

ОТЗЫВ
официального оппонента Бермешева Максима Владимировича
на диссертацию Сафоновой 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)

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Сафоновой Екатерины Юрьевны развивает перспективное направление химии твердого тела и мембранных материаловедения – создание новых мембранных материалов на основе перфторированных сульфосодержащих полимеров. Актуальность этого направления связана с уникальными свойствами таких материалов, а именно высокой ионной проводимостью, широким температурным диапазоном работоспособности, стабильностью и хорошими механическими свойствами. Эти существенные преимущества объясняют популярность перфторированных сульфосодержащих полимеров для создания новых ионообменных полимерных мембран для различных практических приложений. Действительно, несмотря на то, что, например, один из таких перфторированных сульфосодержащих полимеров, Nafion, был разработан более полувека назад, в настоящее время активно продолжаются его исследования как с точки зрения изучения свойств, так и получения на его основе новых материалов с улучшенными характеристиками. Интерес материаловедов, помимо перечисленных привлекательных черт, объясняется также легкостью получения широкого набора на основе перфторированных сульфосодержащих полимеров композиционных материалов различного назначения. Таким образом, создание новых материалов на основе перфторированных сульфосодержащих полимеров и разработка подходов к направленной оптимизации комплекса их свойств является актуальным направлением химии твердого тела.

Научная новизна исследования

Ключевые свойства перфторированных сульфосодержащих полимеров существенным образом определяются их микроструктурой. В свою очередь, формирование микроструктуры зависит как от состава и условий физико-химической обработки перфторированных сульфосодержащих полимеров, так и от природы/содержания наполнителя в составе мембран на основе данных полимеров. В представленной диссертации эти вопросы детально изучены. Особое внимание уделено систематическому исследованию влияния состава и предыстории перфторированных сульфосодержащих полимерных мембран на их свойства. В работе показано как использование различных способов предподготовки перфторированных сульфосодержащих полимерных мембран или растворов для их получения влияет на изменение пор, каналов и транспортные свойства. Установлено, что обработка перфторированных сульфосодержащих полимерных мембран в гидротермальных условиях при высокой температуре приводит к росту ионной проводимости. Оказалось, что механическая деформация и термообработка при RH<100% таких мембран снижает ионную проводимость и увеличивает селективность переноса катионов. Найдены условия предварительной УЗ обработки дисперсий перфторированных сульфосодержащих полимеров, позволяющие оптимизировать микроструктуру получаемых мембран и увеличивать ионную проводимость.

Систематически исследовано влияние способа получения гибридных (композиционных) мембран на основе перфторированных сульфосодержащих полимеров, количества и типа вводимых допантов (SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , гетерополикислоты, УНТ, модифицированные SiO_2 и УНТ), их морфологии и сорбционных свойств на микроструктуру, влагосодержание, механические и транспортные свойства. Выявлены новые важные взаимосвязи между типом модификации и свойствами образующихся гибридных мембран. Эти взаимосвязи позволяют более направленно подходить к созданию мембран на основе перфторированных сульфосодержащих полимеров с оптимизированными эксплуатационными параметрами. Удалось установить, что для увеличения проводимости при низкой влажности необходимо использовать гидрофильные допанты с протонодонорными группами на поверхности.

Предложены подходы к увеличению мощности мембранны-электродных блоков на основе перфторированных сульфосодержащих полимерных мембран. Созданы гибридные мембранны, позволяющие достигать высоких значений мощности при низкой влажности. Мощность мембранны-электродных блоков на основе гибридных мембран из Nafion, наночастиц оксида кремния и кислых солей ГПК двухкратно превосходят мощность мембранны-электродных блоков на основе немодифицированной мембраны Nafion при влажности 10%. Детально исследована возможность применения разработанных гибридных мембран в перекрестно чувствительных сенсорах. Показана возможность направленного увеличения чувствительности ПД-сенсоров на основе различных материалов к определяемым ионам и снижение чувствительности к мешающим ионам в многокомпонентных растворах за счет введения неорганического наполнителя заданной природы.

