

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ярошенко Федора Александровича «Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисульфамной кислотой», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Одним из способов улучшения физико-химических свойств протонпроводящих мембран, используемых в низкотемпературных топливных элементах, является их допирование частицами неорганических соединений. В то же время вопросы, касающиеся транспорта протонов в таких материалах, остаются до сих пор не изученными. В связи с этим тема диссертационной работы Ф.А. Ярошенко, связанная с получением композиционных материалов на основе поливинилового спирта (ПВС) и перфторированной сульфокатионитной мембраны МФ - 4СК модифицированных полисульфамной кислотой (ПСК), и исследование их протонной проводимости является актуальной.

В диссертационной работе Ф.А. Ярошенко большое внимание уделено изучению механизмов протонной проводимости в композиционных мембранах МФ-4СК + ПСК и ПВС + ПСК. Впервые установлено, что увеличение количества ПСК в выбранных полимерах приводит к уменьшению энергии активации проводимости, увеличению концентрации носителей заряда и образованию новых путей транспорта протонов. Ценность работе придает подробное исследование структуры и протонной проводимости модифицирующей добавки, которой является полисульфамная кислота.

Используемые в работе комплекс взаимодополняющих методов исследования позволили получить достоверные результаты, весомость которых подтверждается публикациями в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus, Web of Science.

Практическая значимость работы заключается в описании методики синтеза композиционных мембран на основе МФ-4СК и ПСК, которые могут быть рекомендованы для низкотемпературных топливных элементов.

В качестве замечания следует отметить, что исследования протонной проводимости ПСК были выполнены 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.

Указанное замечание не снижает общей положительной оценки рассматриваемого автореферата.

Автореферат в полной мере отражает основные положения диссертационной работы. По своему научному значению, объему исследования и другим критериям работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Ярошенко Федор Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Согласен на обработку моих персональных данных  
Ахметханов Ринат Маснавич  
Доктор химических наук, профессор,  
декан химического факультета

Химический факультет  
Башкирского государственного университета  
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа,  
ул. Заки Валиди, д. 32  
8 (347) 229-97-07, [chemistry@bsunet.ru](mailto:chemistry@bsunet.ru), [www.bashedu.ru](http://www.bashedu.ru)

Начальник отдела кадров (ученый секретарь)  
21.09.2020

Подпись *Р.М. Ахметханов*  
Заявляю: ученый секретарь Учен.  
Башкирского государственного универ.  
С.Р. Башк.  
21 сентября 2020 г.



## ОТЗЫВ НА АВТОРЕФЕРАТ

диссертации Ярошенко Федора Александровича

«Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисурьмяной кислотой»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Ярошенко Федора Александровича посвящена актуальному направлению современного материаловедения: поиску новых неорганических протонпроводящих материалов с высокими значениями ионной проводимости. В рамках ее выполнения были выбраны композиционные системы на основе полисурьмяной кислоты и полимеров (МФ-4СК или ПВХ), разработаны методики их синтеза, а также установлены глубокие взаимосвязи между величиной протонной проводимости таких гибридных материалов, их составом и параметрами внешней среды (влажности воздуха и температуры). Эти данные, полученные впервые, отражают научную значимость работы. С точки зрения практической значимости, предложенные материалы могут быть использованы в низкотемпературных электрохимических устройствах различного назначения, например, в топливных элементах или кондуктометрических датчиках влажности.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку экспериментальные данные получены с использованием комплекса современных методов исследования: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, электрохимическая импедансная спектроскопия. Результаты работы представлены на научных мероприятиях различного уровня, а также в семи статьях, которые опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых базами данных РИНЦ, Scopus и Web of Science. Поэтому очевидно, что научная общественность была должным образом ознакомлена с основными положениями, выносимыми на защиту.

Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание диссертационной работы, он грамотно оформлен и хорошо проиллюстрирован. Однако при ознакомлении с работой возникли следующие замечания и вопросы:

1. Можно ли представлять 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.

Эти вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки работы.

Считаю, что по актуальности, новизне, научной и практической значимости диссертационная работа Ярошенко Ф.А. удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям ("Положение о присуждении ученых степеней", утвержденное постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), а сам диссертант заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
электрохимических устройств на  
твердооксидных протонных электролитах  
ФГБУН Института высокотемпературной  
электрохимии  
Уральского отделения Российской  
академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

620137, г. Екатеринбург,  
ул. Академическая, д. 20.  
тел.: +7 (343) 3623202  
e-mail: dmitrymedv@mail.ru

  
Медведев Дмитрий Андреевич  
14.10.2020

Подпись Д.А. Медведева заверяю

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН  
Кандидат химических наук



Кодинцева Анна Олеговна

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Ярошенко Федора Александровича «Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисурьмяной кислотой» по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертационная работа Ярошенко Ф.А., направленная на исследование протонной проводимости в новых композиционных материалах на основе полисурьмяной кислоты (ПСК) и полимерных мембран (поливиниловый спирт (ПС) и сульфокатионитная мембрана МФ-4СК), является актуальной и имеет большую научную и практическую значимость, поскольку предложенные составы и установленные закономерности могут быть использованы при разработке протонпроводящих мембран в различных электрохимических устройствах.

