

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Тицкой Екатерины Витальевны на тему "**Электрохимические характеристики перфторполимеров в составе водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими PtCu/C катализаторами**", представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6 Электрохимия (химические науки)

Актуальность темы

Топливные элементы представляют собой одну из самых перспективных технологий для обеспечения устойчивого и чистого энергоснабжения в будущем. Они преобразуют химическую энергию топлива, обычно водорода, в электрическую энергию с высокой эффективностью и минимальными выбросами вредных веществ. Актуальность топливных элементов возрастает на фоне глобальных вызовов, таких как изменение климата, истощение ископаемых ресурсов и необходимость перехода к более экологически чистым источникам энергии.

Одним из ключевых аспектов повышения эффективности топливных элементов является поиск новых типов электрокатализаторов. Каталитические системы на основе платины являются одними из наиболее эффективных и широко используемых материалов. Биметаллические системы с использованием d-металлов могут значительно увеличить активность реакций благодаря синергии между компонентами, что позволяет снизить количество необходимого дорогостоящего платинового материала и улучшить общую производительность устройства. Однако, d-металлы, выщелачиваясь, способны отравлять мембрану, что приводит к ухудшению её проводимости и снижению общей производительности топливного элемента. Понимание механизмов взаимодействия катионов d-металлов с мембраной позволяет разработать методы защиты от такого рода загрязнений, а также улучшить состав материалов для мембран и катализаторов.

Научные исследования Тицкой Е.В. были поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00637) и Российского научного фонда (проект № 22-29-00938), а также были отмечены именной стипендией администрации Краснодарского края, что также подтверждает актуальность проведенных исследований.

В работе Тицкой Е.В. получены ряд **новых научных результатов**, имеющих **теоретическую и практическую значимость**. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести следующие:

Предложен метод расчета чисел переноса противоионов для мембраны в смешанной ионной форме без учета коионов, соответствующий условиям работы в водородно-воздушном топливном элементе.

Установлено, что увеличение количества меди в составе PtCu/C катализаторов со структурой сплав приводит к снижению плотности генерируемого МЭБ тока, однако его сопротивление практически не зависит от содержания меди в катализаторе.

В процессе ресурсных испытаний увеличиваются диффузионный и кинетический вклады в импеданс МЭБ, а омическое сопротивление остается постоянным.

Установлено, что увеличение содержания меди в составе биметаллического катализатора в первую очередь проявляется в увеличении диффузионного и омического сопротивления.

Обнаружено, что в результате кислотной обработки биметаллических катализаторов происходит неполное удаление слабо связанной меди с их поверхности, и при работе МЭБ она частично переходит в полимерный электролит.

Установлено, что определяющим фактором в снижении эффективности работы водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическим PtCu/C электрокатализатором является торможение реакции восстановления кислорода из-за отравления ионами меди перфторполимера в катодном каталитическом слое, в то время как переход ионообменной мембраны в смешанную H^+ / Cu^{2+} -форму существенного влияния не оказывает.

Полученные данные развивают **теоретические представления** о влиянии катионов меди в составе биметаллического платинородного катализатора на полимерные компоненты МЭБ водородовоздушного топливного элемента. **Практическая значимость** работы обусловлена обнаружением определяющего влияния катионов меди в составе катализатора на каталитический слой МЭБ

Достоверность полученных результатов, а также **обоснованность научных положений и сделанных выводов** обеспечивается применением

комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа, согласованностью полученных результатов с известными из литературы. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня, довольно полно опубликована в реферируемых журналах.

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, из них 4 статьи опубликованы в реферируемых журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus и рекомендуемых ВАК РФ для публикации результатов диссертаций по специальности 1.4.6 Электрохимия.

Работа хорошо структурирована, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, имеет 49 рисунка, 8 таблиц и 152 наименований списка использованных источников, приложение. Диссертация и автореферат оформлены согласно предъявляемым к ним требованиям и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Во *введении* к диссертации поставлена практическая и научная актуальность исследуемой темы и показана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, выделены новые научные результаты, полученные в работе, их теоретическая и практическая значимость, достоверность, личный вклад автора и суммированы основные положения работы, выдвигаемые на защиту.

В *первой главе* представлен детальный обзор литературных источников. Обсуждаются основные компоненты топливных элементов и пути повышения эффективности работы каждого из них. Особое внимание уделено деградации компонентов мембранно-электродного блока.

Во *второй главе* описаны объекты исследования, а также изложены методики проведенных экспериментов и способы обработки полученных экспериментальных данных.

