

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (ФГАОУ ВО «СПбПУ») Сергеев В. В.



«18» мая 2018г.

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»
на диссертационную работу
Постнова Дмитрия Викторовича
«Синтез и исследование протонпроводящих нанокомпозитов на основе Нафиона и фуллероидных материалов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 — химия твёрдого тела

Актуальность темы диссертационного исследования.

Разработка новых материалов с заданными функциональными свойствами является важной задачей современной науки и техники. Повышенный интерес к композиционным высокомолекулярным твердым электролитам с одной стороны продиктован неуклонным ростом числа сфер их практического применения, с другой стороны тем, что промышленно выпускаемые полимерные электролиты, такие как перфторированный сульфокатионит Нафион, далеко не всегда обладают оптимальным сочетанием характеристик, необходимых в различных процессах и электрохимических устройствах. Так, резкое снижение протонной проводимости Нафиона, происходящее в условиях низкой влажности, является существенным препятствием при создании на его основе низкотемпературных топливных элементов, а также резистивных датчиков влажности.

Модифицирование Нафиона путем введения в его систему пор и каналов наноразмерных частиц рассматривается как перспективный подход для оптимизации транспортных свойств полиэлектролита. К настоящему моменту в качестве модификаторов протонпроводящих полимерных электролитов наиболее детально изучены неорганические наночастицы - оксиды, соли, гетерополикислоты.

Данная работа посвящена системному исследованию фуллероидных материалов (фуллеренов и углеродных нанотрубок различной морфологии, в том числе функционализированных) в качестве допантов в полимер Нафион с целью создания композиционных материалов обладающих высокой протонной проводимостью в условиях низкой влажности. Размеры вводимых углеродных наночастиц близки к размерам пор и каналов Нафиона, что, очевидно, должно оказывать существенное влияние на транспортные характеристики синтезируемых композитов; кроме того, на сегодняшний день фуллероидные материалы изучены в качестве модификаторов полимерных электролитов сравнительно мало, что также подчеркивает актуальность темы диссертационной работы.

По постановке задач исследования, использованным методам их решения и полученным результатам, диссертационная работа Д. В. Постнова соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела (в разделах «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», «Конструирование новых видов и типов

твердофазных соединений и материалов», «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов», «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов»).

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, направленную на выявление закономерностей влияния наноуглеродных допантов (индивидуальные фуллерены C₆₀ и C₇₀, многослойные углеродные нанотрубки различной морфологии, в т.ч. синтезированные по оригинальной методике а также с привитыми группами (-COOH, -SO₃H), водорастворимые производные фуллеренов C₆₀(OH)₂₄₋₂₆, (C₇₀(OH)₁₈₋₂₀, C₆₀(CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃H)₆, C₆₀[C(COOH)₂]₃, C₇₀[C(COOH)₂]₃) на протонпроводящие свойства сульфокатионита Нафион.

В рамках данной работы был осуществлен синтез полимерных композиционных материалов, а также ряда углеродных допантов (многослойных углеродных нанотрубок, водорастворимых производных фуллеренов).

В ходе работы была также предложена методика получения катализатора для синтеза тонких однородных углеродных нанотрубок с малым количеством слоев методом химического осаждения из газовой фазы.

Крайне важными и интересными результатами работы являются предложенные композитные материалы на основе Нафиона содержащие малонат фуллерена C₆₀[C(COOH)₂]₃ и малые концентрации (<0,5 масс %) многослойных углеродных нанотрубок с привитыми группами -COOH, проводимость которых в условиях низкой влажности (RH=12%) более чем на порядок превышает проводимость немодифицированного Нафиона. Так, протонная проводимость композита, содержащего 0,125 масс % кислотнoфункционализированных МУНТ, синтезированных по методике, предложенной в настоящей работе, достигает 4,6*10⁻⁵ См*см⁻¹ в условиях эксперимента против 0,407*10⁻⁵ См*см⁻¹ для немодифицированного Нафиона, что, несомненно, нуждается в дальнейших исследованиях в контексте разработки протонпроводящих мембран для низкотемпературных топливных элементов.

Кобальтсодержащий катализатор, предложенный в данной работе позволил получить образцы тонких (6-8 нм) однородных многослойных углеродных нанотрубок, являющихся эффективными допантами иономера Нафион. Кроме того, разработанная методика синтеза МУНТ имеет существенное самостоятельное значение в современном материаловедении наноуглеродных материалов.

Хочется отметить, что задачи, поставленные диссертантом, решались комплексно, на высоком экспериментальном уровне, а работа Д. В. Постнова представляется завершенным исследованием с положительным научно-практическим результатом.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

При постановке задач исследования и интерпретации полученных результатов автор опирался на достижения в области создания композиционных материалов на основе перфторированных протонпроводящих полимеров, использовал существующие методы и подходы для оценки их характеристик.

Список цитируемой литературы включает 129 наименований, главным образом, последних 15 лет. С учетом накопленных в данной области знаний был проанализирован обширный экспериментальный материал, полученный Д. В. Постновым с помощью различных современных физических и физико-химических методов изучения свойств наноматериалов. Поэтому сформулированные в диссертации научные положения и выводы являются обоснованными и не противоречат базовым теоретическим

представлениям химии твердого тела и физической химии. Обоснованность научных выводов, положений и рекомендаций, сформулированных автором, также подтверждается публикацией основных результатов исследований в 6 статьях в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и апробацией в виде докладов на Российских и международных конференциях различного уровня по профилю работы.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность представленного в диссертации материала не вызывает сомнений. Автором был использован широкий набор современных научно-обоснованных и взаимодополняющих экспериментальных методик, включая синтетические методы получения. Это позволило достоверно и с высокой долей новизны заключить следующее:

- Впервые синтезированы и охарактеризованы композиты на основе полимерного электролита Нафион и функционализированных фуллеренов $C_{60}(CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3H)_6$, $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, $C_{70}[C(COOH)_2]_3$.

