

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.298.04,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 28.10.2020 № 32

О присуждении Ярошенко Федору Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисурьмяной кислотой» по специальности 02.00.04 – Физическая химия принята к защите 24августа2020 г., протокол заседания №32П диссертационным советом Д 212.298.04, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Ярошенко Федор Александрович 1985 года рождения, в 2013 году окончил с отличием магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Челябинский государственный университет» по направлению 020100 Химия.

С 2013 по 2016 гг. обучался в очной аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет». В настоящее время работает старшим преподавателем на кафедре химии твердого тела и нанопроцессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической и физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

**Научный руководитель** – доктор физико-математических наук, профессор Бурмистров Владимир Александрович, декан химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет».

**Официальные оппоненты:**

Ярославцев Андрей Борисович, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, заведующий лабораторией ионики функциональных материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва;

Кузьмин Антон Валериевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрохимического материаловедения федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.



**Ведущая организация** – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» г. Екатеринбург в своем положительном отзыве, подписанном Андреем Юрьевичем Зуевым, доктором химических наук, доцентом, и.о. заведующего кафедрой физической и неорганической химии Института естественных наук и математики УрФУ и Ириной Евгеньевной Анимицей, доктором химических наук, старшим научным сотрудником, профессором кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики УрФУ и утвержденном проректором по науке, доктором физико-математических наук, профессором Германенко Александром Викторовичем, указала, что в целом диссертация отвечает квалификационным требованиям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Ярошенко Федор Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель имеет 40 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 27 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 7 работ, из них 5 работ опубликованы в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты при низких температурах [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Электрохимия. – 2015. – Т. 51. – № 5. – С. 455 - 461. (ВАК, Scopus и WoS; автор. доля 3,5 стр.)

2. Ярошенко, Ф.А. Исследование протонной проводимости полисурьмяной кислоты методом импедансной спектроскопии в интервале температур 370 – 480 К [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров //

Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 8. – С. 854 - 858. (ВАК, Scopus и WoS; автор. доля 2,5 стр.)

3. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация в дисперсной полисурьмяной кислоте при низких температурах [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Вестник Челябинского государственного университета. – 2015. – №22 (377). – Физика. Вып. 21. – С. 136 - 142. (ВАК; автор. доля 3,5 стр.) (Перечень ВАК от 30 ноября 2015 г., номер 553)

4. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрические потери и протонная проводимость мембран на основе полисурьмяной кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – № 7. – С. 772 – 776. (ВАК, Scopus и WoS; автор. доля 2,5 стр.)

5. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация полимерных композитов на основе мембраны МФ-4СК и полисурьмяной кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров, К.С. Макаров // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т.49. – №2. – С.88 - 95. (ВАК; автор. доля 3,5 стр.)

6. Ярошенко, Ф.А. Синтез и исследование протонной проводимости гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных полисурьмяной кислотой [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т.8. – №4. – С. 249 - 253. (ВАК, Scopus и WoS; автор. доля 2,5 стр.)

7. Коваленко, Л.Ю. Термолиз гидрата пентаоксида сурьмы [Текст] / Л.Ю. Коваленко, Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров, Т.Н. Исаева, Д.М. Галимов // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 6. – С. 628 - 634. (ВАК, Scopus и WoS; автор. доля 2,3 стр.)

**На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов (все положительные):**

1. Доктора химических наук, главного научного сотрудника ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Уварова Николая Фавстовича. Замечания:



- 1) Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что в структуре полисульфамной кислоты в соседних позициях находятся одновременно катионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и анионы гидроксила  $\text{OH}^-$ . Почему в системе не происходит реакции нейтрализации с образованием гидратной воды?
- 2) Результаты диэлектрических измерений интерпретируются отдельно от результатов, полученных методом импедансной спектроскопии. В частности, не ясно, можно ли объяснить диэлектрическую релаксацию в рамках предложенной эквивалентной схемы?
- 3) Из текста не понятно, что такое «макродиполи» (стр. 13) и почему «время релаксации ... определяется величиной миграционного смещения протонов в пределах размера частиц под действием электрического поля» (стр. 14). Величина «миграционного смещения» может изменяться от расстояния элементарного скачка до размера, превышающего размер частиц.
- 4) Из текста автореферата не ясно, удалось ли ввести полисульфамную кислоту в матрицу мембраны МФ-4СК или кислота осаждалась на внешней поверхности мембраны?
- 5) Имеется ряд неудачных выражений, например, «повышение концентрации центров перескока протонов», «увеличение транспортных путей».

2. Доктора химических наук, доцента, главного научного сотрудника лаборатории керамического материаловедения Института химии обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН», Пийр Ирины Вадимовны. Замечания:

- 1) Как может сохраняться структура пироклора  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$  подразумевающая 2 типа кристаллографических катионных (А,В) и 2- анионных позиций при полностью незаселенной одной катионной позиции (А) в случае фазы  $\text{P}_1$  (табл. 1) и распределении положительно заряженных катионов оксония в анионной позиции  $\text{O}'$ ?
- 2) Для какого состава модифицированной мембраны (доли ПСК) представлены данные ДСК на рис. 4? С чем связано такое значительное

изменение массы до 700 К вследствие удаления воды по сравнению с дегидратацией ПСК (рис. 1). ПСК как-то активизирует дегидратацию МФ-4СК мембраны? Сохраняется ли стадийность разложения ПСК в мембране?

