

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Среди различных типов топливных элементов (ТЭ) доминируют низкотемпературные, выполненные на основе полимерные мембраны с протонной проводимостью. В настоящий момент на мировом рынке им соответствует около 90% продаж. Их применение ограничено низким интервалом рабочих температур и необходимостью поддерживать высокую влажность. В качестве одного из перспективных способов решения данной проблемы рассматривается допирование мембран нанодисперсными частицами протонного проводника. Поэтому поиск новых композиционных материалов, обладающих высокой проводимостью является важной задачей. При этом известно, что использование допантов с кислотной поверхностью обеспечивает ряд преимуществ.

Вполне обоснован выбор в качестве модифицирующей добавки полисурьмяной кислоты (ПСК) $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ (где $2 \leq n \leq 5$), которая известна как соединение практически не растворимое в воде и обладающее высокой протонной проводимостью. Допирование известных полимеров (МФ-4СК и поливинилового спирта) полисурьмяной кислотой позволило автору создать новые композитные материалы с улучшенными свойствами.

Проведенные в работе исследования влияния различных факторов на протонную проводимость полученных композиционных материалов представляют научный интерес и являются актуальными, так как позволяют разработать основы понимания транспорта протонов в сложных системах, содержащих частицы неорганического протонного проводника и полимерную матрицу.

Научная новизна диссертации определяется тем, что в работе установлены закономерности переноса протонов в композиционных материалах на основе ПСК - ПВС и ПСК-МФ-4СК; определен состав образующихся фаз при термолизе ПСК и их структура; установлена зависимость диэлектрических характеристик и протонной проводимости композиционных мембран от степени допирования частицами ПСК, температуры и относительной влажности воздуха. Предложены механизмы транспорта протонов в полученных мембранах.

Среди основных научных результатов следует отметить значительный рост проводимости при низкой влажности при модифицировании мембран МФ-

4СК полисурьмяной кислотой; и предложенную модель транспорта протонов в исследуемых композиционных мембранах на основании экспериментальных данных о фазовом составе и структуре протонгидратной подрешетки полисурьмяной кислоты.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что для интерпретации данных по исследованию релаксационных процессов и протонной проводимости ПСК и ПВС – ПСК и МФ-4СК – ПСК использовали концепцию комплексной диэлектрической проницаемости и соотношения Дебая. Это позволило определить кинетические параметры системы: время релаксации, связанное с транспортом протонов, энергию активации протонной проводимости и зависимость этих величин от температуры и состава образцов. Такой подход в исследованиях протонной проводимости может быть распространен и на другие системы. Предложен механизм поляризации, который позволяет определять подвижность носителей и их концентрацию.

Используя программное обеспечение PowderCell 2.4., проведено моделирование структуры ПСК и P_1 - фазы, определено распределение ионов по правильной системе точек пространственной группы симметрии $Fd\bar{3}m$. Это позволило расширить представления о структуре ПСК и предложить механизмы транспорта протонов в исследуемых соединениях.

Практическая ценность работы состоит в предложенном подходе к анализу результатов диэлектрических исследований, который позволяет выходить за рамки объектов, рассмотренных в диссертационной работе, в разработке и усовершенствовании способов получения композиционных мембран на основе ПВС - ПСК и МФ-4СК – ПСК, в полученных результатах по зависимости протонной проводимости от температуры и влажности окружающей среды.

Достоверность полученных научных результатов определяется тем, что исследование выполнено на современном научном и методическом уровне с использованием широкого комплекса современных методов исследования.

Диссертационная работа Ярошенко Ф.А. представлена на 131 странице и состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка (146 наименований).

Во введении обоснована актуальность, научная и практическая значимость работы, обозначены цели исследования, сформулированы задачи, изложены положения, выносимые на защиту, указаны сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В первой главе проводится анализ литературных данных по протонной проводимости материалов. В ней описаны неорганические и органические протонные проводники, механизмы протонного транспорта. Рассмотрены физико-химические свойства и протонная проводимость гибридных мембран, а

также строение и свойства перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК и поливинилового спирта. В заключении сформулированы задачи и этапы исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Приведены характеристики исходных реагентов. Достаточно подробно описано получение полисурьмяной кислоты гидрохимическим способом, а также композиционных мембран на основе поливинилового спирта и полисурьмяной кислоты методом полива и МФ-4СК и полисурьмяной кислоты - методами полива и *in situ*. Сделан обоснованный выбор методов исследований, позволивших автору исследовать не только изменение состава и структуры соединений, но и провести исследования динамики протонгидратной подрешетки и протонной проводимости соединений. Использование специально разработанной ячейки позволило исследовать диэлектрические параметры и протонную проводимость композиционных и порошкообразных материалов на переменном токе в широком температурном интервале. Параллельное применение методов термогравиметрии и масс-спектрометрии дало возможность провести анализ газообразных продуктов, определить температуры их удаления при термолизе ПСК и получить новые данные о составе образующихся фаз.

