

## «УТВЕРЖДАЮ»

заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института общей и  
неорганической химии им Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

чл.-корр. РАН, д.х.н. К.Ю. Жижин



«6» декабря 2022 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

Диссертация на соискание степени доктора химических наук «Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств» выполнена в лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН.

Сафонова Екатерина Юрьевна работает в лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН с 2005 года. В 2009 году поступила в очную аспирантуру ИОНХ РАН. В 2011 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Протонпроводящие гибридные материалы на основе перфторированной сульфокатионитной мембранны МФ-4СК и наночастиц  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ » по специальности 02.00.04 «Физическая химия». По окончании аспирантуры в 2011 году была принята в ИОНХ РАН на должность научного сотрудника, в 2013 году переведена на должность

старшего научного сотрудника, в должности которого работает в настоящее время.

Научный консультант Ярославцев Андрей Борисович - академик РАН, доктор химических наук заведующий лабораторией ионики функциональных материалов ИОНХ РАН (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук)

Диссертационная работа Сафоновой Е.Ю. имеет фундаментальную и практическую значимость. Работа посвящена разработке подходов к направленному получению ионообменных мембран на основе перфторированных сульфосодержащих полимеров с заданным комплексом улучшенных свойств посредством установления закономерностей влияния модификации (физико-химической обработки и создания гибридных (композиционных) материалов) на сорбционные и транспортные свойства материалов. Изучено влияние обработки мембран Nafion и МФ-4СК путем механической деформации, термической обработки при различной влажности, а также в гидротермальных условиях в воде на количество сорбированной воды, ионную проводимость и диффузионную проницаемость. Показана возможность улучшения микроструктуры и проводимости мембран, полученных из раствора полимера, за счет предварительной ультразвуковой обработки. Выявлено влияние концентрации вводимых допантов, их природы и способа внедрения на сорбционные и транспортные свойства гибридных мембран. Полученные материалы с оптимизированными свойствами (высокой проводимостью и селективностью переноса катионов) использованы в качестве электролитов для водородно-воздушных топливных элементов, а также в потенциометрических сенсорах для определения аминокислот и лекарственных препаратов.

Направленная модификация ионообменных мембран, в частности, перфторированных сульфосодержащих мембран, с целью придания им комплекса необходимых свойств позволяет улучшить характеристики коммерчески доступных материалов. При этом важным является не просто

поиск мембран с комплексом необходимых свойств, но и возможность прогнозирования их изменения при использовании различных физических, физико-химических или химических методов модификации. Для этого необходимо понимание взаимосвязи между составом, микроструктурой и свойствами материалов, что определяет актуальность представленной работы.

**Личное участие** заключается в постановке задач, разработке экспериментальных методик, получении материалов и проведении основных экспериментальных работ по изучению их свойств, обработке их результатов, анализе и обобщении материала. Результаты некоторых физических методов исследования получены в аналитических центрах различных организаций, их интерпретация выполнена соискателем лично. В работе представлены результаты, полученные лично соискателем или в соавторстве. Статьи и патенты написаны в соавторстве.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается комплексом современных инструментальных методов (ИК, ЯМР спектроскопия, потенциометрия, импедансная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, кондуктометрия, газовая хроматография, механическая деформация). Результаты работы опубликованы в рецензируемых изданиях и прошли широкую апробацию на научных конференциях.

#### **Новизна и практическая значимость исследования.**

В работе впервые получены следующие результаты:

На основе систематического исследования влияния модификации перфторсульфополимерных мембран различными способами показана возможность направленного изменения сорбционных и транспортных свойств материалов с целью их оптимизации. Предложено объяснение наблюдаемых эффектов с точки зрения изменения микроструктуры мембран при модификации.

Выявлено влияние механической деформации и термической обработки при различной влажности и в контакте с водой при высокой температуре на изменение сорбционных, транспортных и механических свойств перфторсульфополимерных мембран. Показана возможность

повышения селективности переноса катионов и протонной проводимости за счет такой модификации. Раастяжение перфторсульфополимерных мембран приводит к появлению анизотропии проводимости из-за перестройки системы пор и каналов.

