

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе СПбГУ



Микушев Сергей Владимирович

«14» февраля 2023 г.

### Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертационную работу **Сафоновой 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.

Полимерные ионообменные мембранные используются в различных научно-исследовательских отраслях промышленности, таких как водородная энергетика, химический и электрохимический синтез, разделение, обогащение и очистка газов и жидкостей. Наиболее важными для практического применения являются мембранные на основе перфторсульфонополимеров (ПФСП), например, Nafion. Такие материалы обладают подходящими транспортными свойствами, прочностью, химической стабильностью. Вместе с тем уникальная микроструктура мембранных, которая определяет их свойства, зависит от условий получения и может быть изменена как в результате физико-химической обработки, так и модификации состава, например, созданием гибридных материалов типа органика-неорганика. Возможность направленного получения материалов на основе ПФСП мембранных с заданными свойствами имеет первостепенное значение для развития альтернативной энергетики, поскольку они используются в качестве электролитов в топливных элементах, а также для разработки новых функциональных материалов, в т.ч. для создания сенсоров для определения кислорода, водорода, или контроля влажности. Установление физико-химических закономерностей изменения свойств ПФСП мембранных при модификации различными способами, а также разработка новых подходов к направленному получению ионообменных мембранных на основе ПФСП с заданным комплексом улучшенных свойств имеют высокое значение для фундаментальной химии и современного материаловедения. В этой связи **актуальность диссертационного исследования** Сафоновой Екатерины Юрьевны не вызывает сомнений.

**Научная новизна исследования** заключается в том, что впервые выполнено систематическое исследование влияния различных факторов, таких как механическая деформация, термическая обработка при различной влажности, ультразвуковое воздействие, внедрение широкого ряда допантов на основе неорганических оксидов, гетерополисоединений (ГПС), углеродных материалов на изменение сорбционных, транспортных и механических свойств ПФСП мембран. Предложены модели, объясняющие наблюдаемые эффекты изменения физико-химических характеристик мембран с точки зрения изменения их микроструктуры.

Выполненное исследование имеет **теоретическую значимость** для развития соответствующей отрасли науки, поскольку содержит фундаментальные данные о влиянии условий получения и модифицирования мембран на их микроструктуру и параметры ионной проводимости. Данная информация развивает научные основы создания материалов на основе полимерных ионообменных мембран с заданными свойствами.

**Практическая значимость** результатов работы заключается в разработке подходов к изменению ионной проводимости ПСФП мембран, а также обосновании способов получения гибридных ПСФП мембран, в том числе с градиентным распределением частиц допанта. На основе отработанных методик получены материалы на основе ПФСП мембран с повышенной химической стабильностью и протонной проводимостью, которые обеспечивают увеличение мощности мембрально-электродного блока топливного элемента в условиях его эксплуатации при низкой влажности.

#### **Соответствие тематики диссертационной работы паспорту специальности.**

Содержание диссертации Е.Ю. Сафоновой соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела (пункты 1, 6, 7, 8).

**Цель диссертационной работы** заключалась в разработке подходов к направленному получению ионообменных мембран на основе ПФСП с заданным комплексом функциональных свойств посредством установления закономерностей влияния модификации на их сорбционные и транспортные свойства.

Основными задачами, решенными для достижения заявленной цели, были следующие:

- Исследование влияния способа модификации, природы и концентрации вводимого допанта при получении гибридных мембран на основе ПФСП на влагосодержание и транспортные свойства; анализ и интерпретация результатов с использованием модели ограниченной эластичности стенок пор
- Исследование влияния природы диспергирующей жидкости и ультразвуковой обработки на механические, сорбционные и транспортные свойства ПФСП

мембран при их получении методом отливки

- Оценка возможностей практического применения разработанных материалов.

Исследование, представленное в диссертации, представляет научно-квалификационную работу, направленную на последовательное решение вышеперечисленных научных задач.

### **Оценка содержания диссертации, ее завершенности**

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания объектов и методов исследования (глава 2), изложения основных результатов проведенных исследований (главы 3-5), выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы, приложений. Основные результаты проведенных исследований включают в себя оценку состава и предыстории ПФСП мембран на их свойства (глава 3), описание гибридных материалов на основе ПФСП мембран и допантов различной природы (глава 4), изучение возможности практического применения материалов на основе ПФСП с оптимизированными свойствами (глава 5). Основная часть работы содержит 50 таблиц и 81 рисунок. Список литературы включает 303 наименования.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведена оценка достоверности результатов и личного вклада соискателя, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы и об основных публикациях автора по теме диссертации.