Практическая ценность работы заключается в установлении взаимосвязей между свойствами (ионной проводимостью, влагосодержанием, селективностью и др.) полученных мембран и составом, а также условиями физико-химической обработки перфторированных сульфосодержащих полимеров. На основании выявленных закономерностей предложены рекомендации по направленному созданию ионообменных мембран с заданными свойствами на основе перфторированных сульфосодержащих полимеров. Разработаны способы получения композиционных перфторированных сульфосодержащих полимерных мембран методами *in-situ* и отливки, позволяющие варьировать тип, количество и размер допанта, а также получать материалы с градиентным распределением частиц по площади.

Особенно важным является их потенциальное применение в качестве мембран для ТЭ в мембранны-электронных блоках, в ПД-сенсорах. Модификация исходного Nafion позволила создать новые мембранны с высокой химической стабильностью и обеспечивающие значительное увеличение мощности мембранны-электродных блоков. Перспективные результаты получены при оценке потенциала использования разработанных композиционных мембран в ПД-сенсорах, функционирующих в составе потенциометрических мультисенсорных системах. В результате достигнуты долговременная стабильность отклика, высокие чувствительность и точность определения ионов аминокислот и лекарственных веществ в полиионных растворах.

Оценка содержания и структуры диссертации

Структура диссертации является классической. Диссертация изложена на 286 страницах машинописного текста и состоит из общей характеристики диссертационного исследования (введение), литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы (303 ссылки) и приложения. Материал включает 50 таблиц и 81 рисунок. Приложения включают 12 рисунков и 1 таблицу.

Во **введении** описана актуальность темы, цели работы, а также научная новизна и практическая значимость. Целью исследования поставлена разработка подходов к направленному получению ионообменных мембран на основе перфторсульфополимеров с заданным комплексом улучшенных свойств посредством установления закономерностей влияния модификации (физико-химической обработки и создания гибридных материалов) на сорбционные и транспортные свойства материалов. При выборе процессов и объектов исследования учитывались следующие основные факторы: 1. высокая ионная проводимость и химическая стабильность полимерной матрицы; 2. широкие возможности в создании композиционных материалов и преимущества введения неорганических наночастиц.

Во **второй части** (обзор литературных данных) рассмотрены основные характеристики мембран на основе перфторированных сульфосодержащих полимеров, факторы, влияющие на их свойства, а также способы модификации таких мембранных материалов и основные области их применения. Обзор, написанный ясным хорошим языком, дает полное представление об имеющейся в настоящее время информации по перечисленным проблемам.

Третья часть представляет собой экспериментальную часть, в которой приведены характеристики используемых материалов и описание методов исследования, методики получения допантов и гибридных мембран, данные их анализа физико-химическими методами и другие экспериментальные данные.

Четвёртая часть посвящена описанию результатов диссертационной работы. В этом разделе представлены результаты по влиянию состава и предыстории перфторированных сульфосодержащих полимерных мембран на их свойства, получению и свойствам широкой серии гибридных мембранных материалов.

Пятая часть посвящена изучению возможности практического применения созданных новых ионообменных мембранных материалов. Разработаны полимерные материалы с высокой ионной проводимостью, хорошей химической стабильностью и требуемыми механическими характеристиками. Получены композиционные мембранные с оптимизированными параметрами и увеличенной мощностью, долговременным стабильным откликом, высокой чувствительностью и точностью определения ионов аминокислот и лекарственных веществ.

Содержательная часть диссертации завершается выводами.

Основное содержание работ отражено в авторских публикациях. По материалам диссертации опубликовано 68 научных работ в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства образования и науки РФ, 4 патентах, а также в большом количестве тезисов докладов на российских и международных конференциях. Опубликованные работы и автореферат диссертации в полной мере отражают содержание и выводы диссертационной работы. Выводы диссертации обоснованы соответствующим экспериментальным материалом и не вызывают сомнений.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания и пожелания**:

1. Фактически оставлено без внимания в работе исследования молекулярных масс перфторированных сульфосодержащих полимеров до и после ультразвуковой обработки (УЗ). Диссертант справедливо отмечает в работе, что такой анализ с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) не всегда информативен. Однако не приводятся попытки самостоятельного анализа молекулярных масс изучаемых полимеров с помощью ГПХ или методов светорассеяния. Интерес также представляло бы выделение и изучение низкомолекулярных фракций с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии олигомеров, образующихся при разрушении перфторированных сульфосодержащих полимеров в результате УЗ обработки.