Описано изменение свойств мембран, полученных методом отливки, в результате ультразвуковой обработки растворов перфторсульфополимеров. Установлено влияние природы растворителя и присутствия донанта на состав и превращения полимера в ходе ультразвуковой обработки, которые определяют механические и транспортные свойства формируемых материалов. Впервые показана возможность улучшения свойств перфторсульфополимерных мембран путем ультразвуковой обработки их растворов.

На основании исследования взаимосвязи между способом внедрения донантов, их количеством, природой, морфологией и свойствами гибридных перфторсульфополимерных материалов показано, что увеличение размера пор и каналов при внедрении небольшого количества неорганической фазы способствует ускорению переноса катионов, а скорость неселективного транспорта определяется распределением ионов в порах, которое можно контролировать путем изменения свойств поверхности донантов. Установлено влияние изменения гидрофобности и протоноакцепторной способности донантов в гибридных перфторсульфополимерных мембранных на их транспортные свойства. В ряде случаев достигнуто увеличение ионной проводимости при снижении влагосодержания и рост селективности.

Достигнуто увеличение мощности мембранны-электродных блоков на основе гибридных перфторсульфополимерных мембран, содержащих кислые соли гетерополикислот, в том числе без дополнительного увлажнения за счет увеличения протонной проводимости и снижения сопротивления реакции электровосстановления кислорода в режиме работы топливного элемента.

Показана возможность направленного увеличения чувствительности сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана, к определяемым ионам и ее снижения к мешающим ионам в

многокомпонентных растворах аминокислот и лекарственных препаратов путем выбора подхода к модификации перфторсульфополимерных мембран. Установлено, что высокая чувствительность к конкретному аналиту достигается при создании оптимального объема внутрипорового пространства для его сорбции и эффективного взаимодействия с ионообменными и гидрофобными центрами мембранны.

**Ценность научных работ** соискателя состоит в разработке научных основ создания материалов на основе полимерных ионообменных мембран с заданными свойствами (влагосодержанием, ионной проводимостью, селективностью и скоростью переноса) за счет модификации коммерчески доступных полимеров на примере перфторсульфополимеров путем варьирования условий получения и обработки материалов, а также внедрения допантов. Выявлены взаимосвязи между изменением внутрипорового пространства перфторсульфополимеров мембран при модификации и их свойствами. С помощью модификации достигнуто увеличение ионной проводимости, в том числе при низкой влажности, наряду со снижением скорости неселективного переноса.

Показана возможность изменения свойств перфторсульфополимерных мембраны путем их механической деформации и термической обработки, ультразвукового воздействия на раствор полимера и внедрения допантов.

Предложены гибридные материалы на основе перфторсульфополимерных мембран, которые обеспечивают увеличение мощности мембрально-электродных блоков в том числе при низкой влажности, и увеличение чувствительности потенциометрических сенсоров к определяемым ионам на основе предложенных мембран.

Диссертационная работа Сафоновой Екатерины Юрьевны соответствует паспорту научной специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела (отрасль науки – химические), в пунктах:

1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов;
2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов;

6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах;
7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов;
8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Основные результаты изложены в 68 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень научных изданий 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, и 4 патентах. Результаты работы представлены в виде докладов и обсуждены на всероссийских и международных конференциях.

#### Список публикаций

##### Статьи

1. Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., **Сафонова Е.Ю.** Ионная проводимость гибридных мембран // Мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 3-10.
2. **Сафонова Е.Ю.**, Ярославцев А.Б. Синтез композиционных мембран МФ-4СК с анизотропным распределением оксида циркония и асимметрия ионного транспорта в них // Мембранные технологии. 2011. Т. 1. №1. С. 76-80.
3. **Сафонова Е.Ю.**, Лысова А.А., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. О механизме увеличения ионной проводимости в гибридных мембранах // Известия РАН. 2011. № 1. С. 21-28.
4. **Сафонова Е.Ю.**, Стенина И.А., Павлов А.А., Волков В.И., Юрков Г.Ю., Ярославцев А.Б. О механизме ионного переноса в гибридных мембранах МФ-4СК, модифицированных оксидом кремния и фосфорно-вольфрамовой гетерополикислотой // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 187-191.
5. **Сафонова Е.Ю.**, Волков В.И., Павлов А.А., Черняк А.В., Волков Е.В., Ярославцев А.Б. Особенности гидратации ионов  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$  в перфторированных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 192-198.

