4СК, Nafion-117 и двух типов допантов: оксидов циркония или церия, в т.ч. с функционализированной поверхностью, и поли(3,4-этилендиокситиофена).

Для достижения поставленной цели диссертантом решались следующие задачи: получение и исследование оксидов циркония и церия с поверхностью, модифицированной сульфо- или фосфорнокислотными группами; разработка методов синтеза композиционных материалов на основе гомогенных перфторированных мембран (МФ-4СК или Nafion-117) и/или гетерогенных мембран (RALEX или МФК) и оксидов циркония или церия, поверхностно модифицированных сульфо- или фосфорнокислотными группами; разработка методов синтеза мембранных материалов на основе Nafion-117, модифицированных поли(3,4-этилендиокситиофеном); изучение влияния модификации на процессы ионного переноса в композиционных мембранных материалах.

Практическая значимость диссертационной работы П.А. Юровой определяется тем, что в работе разработаны методы *in situ* модификации гетерогенных мембран на основе сульфирированного полистирола и гомогенных перфторированных сульфокатионитовых мембран типа Nafion, функционализированных оксидами циркония и церия, а также PEDOT (для гомогенных мембран), позволяющие получить мембранные материалы с высокой селективностью и скоростью катионного транспорта. Разработан способ получения материалов, допированных методом *in situ* на половину длины, пригодных для использования в ПД-сенсорах. Благодаря значительному увеличению проводимости, в том числе при пониженной влажности, по сравнению с исходными мембранами, композиты на основе Nafion-117, содержащие оксид церия или PEDOT, могут быть использованы в качестве электролита в низкотемпературных топливных элементах. Показано, что при использовании в качестве ПД-сенсоров композиционные мембранные материалы Nafion-117/PEDOT показывают высокую чувствительность к

местным анестетикам и сульфацетамиду с низкой погрешностью (до 11%) и для своей работы не требуют корректировки pH и специальной подготовки проб к анализу. Значительное увеличение селективности к ионам кальция мембранных материалов на основе RALEX с сульфированным оксидом циркония, позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для электродиализной водоочистки.

Следует отметить **научную новизну** результатов, которая определяется тем, что:

1. Исследовано влияние поверхностной модификации сульфо- или фосфорнокислотными группами оксидов циркония и церия на их свойства.
2. Разработаны способы модификации мембран методом *in situ* оксидами циркония или церия с функционализированной поверхностью, проведена оценка влияния количества введенного допанта и способа его обработки на транспортные свойства полученных материалов. Показана эффективность мембранных материалов на основе Nafion-117 и оксида церия в мембрально-электродном блоке водород-воздушного топливного элемента.
3. Впервые изучены процессы полимеризации 3,4-этилендиокситиофена в матрице мембраны Nafion-117, показано влияние допанта на проводимость мембранных материалов. Полученные образцы Nafion-117/PEDOT использованы в качестве ПД-сенсоров (ПД – потенциал Доннана), которые не требуют корректировки pH и специальной подготовки проб к анализу. Показана эффективность полученных материалов в мембрально-электродном блоке водород-кислородного топливного элемента.

Во введении работы обосновывается её актуальность, формулируется цель исследования и основные задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, приводится научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, формулируются основные положения, выносимые на защиту, обосновывается достоверность полученных результатов, описывается личный вклад автора, перечисляется апробация результатов и публикации по теме работы.

Первая глава, посвящена обзору литературных источников, в частности рассмотрены строение ионообменных мембранных материалов, проведен обзор основных параметров мембранных материалов и методов их определения, описаны области применения мембранных материалов, проанализированы методы модификации мембранных материалов и типы допантов. В заключении к литературному обзору сделан вывод, что существующие мембранные материалы обладают рядом недостатков, устранение которых позволит увеличить эффективность работы устройств, основанных на использовании ионообменных мембран. Предложены пути решения данной проблемы.

Во второй главе, описаны методы синтеза и исследования материалов. Применения широкого комплекса физико-химических методов анализа (рентгенофазовый анализ, спектроскопия в ИК, УФ и видимой областях, элементный анализ, CHN-анализ, измерения ионообменной емкости, анализ микроструктуры, исследование удельной площади поверхности, термогравиметрический анализ, изучение электропроводности методом импедансометрии, измерение газопроницаемости, и т.д.) свидетельствует о достоверности полученных экспериментальных результатов.

