

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Сафроновой Екатерины Юрьевны

«Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)

Полимерные ионообменные мембраны являются важным классом функциональных материалов, которые широко используются в различных технологических процессах, включая очистку, концентрирование, разделение компонентов. Важным практическим применением такого типа материалов в последние годы становится их использование для нужд водородной энергетики, в частности, в топливных элементах и электролизерах. Отсутствие подходящего для таких устройств электролита, отвечающего заданным требованиям, во многом ограничивает развитие водородной энергетики в мире. Объектами исследования диссертационной работы Сафроновой Екатерины Юрьевны являются перфторированные сульфосодержащие полимерные мембраны, которые используются в качестве электролита в низкотемпературных топливных элементах. **Цель** работы заключалась в разработке подхода к направленному получению материалов на основе перфторсульфополимеров, обладающих необходимыми свойствами, путем внедрения допантов и физико-химической обработки. Такой подход позволяет на основе небольшого количества коммерческих полимеров получать материалы с различными свойствами, которые отвечают предъявляемым к ним требованиям. Таким образом, **актуальность научного исследования** не вызывает сомнения.

Результаты работ, представленные в диссертации, безусловно, имеют **научную новизну**. Разработаны подходы к направленному получению материалов на основе перфторсульфополимеров, обладающих заданными свойствами. Установлено, что изменение свойств таких материалов в результате физико-химической обработки или внедрения допантов обусловлено модификацией гидрофильной системы пор и каналов и распределением ионов в ней. Установлено влияние ультразвуковой обработки растворов перфторсульфополимеров на свойства мембран, полученных методом отливки. Проведенные систематические исследования позволяют получать материалы с повышенной ионной проводимостью, селективностью переноса катионов и низкой газопроницаемостью. Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа Сафроновой Е.Ю. обеспечила

значительный вклад в развитие химии твердого тела и мембранного материаловедения.

Полученные в диссертационной работе мембраны были апробированы в качестве электролита в мембранно-электродных блоках топливных элементов и показали увеличение мощности без дополнительного увлажнения. Показана возможность использования модифицированных мембран в качестве материалов для потенциометрических сенсоров для определения неорганических и органических ионов в водных растворах аминокислот и лекарственных препаратов. Таким образом, **практическая значимость** результатов работы не вызывает сомнений.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных инструментальных методов исследования, а также системным подходом автора к изучению физико-химических и транспортных характеристик мембранных материалов. Полученные результаты не противоречат литературным данным. Выводы являются обоснованными и согласуются с целью работы.

По результатам работы опубликовано 68 статей в рецензируемых научных журналах и получено 4 патера РФ. Материалы были представлены на международных и всероссийских конференциях по различным тематикам.

Оценка содержания диссертации.

Диссертация Сафроновой Екатерины Юрьевны по **содержанию и структуре** соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук. Работа включает в себя введение, обзор литературных данных, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы, список использованных источников (303 наименования) и приложения. Диссертация изложена на 286 страницах, содержит 50 таблиц и 81 рисунок.

Во **введении** описана актуальность работы, обоснована цель исследования и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных, отражающий современное состояние исследований в области перфторсульфополимерных мембран. Описаны особенности микроструктуры, сорбционные, механические и транспортные свойства мембран. Приведены подходы к модификации материалов путем внедрения допантов и обработки материалов. На основании обобщения литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методики получения допантов, а также предподготовки, получения мембранных материалов и методы их исследования.

Третья глава посвящена влиянию предистории перфторсульфополимерных мембран на их свойства. На примере коммерческих полимеров с длинной и короткой боковой цепочкой показано влияние химического состава на влагосодержание, проводимость и селективность переноса катионов. На примере МФ-4СК показано, что механическая деформация путем одноосного растяжения перфторсульфополимерных пленок вплоть до разрыва приводит к возникновению анизотропии проводимости за счет изменения микроструктуры. Описано влияние ультразвуковой обработки растворов и дисперсий перфторсульфополимеров на свойства формируемых из них мембран. Выявлено, что такое воздействие позволяет повысить протонную проводимость мембран до 40%.

Четвертая глава посвящена описанию гибридных мембран и допантов, которые используются для их получения. Различными методами получены материалы, содержащие гидратированные оксиды, гетерополикислоты и их соли и многостенные углеродные нанотрубки. Выявлено влияние способа модификации, природы допанта и его количества на механические свойства, влагосодержание мембран, а также ионную проводимость и селективность переноса ионов. Полученные результаты описаны с точки зрения влияния допанта на организацию внутривещного пространства мембран, основанного на модели ограниченной эластичности стенок пор мембран. Данная модель была предложена в лаборатории ионизируемых функциональных материалов ИОНХ РАН. В результате были получены гибридные мембраны, обладающие высокой проводимостью при малом влагосодержании, а также более высокой селективностью переноса катионов по сравнению с немодифицированными перфторсульфополимерными мембранами.