6. Safronova E.Yu., Volkov V.I., Yaroslavtsev A.B. Ion mobility and conductivity of hybrid ion-exchange membranes incorporating inorganic nanoparticles // Solid state ionics. 2011. V. 128. P. 129-131.
7. Кузнецова Е.В., Сафронова Е.Ю., Иванов В.К., Юрков Г.Ю., Ярославцев А.Б., Кузнецова, Е.В. Синтез и исследование транспортных свойств гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК, модифицированных оксидом церия // Мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 4. С. 276-281.
8. Yaroslavtsev A.B., Safronova E.Yu., Lysova A.A., Novikova S.A., Stenina I.A., Volkov V.I. Ion conductivity of hybrid ion exchange membranes incorporating nanoparticles // Desalination water treatment. 2011. V. 35. № 1-3. P. 202-208.
9. Перепелкина А.И., Сафронова Е.Ю., Шалимов А.С., Ярославцев А.Б. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК, модифицированных карбидом кремния и углеродными нанотрубками // Мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 1. С. 27-32.
10. Bobreshova O.V., Parshina A.V., Polumestnaya K.A., Safronova E.Yu., Yankina K.Yu., Yaroslavtsev A.B. Perfluorinated sulfocation-exchange membranes modified with zirconia for sensors sensible for organic anions in multiionic aqueous solutions // Mendeleev communications. 2012. V. 22. P. 83-84.
11. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Полуместная К.А., Сафронова Е.Ю., Янкина К.Ю., Ярославцев А.Б. Сенсоры на основе перфторированных сульфокислотных мембран, модифицированных оксидом циркония (IV), чувствительные к органическим анионам в мультиационных водных растворах // Мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 2. С. 67-73.
12. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. Nafion-type membranes doped with silica nanoparticles with modified surface // Solid state ionics. 2012. V. 221. P. 6-10.
13. Gerasimova E.V., Safronova E.Yu., Volodin A.A., Ukshe A.E., Dobrovolsky Yu.A., Yaroslavtsev A.B. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells // Catalysis today. 2012. V. 193. P. 81-86.
14. Mikheev A.G., Safronova E.Yu., Yurkov G.Yu., Yaroslavtsev A.B. Hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated sulfo cation-exchange membranes and silica with proton acceptor properties // Mendeleev communications. 2013. V. 23. P. 66-68.
15. Кузнецова Е.В., Сафронова Е.Ю., Иванов В.К., Юрков Г.Ю., Михеев А.Е., Голубенко Д.В., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированной ионообменной мембраны МФ-4СК и наноразмерного оксида церия // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №7-8. С. 31-35.