Несомненным достоинством работы является использование автором комплекса современных методов изучения структуры и физико-химических свойств композитов (рентгенография, ИК-спектроскопия, термогравиметрия совместно с масс-спектрометрией, методы измерения комплексного импеданса и диэлектрической проницаемости), что обеспечивает достоверность полученных сведений. Результаты, полученные различными методами, взаимосогласованы и убедительно дополняют друг друга. На основе проведенных исследований сделан общий вывод, что на протонную проводимость полученных модифицированных мембран влияет количество введенной добавки в виде частиц ПСК, относительная влажность воздуха и температура. Представляется важным тот факт, что мембрана МФ-4СК + ПСК среди известных протонпроводящих мембран при низкой относительной влажности воздуха 10% и температуре 298 К имеет высокую протонную проводимость –  $2,5 \times 10^{-2}$  См/см.

После ознакомления с авторефератом диссертации возникли следующие вопросы и 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  $\sim 1700$  см<sup>-1</sup>?

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

Следует отметить, что указанные замечания не снижают ценности полученных результатов. В целом можно заключить, что диссертационная работа Ярошенко Ф.А. является законченным исследованием на актуальную тему, выполненным на достаточно высоком научном уровне. Основные результаты опубликованы в известных научных журналах и представлены на российских и международных конференциях. Считаю, что содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия», удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Соискатель Ярошенко Федор Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского ФГБУН Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук. 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91. Тел. +7-343-3623529. e-mail: secretary@ihim.uran.ru

*Т. Денисова*

Денисова Татьяна Александровна

16.10.2020

Подпись Денисовой Т.А. удостоверяю:

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, кандидат химических наук,

*Е.А. Богданова*

Богданова Е.А.

16.10.2020



## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации ЯРОШЕНКО Федора Александровича «Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисурьмяной кислотой», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Твердые электролиты и композиты с высокой протонной проводимостью могут найти применение в электрохимических источниках тока, в частности в топливных элементах. Существенным недостатком многих протонных твердых электролитов является растворимость в воде, что может привести к вымыванию их из мембран при работе в устройствах. В связи с этим актуальным является поиск новых неорганических материалов, обладающих протонной проводимостью и низкой растворимостью. К таким соединениям можно отнести полисурьмяную кислоту. К недостаткам этого соединения можно отнести сложность изготовления газоплотных мембран. Использование композиционных материалов на основе полисурьмяной кислоты и различных полимеров может решить данную проблему. В диссертационной работе Ярошенко Ф.А. решается задача синтеза и изучения физико-химические свойств и протонной проводимости полисурьмяной кислоты и гибридных мембран на ее основе с полимерами двух типов. Ранее исследований протонной проводимости композиционных материалов такого типа не проводилось, поэтому актуальность и практическая значимость работы не вызывают сомнений.

В диссертационной работе соискателем проведен большой объем экспериментальных исследований, получены новые протонпроводящие композиционные материалы на основе полисурьмяной кислоты с мембранами МФ-4СК и поливиниловым спиртом, изучены их физико-химические свойства, исследованы транспортные свойства, диэлектрическая релаксация и предложены механизмы протонного транспорта в исследуемых системах.

Замечания по работе:

1. Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что в структуре полисурьмяной кислоты в соседних позициях находятся одновременно катионы гидроксония  $H_3O^+$  и анионы гидроксила  $OH^-$ . 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».

Указанные замечания не являются существенными. Соискателем получены композиционные электролиты, которые могут быть рекомендованы для создания протонпроводящих мембран для электрохимических устройств. Диссертационная работа «Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисульфамной кислотой» удовлетворяет всем требованиям ВАК, а ее автор, Ярошенко Федор Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – Физическая химия

Доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
ФГБУН Института химии твердого  
тела и механохимии СО РАН  
630128, г. Новосибирск  
Ул. Кутателадзе, 18  
[uvarov@solid.nsc.ru](mailto:uvarov@solid.nsc.ru)  
+7 (383) 233-24-10

  
Уваров Николай Фавстович

«Подпись Уварова Н.Ф. заверяю:»

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН  
Доктор химических наук

15.10.2020 г.



  
Шахтшнейдер Т.П.



## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ярошенко Федора Александровича «Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисульфамной кислотой», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа Ф.А. Ярошенко посвящена исследованию физико-химических свойств и протонной проводимости композиционных материалов, представляющих собой органическую мембрану, в структуру которой внедрены частицы полисульфамной кислоты. Такие материалы представляют интерес в связи с их использованием в различных электрохимических устройствах. Возможность варьирования состава композиционных мембран МФ-4СК полисульфамной кислотой позволяет автору изучить влияние концентрации неорганического компонента на протонную проводимость и разработать методики синтеза материалов с заданными свойствами. В связи с этим тема работы является актуальной.