**В главе 1** приведен обзор литературных данных: представлены общие сведения о строении, составе, свойствах ионообменных мембран на основе ПФСП, приведены возможные маршруты их модификации, перечислены области применения.

**Глава 2** содержит описание материалов, использованных при проведении исследования, методик изготовления гибридных мембран методами отливки и *in situ*, методов физико-химической характеризации и исследования свойств полученных материалов.

**В главе 3** приведены результаты исследования влияния состава и предварительных механической, термической, гидротермальной обработок на свойства ПФСП мембран, а также влияния природы диспергирующей жидкости и ультразвукового воздействия при получении мембран методом отливки.

**Глава 4** посвящена разработке гибридных материалов с различными допантами, в

числе которых использовались гидратированные оксиды Si, Ti, Zr, Ce, ГПС на основе вольфрамовой гетерополикислоты и её солей, углеродные нанотрубки (УНТ). Важно отметить, что для ряда допантов ( $\text{SiO}_2$ , УНТ) проведена функционализация их поверхности для достижения, например, гидрофильных/гидрофобных свойств.

**В главе 5** устанавливается возможность практического применения материалов на основе ПФСП в составе топливных элементов и электрохимических сенсоров.

**Выводы**, приведенные далее в тексте диссертации, соответствуют основным экспериментальным результатам работы и полностью обоснованы.

Таким образом, диссертация содержит подробный литературный обзор по обозначенной актуальной теме исследования, обоснованную цель, перечень необходимых для ее достижения задач, включает подробное описание последовательностей синтеза и методик исследования, достаточное количество экспериментальных результатов для выполнения их анализа и представления научно обоснованных выводов.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением совокупности современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования.

Апробация работы осуществлена на более чем 25 Всероссийских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 68 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН, и 4 патента. Исследования проводились при поддержке грантов РФФИ, РНФ, ФЦП и в соответствии с планом НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.**

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях, занимающихся разработкой новых функциональных полимерных и гибридных материалов, в том числе перспективных для использования в составе топливных элементов и электрохимических сенсоров.

Полученные в работе данные несомненно будут интересны для исследовательских групп и лабораторий Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Института химии и химической технологии СО РАН, Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И.

Ульянова (Ленина), Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербургского государственного университета, Московского государственного университета, Воронежского государственного университета и ряда других высших учебных заведений РФ. Полученные результаты представляют интерес при разработке учебных курсов по разделам химии твёрдого тела, физической химии, химии полимеров и современного материаловедения.

### **Вопросы и замечания к диссертационной работе**

При рассмотрении диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. Предложенная модель увеличения протонной проводимости основана в первую очередь на физическом влиянии частиц модификатора на пористую структуру мембранны. Несомненно, работа сильно бы выиграла, если бы для объяснения наблюдаемых эффектов были бы использованы методы компьютерного моделирования движения протонов, а также рассчитаны изменение электронной структуры и заряда поверхности при внедрении частиц в изучаемую полимерную матрицу.

2. Автор использовала для модификации ряда оксидов различной природы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ), при этом содержание и размер наночастиц модификаторов был различен. В таком случае сложно однозначно разделить влияние химической природы оксида, его концентрации в продукте и размерного фактора. Было бы целесообразно для развития представлений об ограниченной эластичности стенок пор мембран провести исследование ряда материалов, содержащих частицы одного состава, но различной морфологии и/или размера.

3. Остался неосвещенным вопрос о воспроизводимости состава мембран, модифицированных неорганическими соединениями. Так, в полученных ГПС – кислых солях Rb и Cs, как можно судить по таблице 35 на С. 182, содержание щелочного металла составляет от 1,5 до 3,3 атомов на один гетероатом, Р или Si. От чего зависит данное соотношение, и как оно влияет на конечные свойства мембран? В другом случае, при модификации мембран *in situ* оксидом титана использовались последовательные обработки растворами  $\text{TiCl}_4$  и аммиака. В этих условиях возможно образование устойчивых оксихлоридов титана (IV). Контролировалось ли содержание Cl в полученных мембранах?

4. Стоило бы уделить внимание оценке возможности масштабирования развиваемых методик получения и модификации мембран для применения в технологическом процессе.