16. Сафонова Е.Ю., Прихно И.А., Пурсели Ж., Ярославцев А.Б. Асимметрия ионного транспорта в гибридных мембранах МФ-4СК с градиентным распределением гидратированного оксида циркония // Мембранные технологии. 2013. Т. 3. № 4. С. 308-313.
17. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. Relationship between properties of hybrid ion-exchange membranes and dopant nature // Solid state ionics. 2013. V. 251. P. 23-27.
18. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Янкина К.Ю., Сафонова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Гибридные перфторированные сульфосодержащие мембранны с наночастицами оксида циркония (IV) - электродноактивный материал потенциометрических сенсоров // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 11-12. С. 58-64.
19. Филиппов А.Н., Сафонова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Теоретическое и экспериментальное исследование взаимной диффузии мембранны МФ-4СК // Мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 2. С. 101-106.
20. Прихно И.А., Сафонова Е.Ю., Ярославцев А.Б., Ву В. Синтез и исследование гибридных материалов на основе мембран Nafion, гидратированного оксида кремния, фосфорно-вольфрамовой гетерополикислоты и ее кислых солей // Мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 2. С. 107-113.
21. Filippov A.N., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid MF-4SC membranes with silica nanoparticles // Journal of membrane science. 2014. V. 471. P. 110-117.
22. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Янкина К.Ю., Денисова Т.С., Сафонова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Совместное потенциометрическое определение катионов и анионов в мультиационных растворах с использованием ПД-сенсоров на основе мембранны МФ-4СК и Nafion, наномодифицированных оксидами циркония и кремния // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 9-10. С. 5-10.
23. Safronova E., Golubenko D., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Mechanical properties and influence of straining on ion conductivity of perfluorosulfonic acid Nafion-type membranes depending on water uptake // Journal of membrane science. 2015. V. 473. P. 218-225.
24. Safronova E.Yu., Bobreshova O.V., Garcia-Vasques W., Yaroslavtsev A.B. Relationships between water uptake, conductivity and mechanical properties of hybrid MF-4SC membranes doped by silica nanoparticles // Mendeleev Communications. 2015. V. 25. № 1. P. 54-55.
25. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Сафонова Е.Ю., Титова Т.С., Ярославцев А.Б. Потенциометрическое определение анионов глицина, аланина, лейцина и катионов калия в щелочных растворах с использованием мембранны Nafion и МФ-4СК, модифицированных ZrO<sub>2</sub> // Мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 2. С. 125-130.

26. Бобрешова О.В., Паршина А.В., **Сафонова Е.Ю.**, Янкина К.Ю., Ярославцев А.Б. ПД-сенсоры на основе модифицированных  $ZrO_2$  перфторированных мембран для определения новокаина и лидокаина в полиионных растворах // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 5. С. 543-549.
27. **Safronova E.**, Prikhno I., Yurkov G., Yaroslavtsev A. Nanocomposite membrane materials based on nafion and cesium acid salt of phosphotungstic heteropolyacid // Chemical Engineering Transactions. 2015. V. 43. P. 679-684.
28. **Сафонова Е.Ю.**, Осипов А.К., Баранчиков А.Е., Ярославцев А.Б. Протонная проводимость кислых солей гетерополикислот состава  $M_xH_{3-x}PX_{12}O_{40}$ ,  $M_xH_{4-x}SiX_{12}O_{40}$  ( $M=Rb$ ,  $Cs$ ,  $X=W$ ,  $Mo$ ) // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1157-1162.
29. Паршина А.В., Денисова Т.С., **Сафонова Е.Ю.**, Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Влияние протоноакцепторной способности допантов на характеристики ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных мембран в смешанных водных растворах лидокаина и новокаина // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 9-10. С. 62-68.
30. Паршина А.В., Лысова А.А., Рыжкова Е.А., Сафонов Д.В., **Сафонова Е.Ю.**, Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Характеристики ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных мембран в водных растворах неорганических электролитов и лизина // Мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 304-309.
31. **Сафонова Е.Ю.**, Сафонов Д.В., Лысова А.А., Бобрешова О.В., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Синтез и исследование гибридных материалов на основе мембранны Nafion и гидратированного диоксида титана // Мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 310-314.
32. **Сафонова Е.Ю.**, Ярославцев А.Б. Перспективы практического использования гибридных мембран // Мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 1. С. 3-16.
33. Паршина А.В., Титова Т.С., **Сафонова Е.Ю.**, Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Определение глицина, аланина и лейцина при различных pH раствора с помощью ПД-сенсоров на основе гибридных мембран // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71. № 3. С. 272-281.
34. Стенина И.А., **Сафонова Е.Ю.**, Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки // Теплоэнергетика. 2016. № 6. С. 4-18.
35. Паршина А.В., Сафонова Е.Ю., Титова Т.С., Бобрешова О.В., Прихно И.А., Ярославцев А.Б. ПД-сенсоры на основе мембранны МФ-4СК и оксида кремния с гидрофобной поверхностью для определения катионов фенилаланина, валина и метионина // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. №6. С. 1035-1044.

