

«Утверждаю»
зам. директора ИОНХ РАН
чл.-корр. РАН, д.х.н.
Жижин К.Ю.
«28» января 2022 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на соискание степени кандидата наук «Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)» выполнена в лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН.

Юрова Полина Анатольевна будучи ученицей Московского Химического Лицея №1303 начала работу в лаборатории ионики функциональных материалов в 2011 г. под руководством к.х.н. Каравановой Ю.А. В 2012-2017 гг. Юрова П.А. обучалась в ВХК РАН при РХТУ им. Д.И. Менделеева, с 2017 года обучалась в аспирантуре ИОНХ РАН под научным руководством д.х.н., профессора РАН, в.н.с. Стениной И.А. По окончанию аспирантуры в 2021 г. Юрова П.А. была зачислена на должность младшего научного сотрудника в лаборатории ионики функциональных материалов.

Диссертационная работа Юровой П.А. носит как фундаментальный, так и прикладной характер. В ходе работы получены и исследованы оксиды циркония и церия, поверхностно функционализированные сульфо- и фосфорнокислотными группами. Показано, что предлагаемый метод модификации позволяет привить на поверхность оксидов кислотные группы. На примере оксида церия показано увеличение проводимости полученных материалов.

Методом *in situ* получены композиционные мембранные материалы на основе промышленных гетерогенных мембран RALEX, МФК 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) (PEDOT).

Модификация функционализированным оксидом циркония как гомогенных, так и гетерогенных мембран приводит к увеличению проводимости и селективности полученных материалов. В случае гомогенных мембран наибольшие значения проводимости и селективности демонстрируют образцы, содержащие фосфорнокислотные группы. Среди материалов на основе гетерогенных мембран максимальной проводимостью и селективностью характеризуются образцы, модифицированные сульфокислотными группами. Мембранны RALEX, модифицированные оксидом циркония, показали повышение селективности к ионам кальция на 30%.

Введение функционализированного оксида церия в мембрану Nafion-117 приводит к увеличению проводимости при 30% относительной влажности у некоторых образцов. Полученные образцы испытаны в составе мембранны-электродных блоков топливного элемента. Полученный мембранный материал, содержащий функционализированный оксид церия, позволяет добиться увеличения максимальных значений мощности и плотностей тока топливного элемента. Введение функционализированного оксида церия в матрицу гетерогенных мембран МФК приводит к увеличению селективности полученных материалов и, в случае функционализации сульфокислотными группами, к увеличению проводимости.

Изучены процессы полимеризации EDOT в матрице мембранны Nafion-117. Показано, что на степень окисления PEDOT в первую очередь влияет последовательность обработки мембранны 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 топливного элемента. ПД-сенсоры (ПД – потенциал Доннана) 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).

Личное участие заключается в выборе методов и объектов исследования с учетом их специфики, планировании эксперимента, в синтезе всех исследованных материалов, в том числе в разработке новых методик получения функционализированных донантов и модифицированных мембранных материалов; измерении свойств полученных материалов, в том числе проводимости при различной влажности, ионообменной ёмкости, диффузионной и газопроницаемости, коэффициентов взаимной диффузии, а также обработке и интерпретации полученных данных, написании статей, подготовке докладов, формулировке положений, выносимых на защиту, и выводов.

Достоверность полученных результатов подтверждается комплексом современных инструментальных методов (ИК- и УФ-Вид. спектроскопия, вольт-амперометрия, потенциометрия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, термогравиметрический анализ, кондуктометрия, импедансная спектроскопия, газовая хроматография). Все полученные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях и обсуждались на научных конференциях. Высокая оценка работы соискателя научным сообществом подтверждается рядом наград за лучшие доклады среди молодых учёных на конференциях, а также грантом РФФИ № 19-38-90027 «Аспиранты» и неоднократным получением стипендии Правительства РФ.

Новизна и практическая значимость исследования.

Исследовано влияние поверхностной модификации сульфо- или фосфорнокислотными группами оксидов циркония и церия на их свойства.

Разработаны методы *in situ* модификации гетерогенных мембран на основе сульфированного полистирола и гомогенных перфторированных сульфокатионитовых мембран типа Nafion функционализированными оксидами циркония и церия, а также PEDOT (для гомогенных мембран), позволяющие получить мембранные материалы с высокой селективностью и скоростью катионного транспорта. Проведена оценка влияния количества

введенного допанта и способа его функционализации на транспортные свойства полученных материалов.

Впервые изучены процессы полимеризации 3,4-этилендиокситиофена в матрице мембранны Nafion-117, показано влияние допанта на проводимость мембранных материалов. Разработан способ получения материалов, допированных методом *in situ* на половину длины, пригодных для использования в ПД-сенсорах (ПД – потенциал Доннана). 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. Показана эффективность полученных материалов в мембранны-электродном блоке водород-кислородного топливного элемента.

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.

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.

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке метода модификации мембран с помощью поверхностно функционализированных оксидов или PEDOT, исследовании полученных мембранных материалов, выявлении взаимосвязи свойств материалов (проводимость, диффузационная и газопроницаемость, коэффициенты взаимной диффузии) с их составом (тип исходной мембраны, количество допанта, ионообменная ёмкость, влагосодержание).

