



Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**  
Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
**ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**  
Уральского отделения Российской академии наук  
(ИХТТ УрО РАН),  
Первомайская ул., 91, г. Екатеринбург, 620990  
тел. (343) 374-52-19, факс (343) 374-44-95  
e-mail: server@ihim.uran.ru

19.04.2022 № 16357-01-04-118

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Института химии  
твёрдого тела УрО РАН  
доктор химических наук  
/М.В. Кузнецов/  
«19» апреля 2022 г.



## ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук» на диссертационную работу **Юровой Полины Анатольевны** на тему «**Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)**», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твёрдого тела (химические науки)

### Актуальность темы диссертации

В последние годы значительное внимание уделяется ресурсосберегающим и экологически чистым технологиям получения энергии, а также способам водоподготовки и водоочистки. Среди таких технологий широкое распространения получили топливные элементы, преобразующие химическую энергию топлива в электроэнергию, и очистка, опреснение воды с помощью электролиза. Их реализация невозможна без использования ионообменных мембранных материалов, к которым предъявляется ряд требований: высокие селективность и скорость ионного транспорта, химическая стабильность и механическая прочность. В этой связи активно проводится разработка материалов, отвечающих таким требованиям, в том числе, с помощью усовершенствования (модификации) уже существующих промышленных мембран.

Одним из способов модификации является синтез модифицирующих агентов (допантов) внутри системы пор и каналов мембраны. Введение в матрицу мембраны как неорганических (оксидов металлов), так и органических (проводящих полимеров) допантов может приводить к улучшению транспортных свойств полученного материала, в том числе, при пониженной влажности. Кроме того, дополнительное увеличение кислотности поверхности неорганических оксидов путем введения кислотных групп может нивелировать некоторые негативные эффекты, возникающие при модификации материалов оксидами. Например, такая дополнительная обработка разрушает солевые мостики между допантом и функциональной группой мембраны, тем самым увеличивая ионную подвижность внутри материала. На этом основании весьма важным представляется исследование влияния на транспортные свойства различных промышленных мембран модификации с помощью неорганических оксидов, а также оксидов с дополнительно введенными на их поверхность кислотными группами. Кроме того, модификация мембран с помощью проводящих полимеров также может приводить к улучшению характеристик полученного материала.

Диссертационная работа Юровой П.А. посвящена весьма сложной и интересной тематике: получению и изучению транспортных свойств композиционных мембранных материалов на основе промышленных гетерогенных мембран (RALEX, «мембранной фольги») или гомогенных мембран (МФ-4СК, Nafion-117) и оксидов циркония и церия, поверхностно функционализированных сульфо- и фосфорнокислотными группами, а также поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT). Автор диссертационной работы ставит перед собой следующие задачи:

- Получить и исследовать оксиды циркония и оксиды церия с поверхностью, модифицированной сульфо- или фосфорнокислотными группами.

- Разработать методы синтеза композиционных материалов на основе гомогенных перфторированных мембран (МФ-4СК или Nafion-117) и/или гетерогенных мембран (RALEX или МФК) и оксидов циркония или церия, поверхностно модифицированных сульфо- или фосфорнокислотными группами;
- Разработать методы синтеза мембранных материалов на основе Nafion-117, модифицированных поли(3,4-этилендиокситиофеном);
- Изучить влияние модификации на процессы ионного переноса в композиционных мембранных материалах.

Диссертационная работа Юровой П.А. по структуре и содержанию полностью соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, трёх глав, выводов и списка цитируемой литературы (168 наименований). Работа изложена на 141 странице печатного текста, содержит 21 таблицу и 52 рисунка.

В первой главе приведены принципы классификации мембран, описано строение гомогенных и гетерогенных катионообменных мембран, рассмотрены сходства и отличия в их структуре и свойствах. Проведено сравнение транспортных свойств и ионообменной ёмкости известных промышленных мембран, а также описаны методы их исследования. Особое внимание уделено методам модификации мембран, основным типам допантов, используемым для модификации, и свойствам модифицированных ими мембран. Описаны области применения композиционных мембранных материалов, а также требования к материалам для их использования в этих областях.

Во второй главе описаны используемые в ходе работы способы модификации мембран, методы исследования их свойств, метод тестирования разработанных мембранных материалов в составе топливного элемента и в качестве ПД-сенсоров (ПД – Потенциал Доннана).

В третьей главе представлены основные результаты и их обсуждение. Автором описаны и объяснены изменения свойств полученных материалов в зависимости от того, каким образом были модифицированы мембраны, проведено сравнение влияния на содержание допанта и свойства гомогенных и гетерогенных мембран одинаковых способов модификации. В главе также описаны результаты тестирования некоторых полученных материалов в составе топливного элемента (ТЭ) и ПД-сенсоров.

Важность и актуальность работы Юровой П.А. подтверждается тем, что значительная часть работы выполнена в рамках проектов Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований, а также тем, что её результаты, представленные автором на всероссийских профильных конференциях, были высоко оценены научным сообществом. Кроме того, высокий уровень полученных результатов подтверждаются публикациями в высокорейтинговых научных изданиях, а также получением автором стипендии Правительства Российской Федерации в 2019-2020 и 2020-2021 академических годах.

