

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

д.ф.-м.н, профессор А.В. Германенко

« 02 » октября 2020 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
**Ярошенко Федора Александровича «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

Диссертационная работа Ярошенко Федора Александровича посвящена изучению физико-химических свойств гибридных мембран на основе полимеров МФ-4СК, поливинилового спирта, содержащих полисурьмяную кислоту ПСК. Материалы, способные проявлять значимый протонный перенос при температурах, близких к естественным, представляют интерес, как с фундаментальной, так и практической точек зрения. Механизмы транспорта протона в конденсированных средах интенсивно изучаются, и для каждого класса материалов используются свои подходы, разрабатываются конкретные модели описания этого явления. Однако, перенос протона в композиционных системах до конца не выяснен, это обусловлено сложностью изучения таких объектов и необходимостью использования целого комплекса различных физико-химических методов, позволяющих установить взаимосвязь особенностей строения, морфологии и функциональных свойств.

С другой стороны, твердые протонные электролиты находят применение в качестве электролитических мембран в электрохимических устройствах, в частности, в топливных элементах. Можно говорить, что сейчас наблюдается новый всплеск интереса к водородной энергетике и поэтому работы, которые ставят своей задачей разработку новых протонных проводников, несомненно, являются актуальными.

Актуальность работы также подтверждается и тем, что отдельные ее разделы включены в проект, поддержанный Российским фондом фундаментальных исследований.

Научная новизна не вызывает сомнений и кратко может быть охарактеризована следующими положениями:

- Определены температурные области устойчивости гибридных мембран и установлен состав образующихся фаз.
- Впервые доказано наличие протонной проводимости в композиционных материалах на основе ПСК.
- Впервые установлен эффект увеличения протонной проводимости композиционных систем при увеличении влажности.
- Впервые проведены исследования диэлектрической релаксации в широкой области температур.
- Предложены модели транспорта протонов в композиционных мембранах.

Практическая значимость определяется тем, что в работе разработаны конкретные составы композиционных систем на основе МФ-4СК, ПВС и ПСК с высокими значениями протонной проводимости $\sim 10^{-2}$ См/м, что предполагает их перспективность использования в качестве компонентов электрохимических устройств.

Теоретическая значимость результатов

Полученные сведения о взаимосвязи химического состава, особенностей структуры и электрических свойств носят фундаментальный характер и являются теоретической основой для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований новых родственных материалов с ценными физико-химическими свойствами.

Достоверность результатов и апробация работы

Результаты, представленные в диссертационной работе, достоверны, так как получены с использованием современного прецизионного оборудования. Результаты представлены на конференциях различного уровня, опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ.

Анализ основного содержания работы

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость проведенного исследования, выделен личный вклад автора работы, представлена информация об апробации.

Первая глава представляет собой обзор современной литературы.

Автором приведены результаты анализа научной литературы по тематике исследования: последовательно представлено описание протонного транспорта в неорганических кристаллогидратах, полимерных мембранах, гибридных материалах. Весь литературный обзор изложен логично, автору удалось большой объем литературных сведений изложить четко и лаконично. В завершении главы сделано заключение об актуальности исследования гибридных материалов на основе МФ-4СК, ПВС и ПСК.

Во второй главе описаны методы получения, а также методы исследования, включающие: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, электронную микроскопию, термогравиметрический анализ, масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию, исследования электрических и диэлектрических свойств. Автор демонстрирует прекрасные навыки химика – экспериментатора при реализации различных способов получения композиционных мембран.

В третьей главе описаны результаты исследования термических свойств ПСК, ПСК+ПВС, ПСК+МФ-4СК и их фазовой стабильности. Изучена стадийность процесса дегидратации, определены изменения масс на конкретных стадиях. По данным масс-спектрометрии доказаны эффекты выделения воды, а также установлены температурные области выделения кислорода. Несомненно, достоинством работы является тот факт, что данные по термогравиметрии дополняются данным рентгенофазового анализа, а состав кислородно-водородных групп подтверждается данными ИК-спектроскопии.

В четвертой главе приведены и проанализированы результаты исследования протонной проводимости и диэлектрической релаксации полисульфамной кислоты. Проведены расчеты энергии активации проводимости. Температурные зависимости протонной проводимости комментируются с учетом изменения состава ПСК. Автором высказываются предположения об объемных и поверхностных составляющих протонной проводимости, что является чрезвычайно сложной задачей разделения этих вкладов для протонных проводников.