36. Prikhnko I.A., **Safronova E.Yu.**, Yaroslavtsev A.B. Hybrid materials based on perfluorosulfonic acid membrane and functionalized carbon nanotubes: Synthesis, investigation and transport properties // International journal of hydrogen energy. 2016. V. 41. P. 15585-15592.
37. Porozhnyy M., Huguet P., Cretin M., **Safronova E.**, Nikonenko V. Mathematical modeling of transport properties of proton-exchange membranes containing immobilized nanoparticles // International journal of hydrogen energy. 2016. V. 41. P. 15605-15614.
38. Осипов А.К., **Сафронова Е.Ю.**, Ярославцев А.Б. Гибридные материалы на основе мембранны Nafion и кислых солей гетерополикислот  $M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ,  $M_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$  ( $M=Rb$ ,  $Cs$ ) // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 6. № 4. С. 359-365.
39. Gerasimova E., **Safronova E.**, Ukshe A., Dobrovolsky Yu., Yaroslavtsev A. Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion® membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells // Chemical engineering journal. 2016. V. 305. P. 121-128.
40. **Сафронова Е.Ю.**, Паршина А.В., Рыжкова Е.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Влияние модификации мембран МФ-4СК кислыми солями гетерополикислот на их свойства в калиевой форме и характеристики ПД-сенсоров на их основе // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 12. С. 1573-1578.
41. Parshina A.V., **Safronova E.Yu.**, Ryzhkova E.A., Chertov S.S., Safronov D.V., Bobreshova O.V., Yaroslavtsev A.B. Effect of the treatment of MF-4SC membranes on the cross sensitivity of Donnan potential sensors to cations in the aqueous solutions of organic ampholytes // Mendeleev communications. 2016. V 26. P.505-507.
42. **Safronova E.**, Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Sensitivity of potentiometric sensors based on Nafion®-type membranes and effect of the membranes mechanical, thermal, and hydrothermal treatments on their properties // Sensors and actuators B. 2017. V. 240. P. 1016-1023.
43. **Сафронова Е.Ю.**, Стенина И.А., Ярославцев А.Б. О возможности изменения транспортных свойств ионообменных мембран посредством обработки // Мембранные технологии. 2017. Т. 7. №2. С. 77-85.
44. **Сафронова Е.Ю.**, Паршина А.В., Янкина К.Ю., Рыжкова Е.А., Лысова А.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и гидратированных оксидов кремния и циркония с функционализированной поверхностью, содержащей сульфогруппы: транспортные свойства и характеристики ПД-сенсоров в растворах аминокислот при различных pH // Мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 110-116.
45. Осипов А.К., Волков А.О., **Сафронова Е.Ю.**, Ярославцев А.Б. Асимметрия ионного переноса в мембранах Nafion с градиентным

- распределением кислых солей гетерополикислот // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 737-742.
46. Прихно И.А., **Сафонова Е.Ю.**, Ильин А.Б., Ярославцев А.Б. Гибридные мембранны МФ-4СК, допированные углеродными нанотрубками с протоноакцепторными группами на поверхности // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 5-6. С. 236-242.
47. Паршина А.В., **Сафонова Е.Ю.**, Титова Т.С., Сафонов Д.В., Лысова А.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Потенциометрические перекрестно чувствительные ПД-сенсоры на основе мембран МФ-4СК, подвергшихся обработке при различной влажности для совместного определения катионов и анионов в растворах аминокислот при  $\text{pH} > 7$  // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 11. С. 1464-1470.
48. Прихно И.А., **Сафонова Е.Ю.**, Ильин А.Б. Гибридные мембранны на основе порошка Nafion неорганических дипантов, полученные путем горячего прессования // Мембранные и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 6. С. 408-413.
49. **Сафонова Е.Ю.**, Паршина А.В., Рыжкова Е.А., Сафонов Д.В., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. ПД-сенсоры для определения аминокислот с несколькими азотсодержащими группами на основе мембран Nafion с оксидом циркония, обработанных в различных условиях // Мембранные и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 6. С. 432-440.
50. Паршина А.В., Денисова Т.С., **Сафонова Е.Ю.**, Караванова Ю.А., Сафонов Д.В., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Определение серосодержащих анионов в щелочных растворах с помощью массивов ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных мембранны с дипантами с протонодонорными свойствами // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 12. С. 1104-1112.
51. **Сафонова Е.Ю.**, Осипов А.К., Ярославцев А.Б. Перфторированные протонпроводящие сульфосодержащие мембранны с короткой боковой цепью Aquivion: транспортные и механический свойства // Мембранные и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 1. С. 34-41.
52. **Safronova E.**, Parshina A., Kolganova T., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Potentiometric sensors arrays based on perfluorinated membranes and silica nanoparticles with surface modified by proton-acceptor groups, for the determination of aspartic and glutamic amino acids anions and potassium cations // Journal of electro analytical chemistry. 2018. V. 816. P. 21-29.
53. Паршина А.В., Титова Т.С., Евдокимова Д.Д., Бобрешова О.В., **Сафонова Е.Ю.**, Прихно И.А., Ярославцев А.Б. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и углеродных нанотрубок: транспортные свойства и характеристики ПД-сенсоров в растворах гидрофобных аминокислот // Мембранные и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 4. С. 256-265.