Научная новизна работы заключается в комплексном характере исследования фазовых превращений и протонной проводимости полученных композитных материалов. Проведен анализ полученных данных, установлена взаимосвязь состава образцов с протонпроводящими свойствами. Впервые показано, что модификация мембран МФ-4СК полисульфамной кислотой приводит к уменьшению величины энергии активации протонной проводимости и связана с увеличением влагосодержания модифицированной мембраны, появлением дополнительных протонов, содержащихся в частицах ПСК и участвующих в переносе заряда. Полученные результаты о механизме транспорта протонов в сложных композитных материалах вносят существенный вклад в развитие представлений в области химии твердых электролитов.

Комплекс взаимодополняющих методов исследования, использованных автором, обусловили успешное выполнение поставленных задач. Практическая значимость работы заключается в получении новых материалов, которые могут быть рекомендованы для разработки датчиков влажности, сенсорных устройств и низкотемпературных топливных элементов.

Вместе с тем следует отметить, что из автореферата непонятно, как автор учитывает вклад электронной проводимости в общую проводимость образцов.

Автореферат в полной мере отражает основные положения диссертационной работы. По актуальности проблемы, объему и научному уровню выполненных исследований, представленная диссертационная работа

удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ярошенко Федор Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Согласен на обработку моих персональных данных

Семенов Виктор Николаевич

Доктор химических наук по специальности

02.00.01 – Неорганическая химия, профессор,

Заведующий кафедрой общей и неорганической химии

Химический факультет

Воронежский государственный университет

394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

(4732) 20-84-04, [office@chem.vsu.ru](mailto:office@chem.vsu.ru)

05 октября 2020 г.



Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись:	<i>Семенов В.Н.</i>
Заведующий кафедрой	<i>Семенов В.Н.</i>
Дата:	<i>05.10.20</i>

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Ярошенко Федора Александровича  
«Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров,  
модифицированных полисульфамной кислотой», представленной на соискание учёной  
степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04–Физическая химия

Диссертационная работа Ярошенко Федора Александровича посвящена исследованию протонного транспорта полисульфамной кислоты и гибридных мембран на основе полимеров ПВС и МФ-4СК модифицированных полисульфамной кислотой. Актуальность работы определяется востребованностью для развивающихся технологий поиска новых материалов для электрохимических устройств, в том числе - низкотемпературных топливных элементов. Важной задачей современного материаловедения является разработка физико-химических основ транспорта протонов в сложных средах: композиционных материалах, модифицированных полимерных мембранах. В результате выполненного исследования автором получены новые протонпроводящие материалы на основе перфторированных мембран, а также поливинилового спирта, содержащие полисульфамную кислоту. В работе изучена их термоустойчивость, состав и структура фаз - продуктов термоллиза, установлены зависимости диэлектрической релаксации и протонной проводимости от температуры и влажности, установлен механизм протонного транспорта в полисульфамной кислоте и композиционных мембранах.

В процессе исследования впервые показано, что протоны удерживаются в полисульфамной кислоте до 670К. Установлено повышение протонной проводимости модифицированных ПСК мембран, зависимость их протонной проводимости от влажности. Полученные композиционные мембраны МФ-4СК-ПСК могут быть рекомендованы в качестве протонпроводящей мембраны для создания электрохимических устройств.

Результаты исследования опубликованы в 24 работах, в том числе 7 статей - в рекомендованных ВАК рецензируемых отечественных и зарубежных изданиях, были широко представлены на всероссийских и международных конференциях. Выводы, сделанные по работе, соответствуют поставленным задачам и отражают весь комплекс полученных результатов.

При ознакомлении с работой возникли следующие вопросы:

1. Как может сохраняться структура пироксена  $A_2B_2O_6O'$ , подразумевающая 2 типа кристаллографических катионных (А,В) и 2- анионных позиций при полностью незаселенной одной катионной позиции (А) в случае фазы P1(табл. 1) и распределении положительно заряженных катионов оксония в анионной позиции  $O'$ ?

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 активирует 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?

Рассматривая диссертационную работу «Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисурьмяной кислотой», следует отметить, что она соответствует заявляемой специальности (02.00.04–Физическая химия) и является законченной научно-квалификационной работой. По актуальности, научной новизне, практической значимости и объёму полученных данных диссертационная работа Ярошенко Ф.А. удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., а автор работы, Ярошенко Федор Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04–Физическая химия.

5.10.2020

Главный научный сотрудник лаборатории  
керамического материаловедения Института химии –  
обособленного подразделения Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки  
ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН»  
д.х.н. (02.00.21 - химия твердого тела), доцент  
Пийр Ирина Вадимовна

*Пийр*

167982 г.Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48; тел. (821-2)21-99-21;  
piyr-iv@chemi.komisc.ru