Несомненным преимуществом работы является то, что в **пятой главе** были показаны примеры практического применения полученных перфторсульфополимерных мембран. При использовании в качестве твердого электролита в водородно-воздушном топливном элементе предложенных материалов удастся добиться более высокой мощности по сравнению с исходными мембранами, в том числе при низкой влажности. Также была показана возможность использования разработанных мембран в качестве материала для потенциометрических сенсоров и достигнута высокая чувствительность в растворах аминокислот и лекарственных препаратов

На основании обобщения полученных результатов сформулированы обоснованные **выводы** по работе, которые соответствуют цели и задачам, сформулированным во введении.

Замечания и вопросы

1. В главе 2 подробно описаны этапы получения различных образцов мембран, при этом для некоторых случаев требуется провести достаточно серьезную подготовку исходных материалов с последующей модификацией. Проводилась ли технико-экономическая оценка получения таких мембранных материалов? Как соотносится себестоимость рассматриваемых в работе образцов с коммерчески доступными материалами?

2. В разделе 5.1.1 указано следующее: «модификация мембран Nafion наночастицами TiO_2 позволяет повысить их химическую стабильность и улучшить характеристики ТЭ на их основе». Такой вывод сделан на основе результатов исследования по изменению массы различных образцов мембран. Однако проницаемость образца Nafion+ TiO_2 ниже проницаемости мембраны Nafion примерно на 25 % в исходном состоянии и на 38 % после обработки реагентом Фентона. Требуется пояснение сделанного вывода.

3. В разделе 2.3 «Получение дисперсий, отливка пленок и физико-химическая обработка мембран» указано, что одним из вариантов получения пленочных структур была отливка на поверхность чашек Петри. Как известно, при отливке мембраны на поверхность чашки Петри образуется мениск, который приводит к неравномерной толщине пленки. При этом, далее по тексту указано, что отливка мембран реализовывалась и на стеклянную подложку. Чем обусловлен выбор методики получения пленок?

4. В разделе 2.5 при описании газохроматографического метода исследования проницаемости водорода через мембраны в протонной форме следовало добавить сводную таблицу по условиям проведения анализа.

5. В том же разделе 2.5 приведена размерность коэффициента проницаемости (P) – $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$, это соответствует размерности коэффициента диффузии (D). Требуется пояснение.

Заключение

На основании рассмотрения материалов диссертации, автореферата и публикаций автора можно заключить, что представленная работа является научно-квалификационным исследованием, в котором установлены взаимосвязи между микроструктурой полимерных ионообменных мембран и их свойствами, важными с точки зрения практического применения.

Диссертация изложена строгим научным языком, хорошо оформлена, содержит мало технических замечаний. Автореферат и опубликованные

автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации. Диссертационная работа Сафроновой Е.Ю. соответствует паспорту научной специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела (отрасль науки – химические), в пунктах: 1, 2, 6, 7, 8.

По новизне, актуальности, теоретической и практической значимости проведенных исследований и их результатов диссертационная работа Сафроновой Екатерины Юрьевны на тему: «Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств», соответствует критериям, указанным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335) и пп. 2.1–2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

Официальный оппонент:

Исполняющий обязанности ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор технических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор

Воротынцев Илья Владимирович
22.03.2023 г.



125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
+7 (499) 978-87-00, rector@muctr.ru

Подпись исполняющего обязанности ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктора технических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессора заверяю

Ученый секретарь



Калинина Н.К.

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Сафроновой Екатерины Юрьевны** на тему
«Материалы на основе модифицированных перфторированных
сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных
свойств», представленную на соискание ученой степени доктора химических
наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Воротынцев Илья Владимирович
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.04 – физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор технических наук
Полное название организации, являющейся основным место работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико- технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Занимаемая должность	Исполняющий обязанности ректора
Почтовый адрес, индекс	125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
Телефон	+7 (499) 978-87-00
Адрес электронной почты	rector@muctr.ru
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Zarubin D.M., Stepanova E.A., Smorodin K.A., Kazarina O.V., Petukhova A.N., Vorotyntsev I.V., Shablykin D.N., Trubyanov M.M., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev A.V. / A hybrid batch distillation/membrane process for high purification part 2: Removing of heavy impurities from xenon extracted from natural gas // Separation and Purification Technology. 2022. V. 294. Art. 121230. 2. Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Markov A.N., Kazarina O.V., Zarubin D.M., Atlaskina M.E., Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V., Nyuchev A.V. / Towards the potential of trihexyltetradecylphosphonium indazolid with aprotic heterocyclic ionic liquid as an efficient absorbent for membrane-assisted gas absorption technique for acid gas removal applications // Separation and Purification Technology. 2021. V. 257. Art. 117835. 3. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Kirillov S.Y., Sazanova T.S., Kryuchkov S.S., Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Kirillov Y.P., Vorotyntsev I.V., Peter J. / Transient dynamics in a membrane module with a pulsed change of retentate: Modeling and experimental study of an unsteady-