- Установлено влияние вносимых нанougлеродных модификаторов на протонпроводящие свойства композитов. Для отдельных систем отмечен рост протонной проводимости более чем на порядок в условиях низкой влажности ($RH < 40\%$), притом, что введение допанта не влияет на способность композитов удерживать в своей структуре дополнительную влагу, способную участвовать в протонном переносе.

- Данные 1H ЯМР-исследования синтезированных композитов свидетельствуют об уменьшении протонной подвижности непосредственно в ионных кластерах полимера, происходящей при модифицировании. При этом облегчается протонный транспорт в узких каналах (от кластера к кластеру), на что косвенно указывают данные импедансной спектроскопии.

- Анализ экспериментальных данных показал, что в условиях низкой влажности ($RH < 40\%$) увеличение протонной проводимости (трансляционной подвижности протонов) полимерных композитов, наблюдаемое при модифицировании, достигается в первую очередь за счет изменения геометрии ионных кластеров полимера.

Выводы, сделанные автором представляются достоверными и имеют новизну, которая может быть использована при подборе материалов для создания гибридных мембран низкотемпературных топливных элементов, чувствительных элементов датчиков влажности.

Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов

1. Автором предложен новый катализатор для синтеза тонких однородных углеродных нанотрубок с малым количеством слоев методом химического осаждения из газовой фазы. Успешно осуществлен синтез образцов нанотрубок по предложенной методике, что создает перспективу для ее промышленной реализации.

2. Предложено как минимум два перспективных полимерных композиционных материала для дальнейших испытаний в качестве мембран низкотемпературных топливных элементов. Ряд композитов успешно испытан в качестве чувствительных элементов резистивных датчиков влажности.

3. Установленные в работе закономерности изменения протонной проводимости полиэлектролита Нафион при модифицировании фуллероидными материалами могут позволить прогнозировать свойства аналогичных систем «матрица-допант» при создании новых материалов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты работы могут быть интересны для практического использования в научных организациях и учебных заведениях, как при разработке методов получения протонпроводящих композитных мембран различного назначения, так и при постановке практических занятий для студентов по химическим направлениям подготовки. К таким

учреждениям можно отнести Московский, Санкт-Петербургский, Тюменский государственные университеты, Уральский федеральный университет, Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Институт химии твердого тела УрО РАН.

Замечания и вопросы по содержанию диссертации

1. В работе в качестве наполнителей использован ряд наноуглеродных материалов, включая углеродных нанотрубки собственного производства. При этом, в целом, не очевидны мотивировки автора для проведения подобных исследований: в настоящее время доступен ряд, в том числе отечественных углеродных продуктов высокого качества.
2. Практически не проводится исследований частиц катализатора, полученных на различных подложках, несмотря на то, что такие исследования могли бы существенно расширить общие представления о процессе синтеза УНТ.
3. Выводы о качестве полученного углеродного продукта делаются только на основании его исследований методом ПЭМ. Оценка качества полученных УНТ проводится в основном визуально, на основе личных впечатлений автора. Приведен единственный спектр КР. Введение таких количественных критериев как ширина распределения диаметров УНТ, дефектность УНТ в зависимости от технологических параметров синтеза позволило бы более осознанно подойти к выбору методов синтеза и к общей оценке результатов свойств композиционных материалов.
4. Термогравиметрический анализ композиционных материалов с наноуглеродным структурами (рис.4.30) проводился в интервале температур от комнатной до 600°C, однако в работе обсуждается только участок кривых до 200°C, т.е. участок на котором в приведенном масштабе рисунка кривые потери массы фактически совпадают, а результаты, полученные в температурном интервале 200-600°C (участок на котором видны существенные отличия в ходе кривых) не обсуждаются. Следовало бы провести более детальное изучение на влагоудерживающей способности исследуемых композитов до 200 °C или хотя бы изменить масштаб рисунка.
5. Какие эффекты автор наблюдал при росте массовой доли углеродных нанотрубок в протонпроводящих композитах. Как это сказывается на характеристиках синтезированных полимерных пленок?

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о диссертационной работе. Диссертация и автореферат в целом написаны грамотно (хотя и встречаются опечатки), оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11 - 2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления». Автореферат диссертации в достаточной степени отражает общее содержание диссертационной работы.

Заключение

Ведущая организация считает, что диссертационная работа Постнова Д. В. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком экспериментальном уровне.

В ней содержатся научно обоснованные решения проблемы создания композиционных полимерных электролитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, выявлены закономерности изменения транспортных свойств полученных материалов, что имеет существенное значение для развития химии твердого тела.

По актуальности, новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований работа соответствует требованиям п. 9, 10 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 (с изменениями Постановления от 21 апреля 2016 г. № 335). Автор диссертации, Постнов Дмитрий Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 — химия твёрдого тела.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры «Технология и исследование материалов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (протокол № 7 от 17 мая 2018 г.).

Отзыв подготовил:

профессор кафедры «Технология и исследование материалов». Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» д.т.н., профессор Толочко Олег Викторович

Профессор кафедры ТИМ, д.т.н.

Толочко О. В.

Ученый секретарь кафедры ТИМ

Богомолова Е. В.

Зав. кафедры ТИМ, д.т.н., проф.

Цеменко В. Н.

195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29,
Химический корпус
тел. (812) 5527373, ol_tol@hotmail.com
Веб-сайт: <http://www.spbstu.ru/>

Подпись *Толочко О. В., Богомолова Е. В., Цеменко В. Н.*
УДОСТОВЕРЯЮ
Ведущий специалист
по кадрам *Васильева М. А.*
В. 05