Третья глава диссертационной работы посвящена обсуждению полученных результатов. В первом части главы описывается получение функционализированных оксидов церия и циркония, а также приводятся результаты исследования их свойств.

Было показано, что в случае оксидов церия более перспективные допанты для ионообменных мембран могут быть получены из образцов четырехвалентного церия, причем модификация поверхности фосфат-ионами должна приводить к улучшению их свойств.

Вторая часть третьей главы посвящена гомогенным мембранным материалам на основе МФ-4СК и оксида циркония, Nafion-117 и оксида церия, и Nafion-117 и PEDOT, а также гетерогенным мембранным материалам на основе МФК или RALEX и оксида циркония, и на основе МФК и оксида церия.

Было показано, что модификация функционализированным оксидом циркония как гомогенных, так и гетерогенных мембран приводит к увеличению проводимости и селективности полученных материалов.

Введение функционализированного оксида церия в мембрану Nafion-117 приводит к увеличению проводимости при 30% относительной влажности у образцов, полученных из сульфосодержащих прекурсоров, а также снижению газопроницаемости на 10-20%.

Показана высокая эффективность использования полученных материалов в составе мембранны-электродного блока топливного элемента.

Введение функционализированного оксида церия в матрицу гетерогенных мембран МФК приводит к увеличению селективности полученных материалов и, в случае обработки серной кислотой, к увеличению проводимости.

Изучены процессы полимеризации EDOT в матрице мембраны Nafion-117. Показано, что на степень окисления PEDOT в первую очередь влияет последовательность обработки мембраны растворами мономера и окислителя. Полученные материалы обладают повышенной проводимостью и пониженной газопроницаемостью по сравнению с исходной мембраной. Благодаря этому удалось добиться существенных улучшений характеристик мембранны-электродного блока ТЭ. ПД-сенсоры на основе полученных материалов обладают высокой чувствительностью к местным анестетикам и сульфацетамиду, высоким временем жизни, низкой погрешностью (до 11%) и для своей работы не требуют корректировки pH и специальной подготовки проб к анализу (в отличие от известных потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров).

В четвертой главе на основании полученных экспериментальных результатов были сделаны выводы, обобщающие результаты работы.

В пятой главе приведен список цитируемой литературы из 168 источников, которые позволяют дать достаточно полную картину о проблематике данной работы. Необходимо отметить, что автор уделил

внимание не только англоязычным статьям, но и российским работам, что является несомненным плюсом данной диссертационной работы.

В целом работа производит впечатление законченного исследования, результатом которого является разработка подходов к формированию композиционных материалов на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном). Однако к работе имеется ряд замечаний:

1. Недостаточно подробно описаны и проанализированы причины резкого уменьшения удельной площади поверхности $\text{CeO}_2(\text{CeIII})$ и $\text{CeO}_2(\text{CeIV})$ в процессе обработки раствором NaHSO_4 в то время, как при обработке раствором NaH_2PO_4 удельная поверхность, наоборот, возрастает. При этом средние размеры частиц как в одном, так и в другом случае, практически не отличаются друг от друга.
2. В таблице 7 не указана точность (ошибка) определения размеров частиц и удельной поверхности полученных образцов. В связи с этим, определение размеров до десятых долей нанометра может быть лишена смысла, что может поставить под сомнения некоторые из обсуждаемых в тексте работы закономерностей.
3. Непонятно, из каких соображений выбиралась температура отжига оксидов церия $910\text{ }^{\circ}\text{C}$, оксидов циркония 500 , 650 и $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, и какая была продолжительность этих отжигов.
4. На странице 66 диссертации автор «на основе полученных данных» делает предположение, что частицы оксида циркония с модифицированной поверхностью формируются в виде структур типа «ядро в оболочке», однако непонятно исходя из чего оно делается (полученные данные могут также указывать и на обычную смесь фаз).
5. В тексте в качестве синонимов встречаются словосочетания «композитные мембранны», «композиционные мембранны»,

«гибридные мембранны» что иногда создает путаницу. Логичнее было бы везде использовать один из этих терминов.