2. В работе установлено большое количество новых и важных взаимосвязей между составом композиционных мембран и их свойствами. Однако, как правило, эти закономерности выявлены на примере одной партии перфторированного сульфосодержащего полимера. Будут ли эти закономерности соблюдаться для

разных партий полимеров и полимеров несколько отличающихся составом/строением (Aquivion, Nafion, МФ-4СК)?

3. Не для всех изученных в отношении протонной проводимости гибридных мембран приведены данные по газопроницаемости водорода. Для более полного понимания многопараметровой взаимосвязи между строением/составом гибридных материалов и их свойствами данная информация представляла бы несомненную ценность.

Приведенные замечания не снижают ценности и значимости диссертационного исследования и не влияют на общее положительное впечатление от работы. По объему представленного материала, уровню обсуждения, подходам к исследованию, диссертация отвечает всем квалификационным требованиям.

Заключение

Диссертационная работа Сафоновой Екатерины Юрьевны «Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств» является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему, имеет существенное значение для науки и технологии, направлена на решение важной проблемы – создание новых мембранных материалов на основе перфторированных сульфосодержащих полимеров. Разработанные автором диссертации подходы к улучшению и оптимизации свойств перфторированных сульфосодержащих мембран подтвердили свою эффективность, а сами материалы могут быть рекомендованы для применения в качестве ионообменных мембран в составе топливных элементов и ПД-сенсоров с целью повышения мощности, достижения долговременного и стабильного отклика, высокой чувствительности и точности определения ионов аминокислот и лекарственных веществ.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (отрасль науки – химические) в пунктах 1, 2, 6, 7, 8. Диссертационная работа по новизне, научной и практической значимости полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук (пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного

Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №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.), и содержит научно-обоснованные химические и технологические решения в области разработки мембранных материалов, а автор работы, Сафонова Екатерина Юрьевна, безусловно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки).

Официальный оппонент:

Бермешев Максим Владимирович

«27» марта 2023 г.

доктор химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент, заведующий лабораторией Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

E-mail: bmv@ips.ac.ru, тел.: +7(495) 647-59-27.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: director@ips.ac.ru; тел.: 8 (495) 955-42-01. Сайт организации:
<http://www.ips.ac.ru/>

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией Максима Владимировича Бермешева заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, д.х.н., доцент



Ю.В. Костица

МП

«27» марта 2023 г.

Сведения об оппоненте
 по диссертационной работе **Сафоновой 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	Бермешев Максим Владимирович
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.06 – высокомолекулярные соединения
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
Занимаемая должность	Заведующий лабораторией
Почтовый адрес, индекс	119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29
Телефон	+7 (495) 647-59-27
Адрес электронной почты	bmv@ips.ac.ru
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Volkov A.V., Petukhov D.I., Gavrilova N.N., Shantarovich V.P., Asachenko A.F., Topciy M.A., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V. Switching on/switching off solubility controlled permeation of hydrocarbons through glassy polynorbornenes by the length of side alkyl groups // Journal of membrane science. 2022. V. 641. Art. 119848.</p> <p>2. Schonhals A., Szymoniak P., Kolmangadi M.A., Bohning M., Zamponi M., Frick B., Gunther G., Russina M., Alentiev D.A., Bermeshev M., Zorn R. Microscopic of highly permeable super glassy polynorbornenes revealed by quasielastic neutron scattering // Journal of membrane science. 2022. V. 642. Art. 119972.</p>