**Достоверность и обоснованность** полученных в диссертационной работе Юровой П.А. результатов подтверждается методически обоснованным использованием комплекса современных физико-химических методов исследования (ИК- и УФ-Вид спектроскопия, вольт-амперометрия, потенциометрия, рентгенофазовый анализ, термический анализ, в т.ч. с масс-спектрометрией выделяющихся газов, кондуктометрия, импедансная спектроскопия, газовая хроматография), тщательной обработкой полученных экспериментальных результатов и непротиворечивостью известным физико-химическим моделям.

Все результаты представленной диссертационной работы обладают несомненной **научной новизной**. Разработан способ функционализации поверхности оксидов церия и циркония с помощью сульфо- и фосфорнокислотных групп, в том числе внутри мембраны методом *in situ* и

изучено влияния модификации на свойства полученных материалов. Показана эффективность мембранных материалов на основе на основе Nafion и оксида церия в мембранно-электродном блоке водород-воздушного топливного элемента. Впервые изучены процессы полимеризации PEDOT в матрице мембраны Nafion, показано влияние допанта на проводимость полученных мембранных материалов. Полученные образцы Nafion-117/PEDOT использованы в качестве ПД-сенсоров, которые не требуют корректировки pH и специальной подготовки проб к анализу. Показана эффективность полученных материалов в мембранно-электродном блоке водород-кислородного топливного элемента.

### **Ценность результатов для науки и техники**

Научная ценность полученных Юровой П.А. результатов заключается в исследовании влияния нового способа модификации допанта внутри мембраны на свойства полученных материалов. Кроме того, предложенный способ модификации в ряде случаев позволяет добиться значительного улучшения свойств полученных композитов, не сильно усложняя процесс их получения. Введение функционализированного оксида церия в мембрану Nafion-117 приводит к увеличению проводимости части образцов при 30% относительной влажности, а также снижению газопроницаемости на 10-20%. В составе мембранно-электродного блока топливного элемента полученные материалы демонстрируют увеличение максимальных мощностей и плотности тока до 1,5 раз. Мембраны RALEX, модифицированные оксидом циркония, показали повышение селективности к ионам кальция на 30%. Впервые изучены процессы полимеризации EDOT в матрице мембраны Nafion-117. Полученные материалы обладают повышенной проводимостью и пониженной газопроницаемостью по сравнению с исходной мембраной. Благодаря этому удалось добиться существенных улучшений характеристик мембранно-электродного блока ТЭ (увеличение максимальных мощностей ТЭ до 1,6 раз и плотности тока до 1,8 раз). ПД-сенсоры на основе

полученных материалов обладают высокой чувствительностью к местным анестетикам и сульфацетамиду, высоким временем жизни, низкой погрешностью (до 11%) и для своей работы не требуют корректировки pH и специальной подготовки проб к анализу (в отличие от известных потенциометрических и вольт-амперометрических сенсоров).

Основное содержание работы отражено в 10 статьях в научных изданиях, рецензируемых в базах данных WoS и Scopus, а также в 19 тезисах докладов научных конференций. В результате проведенного анализа текста диссертации, публикаций и автореферата Юровой П.А. можно заявить, что **поставленные цели и задачи выполнены**. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Вопросы и замечания по диссертационной работе Юровой П.А.:

1. В работе установлено, что наибольшие и сравнимые значения проводимости у образцов МФ-4СК-Zr\_1S и МФ-4СК-Zr\_1P объясняются высоким количеством носителей заряда, привнесённых за счёт поверхностной модификации оксида циркония (стр. 71). Вместе с тем, количество допанта в этих мембранных материалах различается более чем в десять раз. В этой связи, можно ли объяснить высокую проводимость этих образцов за счет более высокого влагосодержания, чем у других образцов мембран на основе МФ-4СК (табл. 8) и поверхностно модифицированного оксида циркония?
2. Нет ли противоречия между объяснением меньшей проводимости мембран серии CeIV, чем у мембран серии CeIII (рис. 30), за счет высокой концентрации оксида церия в приповерхностных слоях мембраны и равномерным распределением церия по толщине мембраны серии CeIV?
3. В разделе 3.1.1 (стр. 51, 52) приведены результаты анализа ИК спектров оксида церия, обработанного дигидрофосфатом и гидросульфатом натрия. Однако при отнесении наблюдаемых ИК-полос поглощения к

характеристическим колебаниям  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  анионов соответствующие библиографические ссылки не указаны.

4. На основании выполненного автором исследования хотелось бы знать его мнение по поводу преимуществ использования диоксида циркония в качестве модифицирующей добавки по сравнению с другими диоксидами IV группы (кремния, титана, олова).