6. Из текста диссертации непонятно, почему мембранны МФ-4СК допировали оксидами циркония, а мембранны Nafion-117 – оксидами церия. Это затрудняет сравнение полученных результатов.
7. На стр. 77 автор делает некоторые выводы на основании различия во влагосодержании модифицированных мембран (табл. 10), однако с точки зрения точности измерения все значения практически одинаковы. Аналогичная ситуация на стр. 89 (табл. 12).
8. На рисунке 29, как следует из его описания, приведено распределение церия по толщине полученных композиционных материалов, однако из этого рисунка непонятна даже какую толщину имели исследуемые образцы и где проходят границы мембранны.
9. Не совсем понятно, почему содержание оксида циркония в полученных композитных материалах на основе гетерогенных мембран ФК и RALEX существенно превышает его содержание в композитных материалах на основе гомогенных мембран МФ-4СК. Может ли это быть связано с неполной промывкой гетерогенных мембран в процессе синтеза, в связи с чем происходит заполнение макропор оксидом циркония?

Высказанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Сделанные в диссертации выводы являются обоснованными, а полученные результаты имеют высокую практическую значимость. По материалам диссертации опубликовано 10 статей в рецензируемых журналах, включенных в перечень ИОНХ рецензируемых научных изданий, также материалы диссертации опубликованы в тезисах 19 докладов на российских и международных конференциях.

Тематика работы соответствует паспорту специальности «1.4.15 – химия твердого тела» в пунктах 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 7. Установление закономерностей

«состав-структура-свойство» для твердофазных соединений и материалов; 10.

Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз

Автореферат адекватно передает основное содержание диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Юровой Полины Анатольевны «Композиционные материалы на основе катионаобменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)» по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям, пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 18 января 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Её автор Юрова Полина Анатольевна заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Профессор кафедры наноматериалов

Факультета наук о МГУ им. М.В. Ломоносова

Заместитель декана по научной работе

д.х.н., чл.-корр. РАН



Лукашин Алексей Викторович

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, факультет наук о материалах МГУ

Тел.: мобильный + 7 916 6515519

рабочий +7 495 9328877

E-mail: alexey.lukashin@gmail.com

«27» апреля 2022 г.

Сведения об оппоненте

По диссертационной работе **Юровой Полины Анатольевны** на тему
«Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с
оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.15 – Химия твёрдого тела (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Лукашин Алексей Викторович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.21 – химия твердого тела
Учёная степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Занимаемая должность	Заместитель декана по научной работе, профессор кафедры наноматериалов, факультет наук о материалах
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, факультет наук о материалах МГУ
Телефон	+7(495)9328877
Адрес электронной почты	alexey.lukashin@gmail.com
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Садыков А.И., Леонтьев А.П., Кушнир С.Е., Лукашин А.В., Напольский К.С. Кинетика формирования и растворения анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот, Журнал

неорганической химии, 2022, том 66, № 2, с. 265-273.

2. Chernova E.A., Roslyakov I.V., Dorofeev S.G., Lukashin A.V. Composite membranes based on geometrically constrained PIM-1 for dehumidification of gas mixtures. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019, vol 10, N3, p. 282-288
3. Pyatkov E.S., Berekchiyan M.V., Yeliseyev A.A., Lukashin A.V., Petukhov D.I., Solntsev K.A. Electrochemical Detection of Barrier Layer Removal for Preparation of Anodic Alumina Membranes with High Permeance and Mechanical Stability. Inorganic Materials: Applied Research, 2018, vol 9, N 1, p. 82-87.
4. Chernova E.A., Bermeshev M.A., Petukhov D.I., Boytsova O.V., Lukashin A.V., Eliseev A.A. The effect of geometric confinement on gas separation characteristics of additive poly[3-(trimethylsilyl)tricyclonone-7], Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2018, vol. 9 N2, p. 252–258
5. Гудилин Е.А., Semenova A.A., Petrov A.A., Tarasov A.B., Лукашин А.В., Солнцев К.А. Развитие современного

фундаментального
материаловедения на
факультете наук о
материалах МГУ.
Неорганические
материалы, 2018, том 54,
№ 13, с. 16-48

Заместитель декана по научной работе
профессор кафедры наноматериалов
факультет наук о материалах
Московского государственного университета
Имени М.В. Ломоносова, д.х.н., чл.-корр. РАН



Лукашин А.В.

«27» апреля 2022 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, факультет
наук о материалах МГУ

Тел.: +7(495)9328877, e-mail: alexey.lukashin@gmail.com