

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

**на диссертационную работу Ярошенко Федора Александровича на тему «Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисурьмяной кислотой», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

### *Актуальность темы*

Исследования физико-химических свойств протонпроводящих мембран вызывают большой интерес, как с точки зрения выявления сложных механизмов ионного транспорта при низких температурах, а также перспективности практического применения этих материалов в топливных элементах и других электрохимических устройствах. Водород-воздушные топливные элементы с протонно-обменной мембраной (PEMFC) могут использоваться при создании высокоэффективных и экологичных источников энергии для мобильных и стационарных приложений и являются неотъемлемой частью концепции водородной энергетики. Основным недостатком традиционных твердополимерных мембран является их высокая чувствительность к чистоте водорода и влажности. Диссертационная работа Ярошенко Федора Александровича посвящена изучению физико-химических и транспортных свойств полисурьмяной кислоты (ПСК) и композитных мембран на основе полимеров МФ-4СК и поливинилового спирта, содержащих ПСК. Введение неорганических компонентов в полимерную матрицу приводит к увеличению проводимости и снижению чувствительности мембран к условиям низкой влажности, что положительно сказывается на производительности и стабильности электрохимических устройств. В связи с вышесказанным, тематика диссертационной работы является актуальной, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

### *Обоснованность выбора методов исследования. Достоверность полученных данных.*

Для решения поставленных задач вполне обоснованно выбран и использован комплекс экспериментальных методов исследования. Аттестация фазового состава и кристаллической структуры полисурьмяной кислоты выполнена с использованием методов рентгеновской дифракции (уточнение параметров решетки проводилось с помощью пакета программ Powder Cell) и ИК спектроскопии, которые взаимно дополняют друг друга. Для изучения процессов дегидратации применялись методы термического анализа (ТГ, ДТГ, масс-спектрометрия), позволяющие проводить количественную оценку гидратации материалов и выявлять различные стадии протекающих реакций.

Исследования транспортных свойств протонпроводящих материалов выполнены методами диэлектрической и импедансной спектроскопии в широком диапазоне влажностей и температур, что позволило не только определить уровень проводимости в зависимости от состава мембраны, но и детально изучить механизмы протонного транспорта в ПСК и композиционных мембранах. В целом, использованные в работе методики и оборудование соответствуют современному уровню проведения исследований, а грамотный подход автора к использованию данных методов позволяет считать полученные результаты достоверными и надежными.

**Научная новизна результатов работы** не вызывает сомнений. Автором получены и детально изучены физико-химические свойства индивидуальной фазы ПСК и новых композитных материалов. Среди наиболее важных результатов, составляющих научную новизну работы, можно выделить следующие:

- Новая методика синтеза композитных мембран на основе полимера МФ-4СК и полисурьмяной кислоты.
- Данные об изменении протонгидратной подрешетки полисурьмяной кислоты при нагревании в интервале 298 – 670 К, составе и структуре образующихся фаз.
- Закономерности влияния температуры и влажности на протонную проводимость полисурьмяной кислоты и композитных материалов на основе МФ-4СК и ПВС.
- Предложенные модели протонного транспорта в композиционных материалах, основывающиеся на изменении характера связи, состава и структуры протонгидратной подрешетки.

**Значимость выводов и рекомендаций диссертанта для науки и практики** очевидна и выражается в ряде аспектов. Полученные композитные материалы поливинилового спирта и перфторированной мембраны МФ-4СК с полисурьмяной кислотой характеризуются высокой протонной проводимостью и устойчивостью в широком диапазоне влажности и температур, что позволяет использовать их при создании электрохимических устройств: топливных элементов, датчиков влажности и т.д. Предложенные подходы могут быть рекомендованы как способ улучшения химической стабильности и оптимизации транспортных характеристик протонпроводящих мембран. Данные о строении и физико-химических свойствах индивидуальных фаз и композитных материалов могут быть использованы в справочной литературе.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений работы, выводов и заключений** соискателя не вызывают сомнений. Все научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, основаны на экспериментальных данных,

полученных при помощи современного и надежного оборудования. Анализ экспериментальных данных и расчеты основаны на использовании фундаментальных и общепринятых законов и правил. Обнаруженные закономерности свойств также не противоречат этим законам и согласуются с литературными данными.