Сделанные замечания не снижают оценку диссертационной работы Юровой П.А. По актуальности поставленных задач, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Юровой Полины Анатольевны на тему «Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)» соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «химия твёрдого тела» (отрасль наук – химические) по пунктам:

П1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; П2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; П3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов; П6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; П7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы в учебной и практической деятельности в ФБГУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН», ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», ФГБУН «Институт проблем химической физики РАН», ФГБУН «Институт химии

твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН», ФГБУН «Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН», ФГБУН «Институт физики твердого тела РАН», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина», а также в высших учебных заведениях по профильному направлению подготовки.

В заключение можно сказать, что рассмотренная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, полностью соответствует требованиям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении научных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.03.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении научных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)» от 18 января 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твёрдого тела» (химические науки).

Диссертация и автореферат Юровой П.А. «Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)» были рассмотрены; отзыв заслушан и одобрен на заседании научного семинара лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского (Протокол №2 от 15 апреля 2022 г.).

Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, зам. директора по научной работе ФГБУН Института химии твёрдого тела УрО РАН



Леонидов Илья Аркадьевич

620990, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91.

e-mail: [leonidov@imp.uran.ru](mailto:leonidov@imp.uran.ru)

телефон: +7-343-3623164.

19 апреля 2022 г.



Доктор химических наук, главный  
научный сотрудник ФГБУН  
Института химии твердого тела  
Уральского отделения Российской  
академии наук



Денисова Татьяна Александровна

620990, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91  
e-mail: [secretary@ihim.uran.ru](mailto:secretary@ihim.uran.ru)  
телефон: +7-343-3623529.  
19 апреля 2022 г.

### Сведения о ведущей организации

По диссертационной работе **Юровой Полины Анатольевны** на тему  
**«Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)»**,  
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твёрдого тела (химические науки)

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХТТ УрО РАН
Ведомственная принадлежность	
Почтовый индекс, адрес организации	620990, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Веб-сайт	<a href="http://www.ihim.uran.ru">www.ihim.uran.ru</a>
Телефон	+7-343-3745219
Адрес электронной почты	server@ihim.uran.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Khodimchuk A.V., Zakharov D.M., Shevyrev N.A., Farlenkov A.S., Zhuravlev N.A., Denisova T.A., Ananyev M.V. <math>^{18}\text{O}/^{16}\text{O}</math> isotope exchange for yttria stabilised zirconia in dry and humid oxygen // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – P. 20023-20036.</p> <p>2. Zakharov D.M., Zhuravlev N.A., Denisova T.A., Belozarov A.S. Stroeva A.Yu., Vovkotrub E.G., Farlenkov A.S., Ananyev M.V., Catalytic methane activation over <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}</math> proton-conducting oxide surface: A</p>

comprehensive study // Journal of Catalysis. – 2021. – V.394. – P. 67-82.

3. A.D. Koryakov, A.A. Markov, E.V. Shalaeva, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, The impact of structural features on ion and electron transport in  $Y_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{3-\delta}$  // Materials Letters. 2021. – V. 301. – No. 130261

4. Saetova N.S., Raskovalov A.A., Antonov B.D., Denisova T.A., Zhuravlev N.A. Structural features of  $Li_2O-V_2O_5-B_2O_3$  glasses: Experiment and molecular dynamics simulation// Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – V..545. – P. 120253.

5. Buzlukov A.L., Arapova I.Yu, Baklanova Y.V., Medvedeva N.I., Denisova T.A., Savina A.A., Lazoryak B.I., Khaikina E.G., Bardet M. Coexistence of three types of sodium motion in double molybdate  $Na_9Sc(MoO_4)_6$ :  $^{23}Na$  and  $^{45}Sc$  NMR data and *ab initio* calculations // Phys.Chem.Chem.Phys., – 2020. – V..22. – P.144-154.

6. Buzlukov A.L., Medvedeva N.I., Baklanova Y.V., Skachkov A.V., Savina A.A., Animitsa I.E, Denisova T.A., Khaikina E.G.. Sodium-ion diffusion in alluaudite  $Na_5In(MoO_4)_4$ // Solid State Ionics, – 2020. – V. 351. – 115328.

7. Suetin D.V., Baklanova Ya.V., Medvedeva N.I., Savina A.A., Khaykina E.G., Pletneva E.D., Denisova T.A. Crystal and electronic structures of alluaudite-type double molybdates of scandium and indium // Journal of Structural Chemistry. – 2019. – V.60. – P. 1868–1876.

8. Farlenkov A.S., Zhuravlev N.A., Denisova T.A., Ananyev M.V. Interaction of  $O_2$ ,  $H_2O$  and  $H_2$  with proton-conducting oxides based on

lanthanum scandates // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V.44. – P. 26419-26427.

9. Koroleva M.S., Piir I.V., Zhuravlev N.A., Denisova T.A., Istomina E.I. Li- and Mg-codoped bismuth niobate pyrochlores: Synthesis, structure, electrical properties // Solid State Ionics. – 2019. – V.332. – P. 34-40.

10. O. Merkulov, A. Markov, M. Patrakeev, I. Leonidov, Hydrogen and synthesis gas co-production on oxygen membranes of mixed conductor: scale-sensitive features of the process // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. – V. 44. – P. 26807–26815..

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

Е.А. Богданова