В пятой главе приведены и проанализированы результаты исследования протонной проводимости и диэлектрической релаксации композиционных мембран. Получены температурные зависимости протонных проводимостей и проведены расчеты энергий активации для различных составов. Показано, что для системы ПВС+ПСК при увеличении содержания ПСК проводимость увеличивается. Найден оптимальный состав

$x=20\%$ ПСК, для которого реализовались высокие значения протонной проводимости и хорошие механические свойства. Важным моментом, с научной точки зрения, является предложенная авторам модель образования композиционных мембран.

Аналогичный блок исследований выполнен для системы МФ-4СК+ПСК. Предложена модель заполнения пор в мембранах МФ-4СК молекулами воды и нано-частицами ПСК.

В заключении автором сделаны выводы, которые достаточно аргументированы и теоретически обоснованы. Список цитируемой литературы содержит 146 наименований.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован.

Вопросы и замечания

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. При получении автором композиционных систем ПВС+ПСК используются добавки глицерина. Как его присутствие может сказываться на интерпретации данных по термогравиметрии?
2. Требуют пояснения данные по ТГ, представленные на стр. 63. Как следует из текста работы и данных из табл.3.4., общая потеря массы увеличивается при уменьшении содержания ПСК, но на рис.3.6. наибольшая потеря массы наблюдается для образца $x=100\%$ ПСК?
3. При расчете сопротивлений из данных по импедансу величина R находилась по высокочастотной отсечке “диффузионного хвоста”, проводился ли расчет величины R при экстраполяции полуокружности на реальную ось, совпадали ли эти значения?
4. Автором была установлена значительная зависимость протонной проводимости от влажности. Для какого практического применения такое свойство мембраны может быть востребовано?
Могут ли составить конкуренцию исследованные системы известным протон-проводящим мембранам как электролиты топливного элемента?
5. Целесообразно было бы в конце диссертационной работы сделать обобщение и сравнение данных по протонным проводимостям, как для полученных композиционных систем, так и при сравнении с известными протон-проводящими мембранами.

Высказанные вопросы и замечания носят частный характер, могут быть прояснены в процессе обсуждения, и не снижают высокой научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы Ярошенко Федора Александровича изложены в 7 статьях, опубликованных в реферируемых журналах, а также были представлены на различных международных и всероссийских конференциях.

Соответствие работы научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Согласно формуле специальности в работе установлены количественные взаимодействия между химическим составом, структурой вещества и его свойствами. Область исследований соответствует пп. 5, 7, 8, 10 паспорта специальности.

Автореферат. Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

Общая оценка работы

В целом, работа представляет собой **законченное научное исследование**, в которой впервые установлены закономерности влияния влажности и состава композиционной мембраны на протонную проводимость; выявлены факторы, влияющие на величину энергии активации проводимости; описаны процессы дегидратации и восстановления Sb^{5+} до Sb^{3+} при термолизе ПСК; предложены механизмы протонного транспорта.

Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты представленной работы могут быть использованы в практической деятельности научно-исследовательских учреждений, занимающихся исследованием материалов с протонной проводимостью: Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (Екатеринбург), Институт физики твердого тела РАН (Черноголовка), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институт проблем химической физики РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН и др.

Теоретические результаты, представленные в диссертационной работе, могут быть использованы в учебном процессе при изучении курсов «Физическая химия» и «Ионика твердого тела».

Заключение

Диссертация представляет собой завершённую **научно-квалификационную работу**, выполненную на актуальную тему, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований изучены физико-химические свойства гибридных мембран на основе полимеров и полисурьмяной кислоты, показано влияние химического состава и параметров среды на функциональные свойства.

Диссертационная работа Ярошенко Федора Александровича полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а Ярошенко Федор Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены и одобрены на заседании кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (протокол № 4 от 28.09.2020).

Отзыв подготовлен:

И.о. зав. кафедрой физической и неорганической химии ИЕНиМ УрФУ
профессор, доктор химических наук, доцент
andrey.zuev@urfu.ru
Тел. кафедры: (343) 251-79-27
Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,
пр. Ленина 51



Зуев Андрей Юрьевич

Профессор кафедры физической и неорганической химии ИЕНиМ УрФУ
доктор химических наук, с.н.с.
irina.animitsa@urfu.ru
Тел. кафедры: (343) 251-79-27
Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,
пр. Ленина 51



Анимица Ирина Евгеньевна

ПОДПИСЫ
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА Е.А.