54. Parshina A., Kolganova T., Safronova E., Osipov A., Lapshina E., Yel'nikova A., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. Perfluorosulfonic acid membranes thermally treated and modified by dopants with proton-acceptor properties for asparagine and potassium ions determination in pharmaceuticals // Membranes (Basel). 2019. V. 9. Art. N 142 (16 p.).
55. Safronova E.Yu., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. The transformation and degradation of Nafion® solutions under ultrasonic treatment. The effect on transport and mechanical properties of the resultant membranes // Polymers degradation and stability. 2020. V. 178. Art. N 109229 (9 p.).
56. Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Зевельди Х.Е., Рыжих Е.И., Прихно И.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Потенциометрические сенсоры на основе мембран МФ-4СК и углеродных нанотрубок для определения никотиновой кислоты в водных растворах и фармацевтических препаратах // Мембранные технологии. 2020. Т. 10. №4. С. 263-272.
57. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Юрова П.А., Ярославцев А.Б. Зависимость транспортных свойств перфторированных сульфокатионитных мембран от ионообменной емкости // Мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 4. С. 273-280.
58. Safronova E.Yu., Parshina A., Kolganova T., Yel'nikova A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Potentiometric multisensory system based on perfluorosulfonic acid membranes and carbon nanotubes for sulfacetamide determination in pharmaceuticals // Journal of electroanalytical chemistry. 2020. V. 873 Art. N 114435 (9p).
59. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Влияние ультразвуковой обработки растворов полимера Nafion® на свойства мембран, получаемых методом отливки // Мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 1. С. 10-17.
60. Porozhnyy M.V., Shkirskaya S.A., Butylskii D.Yu., Dotsenko V.V., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B., Deabate S., Huguet P., Nikonenko V.V. Physicochemical and electrochemical characterization of Nafion-type membranes with embedded silica nanoparticles: Effect of functionalization // Electrochimica acta. 2021. V. 370. Art. N 137689 (13 p.)
61. Паршина А.В., Хабтемариам Г.З., Колганова Т.С., Сафронова Е.Ю., Бобрешова О.В. Потенциометрическая мультисенсорная система на основе мембран МФ-4СК и поверхностно модифицированных оксидов для анализа препаратов никотиновой кислоты // Мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 3. С. 175-184.
62. Safronova E.Yu., Yurova P.A., Ashrafi A.M., Chernyak A.V., Khoroshilov A.V., Yaroslavtsev A.B. The effect of ultrasonication of polymer solutions on the performance of hybrid perfluorinated sulfonic acid membranes with SiO<sub>2</sub> nanoparticles // Reactive and functional polymers. 2021. V. 165. Art. N 104959 (11 p.).
63. Сафронова Е.Ю., Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. О влиянии растворителя и предварительной ультразвуковой обработки на

свойства мембран Nafion®, полученных методом отливки // Мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 47-56.