В работе соискателя Юровой П.А. были исследованы композиционные мембранные материалы на основе катионообменных мембран и функционализированных оксидов церия и циркония, которые по

природе являются гибридными материалами, то есть состоят из органического полимера и неорганического компонента. Кроме того были исследованы мембранные материалы на основе Nafion и PEDOT, которые являются смесью двух полимеров. Диссертационная работа соискателя Юровой П.А. соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «химия твёрдого тела» (отрасль наук – химические), а именно по пунктам:

П1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов;

П2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов;

П3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов;

П6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах;

П7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

Основные результаты работы опубликованы в 10 статьях в изданиях, индексируемых в базах Web of Science, Scopus. Все издания входят в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК России для опубликования основных научных результатов диссертации, а также в перечень научных изданий, рекомендованных ИОНХ РАН для опубликования основных научных результатов диссертации, представленных для защиты в диссертационные советы ИОНХ РАН. Результаты работы представлены в виде докладов и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, по результатам которых опубликовано 19 тезисов в сборниках докладов научных конференций.

Список публикаций

1) Голубенко Д.В., **Юрова П.А.**, Караванова Ю.А., Стенина И.А. Поверхностная модификация оксида циркония кислотными группами // Неорганические материалы 2017. Т. 53, № 10. С. 1076–1080

- 2) Юрова П.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Сравнительное изучение транспортных свойств катионообменных гомогенных и гетерогенных мембран при допировании оксидом циркония, модифицированным фосфорнокислотными группами // Мембранные технологии 2018. Т. 8, № 6. С. 423–433
- 3) Юрова П.А., Аладышева У.С., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, допированных сульфированным оксидом циркония // Электрохимия 2019. Т. 55, № 12. С. 1569–1576
- 4) Юрова П.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Влияние на транспортные свойства катионообменных мембран МК-40 модификации перфторсульфополимером и оксидом церия // Электрохимия 2020. Т. 56, №6. С. 568-573
- 5) Yurova P. A., Tabachkova N. Yu., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Properties of ceria nanoparticles with surface modified by acidic groups // Journal of Nanoparticle Research 2020. V. 22. Article number: 318
- 6) Титова Т. С., Юрова П. А., Колганова Т. С., Стенина И. А., Паршина А. В., Бобрешова О. В., Ярославцев А. Б. Потенциометрические сенсоры на основе мембран Nafion, модифицированных PEDOT, для определения прокаина, лидокаина и бупивакаина в водных растворах и фармацевтических препаратах // Журнал аналитической химии 2020. Т. 75, №8. С. 750-759
- 7) Титова Т.С., Юрова П.А., Евдокимова Д.Д., Колганова Т.С., Паршина А.В., Стенина И.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Мультисенсорные системы на основе мембран Nafion, модифицированных PEDOT, для определения сульфацетамида в водных растворах и фармацевтических препаратах // Мембранные технологии 2020. Е. 10, № 6. С. 447-456
- 8) Stenina I. A., Yurova P. A., Novak L., Achoh A. R., Zabolotsky V. I., Yaroslavtsev A. B. Improvement of ion conductivity and selectivity of heterogeneous membranes by sulfated zirconia modification // Colloid and Polymer Science, 2021, V. 299, p. 719–728
- 9) Stenina I. A., Yurova P. A., Titova T. S., Polovkova M. A., Korchagin O. V., Bogdanovskaya V. A., Yaroslavtsev A. B. The influence of poly(3,4-

ethylenedioxythiophene) modification on the transport properties and fuel cell performance of Nafion-117 membrane // Journal of Applied Polymer Science 2021. V. 138, № 27. P. 50644

10) Yurova P. A., Malakhova V.R., Gerasimova E. V., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Nafion/Surface Modified Ceria Hybrid Membranes for Fuel Cell Application // Polymers. 2021. Vol. 13, №15. P. 2513

Таким образом, диссертационная работа Юровой П.А. является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для химии твёрдого тела – разработан метод получения материалов на основе ряда катионообменных мембран и функционализированных оксидов церия и циркония или поли(3,4-этилендиокситиофена), материалы получены и охарактеризованы. Для исследуемых материалов установлена взаимосвязь «состав – свойства» с акцентом на транспортных свойствах (диффузионная проницаемость, взаимная диффузия ионов, ионная проводимость, газопроницаемость).

Диссертация Юровой П.А. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении научных степеней» утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.03.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении научных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН» от 18 января 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук.

Диссертация «Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)» соискателя Юровой Полины Анатольевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.4.015 – химия твёрдого тела.

Заключение принято на заседании лабораторного коллоквиума лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН от 24 января 2022 г. Присутствовало на заседании 8 из 10 человек, из них докторов наук – 2, кандидатов наук – 4.

Результаты голосования «за» – 8 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел. Протокол коллоквиума лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН от 24 января 2022 г.

Зав. Лаб. ионики функциональных материалов

Член-корр. РАН, д.х.н.

А.Б. Ярославцев