- state mode of membrane gas separation process // Separation and Purification Technology. 2021. V. 259. Art. 118201.
4. Атласкина М.Е., Казарина О.В., Мочалова А.Е., **Воротынцев И.В.** / Синтез мономерных ионных жидкостей на основе 4-винилбензилхлорида – прекурсоров для материала селективного слоя газоразделительных мембран // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 40-47.
 5. Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Trubyanov M.M., Atlaskin A.A., Makarov D.A., Sergeeva M.S., **Vorotyntsev I.V.**, Vorotyntsev V.M. / Progress and perspectives in high-purity substance production for semiconductor industry // Reviews in Chemical Engineering. 2021. V. 37. Is. 1. P. 125-161.
 6. Kudryashov M.A., Logunov A.A., Mochalov L.A., Kudryashova Y.P., Trubyanov M.M., Barykin A.V., **Vorotyntsev I.V.** / Hopping conductivity and dielectric relaxations in Ag/PAN nanocomposites // Polymers. 2021. T. 13. Is. 19. Art. 3251.
 7. Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., **Vorotyntsev I.V.**, Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N. / Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2021. V. 86. Art. 103740.
 8. Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Zarubin D.M., Petukhova A.N., Atlaskina M.E., Vorotyntsev A.V., Trubyanov M.M., **Vorotyntsev I.V.**, Vorotyntsev V.M., Nyuchev A.V. / A highly-efficient hybrid technique – Membrane-assisted gas absorption for ammonia recovery after the Haber-Bosch process // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 421. Art. 127726.
 9. Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Yanbikov N.R., Smorodin K.A., Petukhov A.N., Trubyanov M.M., Vorotyntsev V.M., **Vorotyntsev I.V.** / Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent // Separation and Purification Technology. 2020. V. 239. Art. 116578.
 10. Отвагина К.В., Атласкин А.А., Трубянов М.М., Крючков С.С., Смородин К.А., Мочалова А.Е., **Воротынцев И.В.** / Влияние влажности на проницаемость газов через газоразделительные мембраны на основе поли(винилтриметилсилана) и кватернизированного хитозана // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 2. С. 143-150.
 11. Sazanova T.S., Otvagina K.V., Kryuchkov S.S., Zarubin D.M., Vorotyntsev A.V., **Vorotyntsev I.V.**, Fukina D.G. Revealing the surface effect on gas transport and mechanical properties in nonporous polymeric membranes in

	terms of surface free energy // <i>Langmuir</i>. 2020. T. 36. № 43. С. 12911-12921. 12. Trubyanov M.M., Kirillov S.Y., Vorotyntsev A.V., Sazanova T.S., Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Kirillov Y.P., Vorotyntsev I.V. Dynamic behavior of unsteady-state membrane gas separation: Modelling of a closed-mode operation for a membrane module // <i>Journal of Membrane Science</i>. 2019. V. 587. Art. 117173. 13. Карасева М.Д., Трубянов М.М., Атласкин А.А., Воротынцев И.В., Лагунцов Н.И., Дроздов П.Н. / Удаление следовых количеств воды из оксида диазота в мембранном каскаде // <i>Мембраны и мембранные технологии</i>. 2019. Т. 9. № 2. С. 90-100. 14. Otvagina K.V., Sazanova T.S., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Kuzminova A.I. / Novel composite membranes based on chitosan copolymers with polyacrylonitrile and polystyrene: physicochemical properties and application for pervaporation dehydration of tetrahydrofuran // <i>Membranes</i>. 2019. V. 9. Is. 3. Art. 38. 15. Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Makarov D.A., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Razov E.N., Nyuchev A.V., Kirillova N.I. / Synthesis, properties and mechanism of the ion exchange resins based on 2-methyl-5-vinylpyridine and divinylbenzene in the catalytic disproportionation of trichlorosilane // <i>Applied Catalysis B: Environmental</i>. 2018. V. 224. P. 621-633.
--	---

Официальный оппонент:

Исполняющий обязанности ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор технических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор

Воротынцев Илья Владимирович
22.03.2023 г.



125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
+7 (499) 978-87-00, rector@muctr.ru

Подпись исполняющего обязанности ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктора технических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессора заверяю

Ученый секретарь
Мат.




Калинина Н.К.