3) Где в мембране распределяются наночастицы ПСК, только в порах (стр. 17 автореферата) или имеется химическое взаимодействие с поверхностью мембраны?

3. Доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой общей и неорганической химии, химического факультета Воронежского государственного университета, Семенова Виктора Николаевича. Замечание: из автореферата непонятно, как автор учитывает вклад электронной проводимости в общую проводимость образцов.

4. Доктора химических наук, профессора, декана химического факультета Башкирского государственного университета, Ахметханова Рината Маснаевича. Замечание: Исследования протонной проводимости ПСК были проведены в интервалах температур 220 – 290 К и 370 – 470 К и не приведены данные для интервала 290 – 370 К, который представляет интерес для разработки низкотемпературных топливных элементов.

5. Доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Медведева Дмитрия Андреевича. Замечания:

1) Можно ли представить формальный процесс термолиза  $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$  так, как это показано на схеме 1? Ведь ТГ-данные были сняты с достаточно большой скоростью (10 К/мин), при которой точное определение характеристических температур затруднительно.

2) С чем можно связать тот факт, что на рисунке 3 наблюдается достаточно большая расхожимость между экспериментальной и расчетной рентгенограммами? Это заметно на разностной кривой, которая имеет



значимые отклонения от нуля практически в области всех основных рефлексов структуры пирохлора.

3) Хотелось бы на некоторых примерах видеть сопоставление экспериментальных и расчетных спектров импеданса, а также иметь данные по значениям тех элементов (сопротивление, емкость), которые заданы выбором эквивалентной цепи.

6. Доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского ФГБУН Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Денисовой Татьяны Александровны. Замечания:

1) Из текста автореферата не понятно, как проводились измерения проводимости образцов при различных уровнях влажности. Какова кинетика выделения воды композитами после извлечения их из атмосферы с определенной влажностью?

2) Как доказано присутствие ионов оксония в составе Р<sub>1</sub>-фазы полисурьмяной кислоты? Имеется ли характерная для них полоса деформационных колебаний на ИК-спектрах при  $\approx 1700 \text{ см}^{-1}$ ?

3) К сожалению, в автореферате подписи на ИК-спектрах рис.2. совершенно не просматриваются.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты и ведущая организация являются специалистами, работающими в области, близкой к теме диссертации, что подтверждается их публикациями по синтезу и протонной проводимости неорганических, органических и композиционных материалов.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: установлены закономерности переноса ионов водорода в композиционных материалах на основе поливинилового спирта и МФ-4СК, модифицированных полисурьмяной кислотой; установлена зависимость диэлектрических характеристик и протонной проводимости композиционных мембран от степени допирования полисурьмяной кислотой,**

температуры и относительной влажности воздуха; **доказано**, что введение полисурьмяной кислоты в поры МФ-4СК приводит к повышению влагосодержания и концентрации ионов водорода, и, как следствие, к росту протонной проводимости при низкой относительной влажности более чем на порядок; **определена** роль протонгидратной подрешетки полисурьмяной кислоты в механизме протонной проводимости композиционных мембран и **разработана** модель транспорта протонов в исследуемых системах.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:** автор **доказывает**, что использованная концепция комплексной диэлектрической проницаемости и соотношения Дебая позволяют определить кинетические параметры протонпроводящих мембран; применительно к тематике диссертации **предложен** механизм поляризации, позволяющий определять подвижность носителей заряда и их концентрацию; **установлено** влияние температуры и относительной влажности на значение протонной проводимости полисурьмяной кислоты и композиционных мембран ПВС-ПСК и МФ-4СК-ПСК; **подтверждено**, что ионы водорода в полисурьмяной кислоте находятся в виде различных группировок – гидроксильных групп и гидратированных ионов водорода, которые удаляются в виде молекул воды в интервале температур 370 – 670 К; **получены** результаты, позволяющие объяснить увеличение протонной проводимости и снижение энергии активации проводимости при введении полисурьмяной кислоты в полимерную матрицу.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:** представленный в работе подход к анализу результатов диэлектрических исследований позволяет выходить за рамки объектов, рассмотренных автором, и может быть внедрен в разработку и усовершенствование способов получения композиционных мембран на основе органической матрицы и неорганического твердого электролита.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:** экспериментальные данные получены с использованием современного



оборудования. Анализ полученных данных и расчеты основаны на использовании фундаментальных и общепринятых законов и правил, и обнаруженные закономерности свойств не противоречат этим законам и имеющимся литературным данным; **выводы** диссертации обоснованы и не вызывают сомнения, так как базируются на полученных автором экспериментальных данных, согласуются с современными представлениями о строении композиционных материалов и протонном транспорте.

**Личный вклад соискателя состоит в:** непосредственном участии в постановке задач исследования; разработке методики синтеза и проведении синтеза композиционных мембран; обработке и интерпретации экспериментальных данных; в апробации результатов исследования; обсуждении результатов и написании основных публикаций по выбранной теме; формулировке основных положений выносимых на защиту и выводов.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, и взаимосвязи выводов с целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в частях 2 (экспериментальное определение термодинамических свойств системы, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов), 3 (определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях), 5 (изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений).

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в