64. Паршина А.В., **Сафонова Е.Ю.**, Колганова Т.С., Хабтемариам Г.З., Бobreшова О.В. Перфторсульфокатионообменные мембранные с функционализированными углеродными нанотрубками в потенциометрических сенсорах для анализа фармацевтических препаратов никотиновой кислоты // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. №2. С. 176-184.

65. Safronova E.Yu., Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B. Effect of ultrasonic treatment of Nafion® solution on the performance of fuel cells // Mendeleev communications. 2022. V. 32. P. 224-275.

66. Паршина А.В., **Сафонова Е.Ю.**, Колганова Т.С., Кулешова В.А., Бobreшова О.В. Мембранные МФ-4СК, модифицированные карбоксилированными углеродными нанотрубками, для потенциометрического определения аланина, валина и фенилаланина в щелочных растворах // Мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 245-253.

67. **Сафонова Е.Ю.**, Корчагин О.В., Богдановская В.А., Ярославцев А.Б. Химическая стабильность гибридных материалов на основе мембранные Nafion® и гидратированных оксидов // Мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 6. С. 470-479.

68. Parshina A., Yelnikova A., **Safronova E.Yu.**, Kolganova T., Kuleshova V., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. Multisensory systems based on perfluorosulfonic acid membranes modified with functionalized CNTs for determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in pharmaceuticals // Membranes (Basel). 2022. V. 12. Art. N 1091 (20 p).

#### Патенты

1. Пат. 134655 РФ. Потенциометрический перекрестно чувствительный к катионам и анионам ПД-сенсор на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран / Бobreшова О.В., Паршина А.В., **Сафонова Е.Ю.**, Янкина К.Ю., Титова Т.С., Ярославцев А.Б.; заявитель и патентообладатель Воронеж, гос. ун-т. - № 2013112405; заявл. 19.03.13; опубл. 16.04.13, Бюл. № 19. - 2 с.

2. Пат. 160133 РФ. Твердополимерный топливный элемент / Стенина И.А., Левченко А.В., **Сафонова Е.Ю.**, Ильин А.Б., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б.; заявитель и патентообладатель ИОНХ РАН - № 2015142871; заявл. 08.10.15; опубл. 10.03.16, Бюл. № 7. - 2 с.

3. Пат. 2615601 РФ. Способ определения удельной электропроводности ионпроводящих материалов / **Сафонова Е.Ю.**, Голубенко Д.В., Осипов А.К., Ярославцев А.Б.; заявитель и патентообладатель ИОНХ РАН - № 2016111150; заявл. 25.03.16; опубл. 05.04.17, Бюл. № 10. - 11 с.

4. Пат. 206250 РФ. Устройство для потенциометрического Определения никотиновой кислоты в фармацевтических препаратах / Паршина А.В., **Сафонова Е.Ю.**, Колганова Т.С., Хабтемариам Г.З., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б.; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т - № 2021105720; заявл. 04.03.20; опубл. 02.09.21, Бюл. № 25. - 16 с.

Таким образом, диссертационная работа Сафоновой Е.Ю. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная проблема современной химии твердого тела, а именно созданы композиционные мембранные ионообменные материалы на основе перфторсульфополимеров и нанодисперсных неорганических допантов (гидратированных оксидов, кислых солей гетерополисилкатов и углеродных нанотрубок), установлена взаимосвязь между составом и микроструктурой композитов и их физико-химическими свойствами и функциональными характеристиками.

Диссертационная работа Сафоновой Е.Ю. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, 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 (ИОНХ РАН) от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

Диссертация «Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств» соискателя Сафоновой Екатерины Юрьевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела.

Заключение принято на заседании секции «Физическая химия» Ученого совета ИОНХ РАН, от 5 декабря 2022 г. Присутствовало на заседании 13 членов секции, из них докторов наук – 11, кандидатов наук – 2. Результаты голосования «за» – 13 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел.

Протокол заседания секции «Физическая химия» Ученого совета ИОНХ  
РАН № 7 от 5 декабря 2022 г.

Заместитель председателя секции «Физическая химия» Ученого совета,  
заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института  
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии  
наук,

д.х.н.



К.С. Гавричев

Секретарь секции  
с.н.с., к.х.н



А.А. Лысова