### *Наличие внутреннего единства в работе*

Диссертационная работа Ярошенко Ф.А. имеет традиционную структуру и отличается хорошо выстроенной логикой изложения материала. Основной материал изложен в пяти главах, взаимосвязанных между собой и последовательно раскрывающих обоснование выбранной темы, цели и задачи, этапы их достижения. В главах 3-5 представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. Автором изучены структурные особенности, процессы термоллиза и транспортные свойства полисурьмяной кислоты. Определены температурные интервалы и механизмы процессов дегидратации, установлено их влияние на протонный перенос, в т.ч. вклад протонных группировок, расположенных на границе между частицами ПСК и на их поверхности, в общую протонную проводимость. В результате детального исследования физико-химических свойств композитных материалов на основе МФ-4СК и ПВС, содержащих ПСК, в зависимости от состава, влажности и температуры выявлен закономерный рост протонной проводимости и снижение её энергии активации. Установлено, что увеличение количества полисурьмяной кислоты в мембранах на основе ПВС приводит к увеличению концентрации носителей заряда и образованию новых путей транспорта протонов. Для материалов на основе МФ-4СК, полученных разными методами, показано, что уменьшение энергии активации протонной проводимости обусловлено увеличением влагосодержания модифицированной мембраны, появлением дополнительных протонов, содержащихся в частицах ПСК и участвующих в переносе заряда. На основании полученных результатов автор предлагает оптимальный состав и новую методику синтеза композитных мембран на основе МФ-4СК.

Результаты проведенных исследований соответствуют цели работы и сформулированы в виде шести выводов, аргументированных и экспериментально обоснованных.

Представляемый к защите материал прошел достаточную апробацию, о чем свидетельствует список публикаций автора, включающий 7 статей, опубликованных в ведущих российских журналах из перечня ВАК РФ, и большое количество докладов на различных конференциях.

В тексте работы встречаются некоторые опiski и опечатки, но, в целом, она написана хорошим научным языком. Работа содержит достаточное количество

иллюстраций, позволяющих судить о характере и качестве полученных экспериментальных результатов.

При знакомстве с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. В главе 1 при описании строения полимерных мембран и механизмов протонного транспорта отсутствуют иллюстрации к тексту, что сильно затрудняет восприятие материала.

2. В диссертации отмечается (стр. 50), что монотонное уменьшение массы ПСК по данным ТГ при нагревании обусловлено удалением молекул воды и кислорода. Каким образом учитывалось количество выделяющихся газообразных продуктов по отдельности и рассчитывались составы образующихся фаз?

3. Из данных по исследованию проводимости мембран на основе ПВС + ПСК от температуры (табл. 5.1) следует, что при увеличении количества ПСК в мембранах уменьшается энергия активации протонной проводимости мембран. При этом величина энергии активации максимально допированного образца оказывается меньше, чем у исходной ПСК. С чем это может быть связано?

4. Из исследования зависимости проводимости мембран МФ-4СК и МФ-4СК+ПСК от относительной влажности воздуха (рис. 5.26) можно заключить, что величины их протонной проводимости при высоких значениях влажности отличаются незначительно. Почему в этих условиях допирование МФ-4СК частицами ПСК существенно не влияет на величину проводимости мембраны?

5. В тексте диссертации несколько раз встречается термин «воздушно-сухие образцы». Что он означает?

Высказанные вопросы и замечания не ставят под сомнение основные выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации.

### ***Общее заключение***

Диссертация Ярошенко Федора Александровича на тему «Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисурьмяной кислотой» является законченной научно-квалификационной работой. Работа содержит существенные научные результаты, направленные на решение актуальной задачи по изучению физико-химических и транспортных свойств полисурьмяной кислоты (ПСК) и композитных мембран на основе полимеров МФ-4СК и поливинилового спирта. Последовательность изложения материала в диссертационной работе логична. Полученные автором результаты достоверны. Выводы и заключения, сделанные автором по работе, обоснованы и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам. Диссертация соответствует паспорту заявленной

научной специальности 02.00.04 – физическая химия. Автореферат полностью отражает содержание, результаты и выводы диссертационной работы.

По объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям, сформулированным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г. № 842. Считаю, что автор диссертации, Ярошенко Федора Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

заведующий лабораторией электрохимического материаловедения ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, кандидат химических наук,

Кузьмин Антон Валериевич

9 октября 2020 г.

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20  
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
эл. почта: a.v.kuzmin@yandex.ru  
телефон: +7 (343) 362-32-40

Подпись А.В. Кузьмина заверяю:

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН, к.х.н.



А.О. Кодинцева