Третья глава посвящена исследованиям термолиза полисурьмяной кислоты и полученных композиционных мембран в широком интервале температур 298-1270 К. Подробно рассмотрены составы и структура первых двух фаз, содержащих наибольшее количество молекул воды и представляющих практический интерес. На основании данных масс-спектрометрических исследований газообразных продуктов автор делает вывод о том, что после полной дегидратации оксида сурьмы (V) начинаются процессы восстановления $Sb(V) \rightarrow Sb(III)$, которые приводят к изменению структуры. Нагревание композиционных мембран позволило установить количество введённой полисурьмяной кислоты.

В четвертой главе автор приводит данные по протонной проводимости полисурьмяной кислоты в широком интервале температур (220 – 470 К). Рассмотрены релаксационные и поляризационные процессы, протекающие в полисурьмяной кислоте. Показано, что с увеличением количества молекул воды проводимость полисурьмяной кислоты возрастает, что обусловлено изменением концентрации и подвижности протонов, участвующих в переносе заряда. Повышение температуры ($> 370K$) приводит к уменьшению количества воды и к изменению путей транспорта и энергии взаимодействия протонов с окружением.

Наибольший интерес представляет **пятая глава**, посвященная изучению диэлектрической релаксации и протонной проводимости композиционных мембран, содержащих частицы полисурьмяной кислоты при различных

температурах и относительной влажности. На основании изменения диэлектрической проницаемости и протонной проводимости мембран ПВС+ПСК автор показал, что увеличение количества полисурьмяной кислоты в мембранах на основе поливинилового спирта приводит к снижению энергии активации и росту проводимости. Изменение относительной влажности при исследовании проводимости мембран МФ-4СК+ПСК позволило автору описать влияние влагосодержания на величину проводимости.

В **заключении** приводятся выводы по результатам диссертационной работы, в которых сформулированы основные результаты работы.

При ознакомлении с диссертацией Ярошенко Ф.А. возник ряд замечаний и вопросов.

1. Одним из пунктов научной новизны автор считает то, что им «Впервые показано, что протонная проводимость полученных композиционных материалов существенно зависит от относительной влажности». Возможно, это ново для данной конкретной мембраны, синтезированной автором, но практически для всех полимерных протонпроводящих мембран наблюдается подобная зависимость.

2. В главе 4 диссертации автор пишет, что «Лимитирующей стадией для ПСК состава $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$ является перенос протонов при вращении диакваводородных ионов в гексагональных полостях, образованных 16d- и 8b-позициями». Этот вывод кажется не вполне обоснованным.

3. Хотелось бы, чтобы автор прокомментировал, чем обусловлены достаточно высокие значения протонной проводимости в чистом ПВС, в котором собственная диссоциация и подвижность протонов должны быть ниже, чем в воде.

4. В автореферате на основании обсуждения рисунка 17 автор делает вывод, что понижение энергии активации проводимости МФ-4СК + ПСК относительно МФ-4СК «может быть связано с увеличением влагосодержания и возрастанием числа носителей заряда в результате внедрения ПСК в матрицу мембраны». Не очень понятно отсутствие этого рисунка в диссертации. На чем основано утверждение о том, что увеличение концентрации носителей заряда приводит к понижению энергии активации проводимости?

Сделанные замечания не касаются существа работы и не влияют на общую оценку диссертационной работы, выполненной автором на высоком научном уровне и оформленной в соответствии с требованиями существующих нормативных документов. Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, представлены в семи статьях в рецензируемых российских журналах из перечня ВАК и в тезисах семнадцати докладов на научных конференциях различного уровня, на которых она прошла всестороннюю апробацию.

Считаю, что диссертационная работа Ярошенко Ф.А. является оригинальной, законченной научно-квалификационной работой, которая содержит решение актуальной научной задачи, имеющей важное научное и практическое значение. Все положения и выводы диссертации чётко сформулированы и достаточно строго обоснованы. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04, в частности, пунктам 2,3 и 5. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Представленная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, которые сформулированы в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г. № 842, а её автор, Ярошенко Федор Александрович, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией ионики функциональных материалов ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

 Ярославцев Андрей Борисович

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Сл. тел. 8(495) 633-85-62

E-mail: yaroslav@igis.ras.ru

12.10.2020г.

