

«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



(подпись)

«17»

2023 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 SiO_2 , 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. Растворение 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 мембранах 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 мембранны-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 докторационные 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 перфорированных 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 multionic 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 мембранных МФ-4СК с градиентным распределением гидратированного оксида циркония // Мембранные и 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 мембранные 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 мембранных МФ-4СК // Мембранные и 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 гетерополиикислоты и ее кислых солей // Мембранные и 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 мембранных 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 мембранных Nafion и МФ-4СК, модифицированных ZrO₂ // Мембранные и 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 ZrO₂ перфторированных мембран для определения новокаина и лидокаина в полационных 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}PX₁₂O₄₀, M_xH_{4-x}SiX₁₂O₄₀ (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 донаторов 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. Prikhno I.A., **Safranova 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. Porozhnnyy M., Huguet P., Cretin M., **Safranova 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., **Safranova 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., **Safranova 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. **Safranova 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 the 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 допантов, 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 допантами 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 SiO₂ 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., Бобрешова 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., Бобрешова 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 / Бобрешова 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 27 января 2023 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 № 9 от 27 января 2023 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