3. Alentiev D.A., Nikiforov R.Y., Rudakova M.A., Zarezin D.P., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Alentiev A.Y., Bolshchikov B.D., Belov N.A., Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V. Polynorbornenes bearing ether fragments in substituents: Promising membrane materials with enhanced CO₂ permeability // Journal of membrane science. 2022. V. 648. Art. 120340.
4. Morozov O.S., Babkin A.V., Ivanchenko A.V., Shachneva S.S., Nechausov S.S., Alentiev D.A., **Bermeshev M.V.**, Bulgakov B.A., Kepman A.V. Ionomers based on addition and ring opening metathesis polymerized 5-phenyl-2-norbornene as a membrane material for ionic actuators. *Membranes*. 2022. V. 12(3). Art. 316.
5. Guseva M.A., Aletniev D.A., Bakhtin D.S., Borisov I.L., Borisov R.S., Volkov A.V., Finkelshtein E.S., **Bermeshev M.V.** Polymers based on *exo*-silicon-substituted norbornenes for membrane gas separation // Journal of membrane science. 2021. V. 638. Art. 119656.
6. Алентьев Д.А., Зарезин Д.П., Рудакова М.А., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., **Бермесhev М.В.** Аддитивный полимер на основе 5-(метоксиметил)норборнена: синтез и газотранспортные свойства // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2021. Т. 63. № 1. С. 71-80.
7. Wang X., Wilson T.J., Alentiev D., Gringolts M., Finkelshtein E., **Bermeshev M.**, Long B.K. Substituted polynorbornene membranes: a modular template for targeted gas separations // Polymer Chemistry. 2021. V. 12. P. 2947-2977.
8. Karpov G.O., Alentiev D.A., Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Lounev I., Gusev Yu., Shantarovich V.P., **Bermeshev M.V.** Dielectric properties of

- addition and metathesis polynorbornenes with bulky side-substituents // Polymer. 2020. V. 203. Art. 122759.
9. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Andreyanov F.A., Borisov I.L., Zarezin D.P., Bakhtin D.S., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S. Asachenko A.F., Topchiy M.A., Volkov A.V., Finkelshtein E.S., Rene X.K., **Bermeshev M.V.** Modifications of addition poly(5-vinyl-2-norbornene) and gas-transport properties of the obtained polymers // Reactive and Functional Polymers. 2020. V. 149. Art. 104513.
 10. Zorn R., Szymoniak P., Kolmangadi M.A., Wolf M., Alentiev D.A., **Bermeshev M.**, Bohning M., Schonhals A. Low frequency vibrational density of state of highly permeable super glassy polynorbornenes – the Boson peak // Physical chemistry chemical physics. 2020. V. 22. № 33. P. 18381-18387.
 11. Алентьев А.Ю., Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Белов Н.А., Никифоров Р.Ю., Алентьев Д.А., Карпов Г.О., **Бермесев М.В.**, Боровкова Н.В., Евсеев А.К., Макаров М.С., Горончаровская И.В., Сторожева М.В., Журавель С.В. Оценка гемосовместимости полимерных мембранных материалов для оксигенации крови // Мембранные и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 6. С. 393-408.
 12. Kolmangadi M.A., Szymoniak P., Smales G.J., Alentiev D.A., **Bermeshev M.V.**, Bohning M., Schonhals A. Molecular dynamics of janus polynorbornenes: glass transitions and nanophase separation // Macromolecules. 2020. V. 53. № 17. P. 7410-7419.
 13. Karpov G.O., Borisov I.L., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh., **Bermeshev M.V.** Synthesis and gas transport properties of addition polynorbornene with

perfluorophenyl side groups // Polymers. 2020. V. 12.
Art. 1282.

14. Гусева М.А., Берменшева Е.В., Чапала П.П.,
Берменшев М.В. Одностадийный селективный
метод синтеза кремний-содержащих экзо-
порбориснов // Доклады академии наук. 2019. Т.
486. № 2. С. 189-192.

15. Шантарович В.П., Бекешев В.Г. **Берменшев**
М.В., Алентьев Д.А., Густов В.В. Белоусова Э.В.,
Кевдина И.Б., Новиков Ю.А. Изучение
микропористости полимерных стекол методами
аннигиляции позитронов и низкотемпературная
сорбция CO₂ // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53.
№ 4. С. 267-273.

Официальный оппонент:

заведующий лабораторией Кремнийорганических и углеводородных
циклических соединений Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН), доктор химических наук (специальность 02.00.06 –
высокомолекулярные соединения)

Берменшев Максим Владимирович

22.03.2023 г.

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29
+7 (495) 647-59-27, bmv@ips.ac.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук

Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 29
E-mail: director@ips.ac.ru; тел.: 8 (495) 955-42-01. Сайт организации:
<http://www.ips.ac.ru>

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией Максима
Владимировича Берменшева заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева РАН, д.х.н., доцент



2023 г.