5. Можно отметить ряд замечаний по оформлению диссертации:

- В формуле ГПС  $M_xH_{y-x}A_{12}O_{40}$  на С. 7 пропущен W (Mo).
- Зачастую нет ясности, идет ли речь о растворе или о дисперсии, например, на С. 7 «Установление влияния природы диспергирующей жидкости и ультразвуковой обработки растворов на ... свойства мембран ...».
- На рисунке 28 (С. 122) для ИК-спектра не указан способ регистрации (пропускание, отражение, поглощение ...), не приведено обозначение единиц по оси ординат (оптическая плотность D или пропускание T), не ясен смысл выражения «нормированные на колебания».
- В тексте работы встречаются сложные предложения, состоящие из 3-4 простых предложений; зачастую при этом сложно уловить основную мысль сентенции. Кроме того, в ряде подобных эпизодов содержатся пунктуационные ошибки.
- Часто автор использует субъективную оценку: «небольшое увеличение протонной проводимости» (С. 124), «пленки маленькой толщины» (С. 106), «небольшой размер частиц», который «способствует увеличению гибридного эффекта» (С. 129). Что такое «гибридный эффект» тоже не вполне ясно.

Указанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления о выполненной диссертационной работе. В данной работе представлен большой объём экспериментального материала. Диссертация и автореферат написаны грамотно, оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11 - 2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления». Автореферат диссертации в достаточной степени отражает общее содержание диссертационной работы.

## **Заключение**

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и выступления соискателя на научном семинаре ведущая организация считает, что диссертационная работа Сафоновой Е.Ю. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на соответствующем экспериментальном и теоретическом уровне. В ней содержатся научно обоснованные результаты систематического исследования проблемы получения материалов на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с заданными функциональными свойствами.

По актуальности, новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований диссертационная работа Сафоновой Екатерины Юрьевны «Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств» соответствует критериям, указанным в пунктах 9-

14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изм. от 21.04.2016, 26.05.2020, ред. от 11.09.2021) и пунктах 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 (ИОНХ РАН)» от 11.05.2022, а ее автор Сафонова Екатерина Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры Химии твердого тела СПбГУ, протокол № 43/6/12-02-3 от 20 февраля 2023 г.

Отзыв составили:

д.х.н., спеальность 02.00.01. – Неорганическая химия,  
профессор,  
профессор с возложением обязанностей заведующего  
Кафедрой химии твердого тела Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»  
Мурин Игорь Васильевич  
i.murin@spbu.ru

д.х.н., спеальность 1.4.15. Химия твердого тела,  
старший научный сотрудник Кафедры химии твердого тела  
Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»  
Гулина Лариса Борисовна  
l.gulina@spbu.ru



#### **Сведения о ведущей организации:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», СПбГУ  
Адрес: 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7-9,  
тел.: +7(812)36-36-636  
E-mail: spbu@spbu.ru

**Сведения о ведущей организации**

по докторской диссертации Сафоновой Е.Ю. «Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств»  
по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки)

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербургский университет или СПбГУ
Ведомственная принадлежность	Правительство Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7/9
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	<a href="http://www.spbu.ru">www.spbu.ru</a>
Телефон	+7 (812) 328-97-01
Адрес электронной почты	<a href="mailto:spbu@spbu.ru">spbu@spbu.ru</a>
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<p>1. Postnov, V. N.; Rodinkov, O. V.; Kildiyarova, L. I.; Krokhina, O. A.; Yuriev, G. O.; Murin, I. V Composite Sorbents Based on Silica and Multilayer Carbon Nanotubes. // Russian Journal of General Chemistry, 2022, Том 92, № 2, С. 281-285. DOI: 10.1134/s1070363222020207</p> <p>2. Petrov, A.V.; Ivanov-Schitz, A.K.; Murin, I.V. Enhanced oxygen mobility in undoped ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> heterostructure // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 2022, 2200494. DOI: 10.1002/pssa.202200494</p> <p>3. Abdelhalim, A.O.E.; Semenov, K.N.; Nerukh, D.A.; Murin, I.V.; Maistrenko, D.N.; Molchanov, O.E.; Sharoyko, V.V. Functionalisation of graphene as a tool for developing nanomaterials with predefined properties // Journal of Molecular Liquids, 2022, Vol. 348, No 118368. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118368</p> <p>4. Abdelhalim, A.O.E.; Ageev, S.V.; Petrov, A.V.; Meshcheriakov, A.A.; Luttshev, M.D.; Vasina, L.V.; Nashchekina, I.A.; Murin, I.V.; Molchanov, O.E.; Maistrenko, D.N.; Potanin, A.A.; Semenov, K.N.; Sharoyko, V.V. Graphene oxide conjugated with doxorubicin: Synthesis, bioactivity, and biosafety // Journal of Molecular Liquids, 2022, Vol. 359, No 119156, DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119156</p> <p>5. Готлиб, И.Ю.; Иванов-Шиц, А.К.; Мурин, И.В. Компьютерное моделирование сложной границы твердооксидного топливного элемента: трехслойная гетеросистема Zr0.8Sc0.2O1.9 Ce0.9Gd0.1O1.95 Pr2CuO4 // Кристаллография. 2022, Т. 67, № 6, стр. 949-955.</p>

6. Petrov, A.V.; Salamatov, M.S.; Ivanov-Schitz, A.K.; Murin, I.V. Effect of shape Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub> clusters on fluoride diffusion in nanocomposites: computational evidence // Ionics, 2021, Vol. 27, No 3, P. 1255-1260. DOI: 10.1007/s11581-020-03710-6
7. Sharoyko, V. V., Iurev, G. O., Postnov, V. N., Meshcheriakov, A. A., Ageev, S. V., Ivanova, D. A., Petrov, A. V., Luttsev, M. D., Nashchekin, A. V., Iamalova, N. R., Vasina, L. V., Solovtsova, I. L., Murin, I. V. & Semenov, K. N., Biocompatibility of a nanocomposite based on Aerosil 380 and carboxylated fullerene C<sub>60</sub>[C(COOH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> // Journal of Biotechnology, 2021, Vol. 331, P. 83-98. DOI: 10.1016/j.biote.2021.03.007
8. Pentin, M.A.; Kalinina, L.A.; Kosheleva, E.V.; Ushakova, Y.N.; Murin, I.V., Research of Composite Materials BaSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-ZrS<sub>2</sub>, CaY<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-ZrS<sub>2</sub> // Russian Journal of Electrochemistry, 2021, Vol. 57, N 8, P. 840-851. DOI: 10.1134/s1023193521070107
9. Sharoyko, V. V., Ageev, S. V., Podolsky, N. E., Petrov, A. V., Litasova, E. V., Vlasov, T. D., Vasina, L. V., Murin, I. V., Piotrovskiy, L. B. & Semenov, K. N., Biologically active water-soluble fullerene adducts: Das Glasperlenspiel (by H. Hesse)? // Journal of Molecular Liquids, 2021, Vol. 323, No 114990. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114990
10. Korolev, D.; Postnov, V.; Aleksandrov, I.; Murin, I., The Combination of SolidState Chemistry and Medicinal Chemistry as the Basis for the Synthesis of Theranostics Platforms // Biomolecules, 2021, Vol. 11, N 10, P. 1544-1565. DOI: 10.3390/biom11101544
11. Shablinskii, A.P.; Melnikova, N.A.; Vergasova, L.P., Murin, I.V.; Filatov, S.K.; Moskaleva, S.V.; Bubnova, R.S. Thermal expansion, shear deformations and electrical conductivity of alluaudite-group minerals (badalovite and calciojohillerite) // Physics and Chemistry of Minerals, 2021, Vol. 48, N 14, 11 p. DOI: 10.1007/s00269-021-01135-9
12. Semenov, K. N., Ivanova, D. A., Ageev, S. V., Petrov, A. V., Podolsky, N. E., Volochayeva, E. M., Fedorova, E. M., Meshcheriakov, A. A., Zakharov, E. E., Murin, I. V. & Sharoyko, V. V. Evaluation of the C<sub>60</sub> biodistribution in mice in a micellar ExtraOx form and in an oil solution // Scientific Reports, Vol. 11, 1, 8362. DOI: 10.1038/s41598-021-87014-3
13. Lobanova, M. S., Postnov, V. N., Mel'nikova, N. A., Novikov, A. G. & Murin, I. V., Aquivion-Based Composite Membranes with Nanosized Additives // Moscow University Chemistry Bulletin. Vol. 75, 2, P. 121-124. DOI: 10.3103/S0027131420020066
14. Gulina, L.B.; Privalov, A.F.; Weigler, M.; Murin, I.V.; Tolstoy, V.; Vogel, M. Anomalously High Fluorine Mobility in Tysonite-Like LaF<sub>3</sub>:ScF<sub>3</sub> Nanocrystals: NMR Diffusion Data // Applied Magnetic Resonance, 2020, Vol. 51, N 12, P. 1691-1699. DOI: 10.1007/s00723-020-01247-5.

- |  |   |
|--|---|
|  | 15. Gaponenko, I. N., Ageev, S. V., Iurev, G. O., Shemchuk, O. S., Meshcheriakov, A. A., Petrov, A. V., Solovtsova, I. L., Vasina, L. V., Tennikova, T. B., Murin, I. V., Semenov, K. N. & Sharoyko, V. V. Bio logical evaluation and molecular dynamics simulation of water-soluble fullerene derivative C <sub>60</sub> [C(COOH) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> // Toxicology in Vitro, Vol. 62, No 104683. DOI: 10.1016/j.tiv.2019.104683 |
|--|---|

Верно

Проректор по стратегическому развитию  
и партнерству

А.С. Ярмощ