В *третьей главе* обсуждаются результаты исследования свойств мембраны МФ-4СК в растворах, содержащих катионы меди и водорода, а

также результатов эксперимента по оценке химической стабильности мембраны в присутствии ионов меди. Проведены измерения и рассчитаны числа переноса ионов водорода в мембране. Установлено, что предположение о существенном ускорении процесса разрушения мембран при их работе в качестве полимерного электролита в топливном элементе в присутствии катионов меди не получило подтверждения.

Четвертая глава посвящена изучению электрохимических характеристик мембранно-электродных блоков с биметаллическими катализаторами. Показано, что увеличение содержания меди в материале приводит к снижению плотности тока в МЭБ, в то время как его сопротивление практически не зависит от количества меди в катализаторе. Установлено, что присутствие в мембране катионов меди в количестве до 15% от ее обменной емкости не оказывает существенного влияния на транспорт протонов. Показано, что основной причиной снижения характеристик мембранного электродного блока при использовании $PtCu_x/C$ электрокатализаторов является ограничение транспорта, вызванное отравлением ионами меди перфторсульфокислоты, входящей в состав каталитического слоя, и частичная блокировка поверхности наночастиц катализатора, приводящая к кинетическому торможению катодной реакции, а не загрязнение протонообменной мембраны МФ-4СК катионами меди.

В *заключении* приводятся выводы, которые точно и в полной мере отражают основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Квалификационная работа Тицкой Е.В. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Не совсем понятен смысл фразы «слабо связанные атомы» которая употребляется на стр. 6, 7, 45, 74, 92, 96, 98, 99 текста диссертации. Если «сильно связанными» являются атомы, которые не удаляются путем кислотной обработки из сплава, в отличие от «слабо связанных», то вряд ли это роль силы химической связи. На мой взгляд, более уместным было бы использование термина «поверхностные атомы».
2. На рисунке 28 приводятся билогарифмические зависимости электропроводности мембран МФ-4СК в растворах электролитов и их эквимольной смеси, а в таблице 3 приведены расчёты точек

изопроводимости и структурные параметры мембран МФ-4СК на основании упомянутых зависимостей. Какова погрешность произведенных расчетов с учетом достоверности аппроксимации билогарифмических зависимостей?

3. Не до конца ясен смысл тестирования МЭБ с Cu/C материалом в том же диапазоне потенциалов, что и для платиносодержащих катализаторов, т.к. при повышении потенциала до значений выше 0,6 В медь начнет активно растворяться.
4. При условии полного растворения меди из Cu/C почему теоретическая степень насыщения мембраны ионами меди, приведенная в таблице 7, у данного образца отсутствует.
5. В классическом варианте уравнение Тафеля связывает перенапряжение и логарифм плотности тока. Насколько объективными будут рассчитанные величины токов обмена с учетом того, что был использован потенциал электрода вместо перенапряжения (раздел 4.3)?
6. Не совсем удачным является название главы 3 «Результаты и их обсуждение», т.к. обсуждение результатов исследования происходит ещё и в главе 4.
7. В работе присутствуют опечатки и неточности. Например, на стр. 46 и 75 приведены разные наименования производителей одного и того же катализатора – JM20 (Johnson Matthey и Johnson Mattew). В части таблиц и графиков в качестве разделителя целой и дробной части используется символ «,», а в другой части символ «.»

Несмотря на высказанные замечания, стоит признать, что они не влияют на общую высокую и положительную оценку данной работы и носят в основном дискуссионный или рекомендательный характер.

Заключение. Диссертация Тицкой Екатерины Витальевны на тему "Электрохимические характеристики перфторполимеров в составе водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими PtCu/C катализаторами", является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача по изучению электрохимических и сорбционных свойств перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК в составе мембранно-электродного блока низкотемпературного водородо-воздушного топливного элемента с биметаллическими платинородными катализаторами.

Работа полностью соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (со всеми последующими изменениями), и паспорту специальности 1.4.6 Электрохимия в пп. 1, 5, 7, 10, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6 Электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

Доцент кафедры электрохимии
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», кандидат химических наук (02.00.05 – электрохимия)

Иван Николаевич Новомлинский

02 декабря 2024 г.

Ученый секретарь ЮФУ



Личную подпись

оставляю

и секретарь Совета

федерального университета

Мирошниченко О.С.

Новомлинского И.Н.

02 декабря 2024 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

344090, ул.Зорге 7, г.Ростов-на-Дону

Тел. 8-(863)-297-51-51

e-mail: novomlinskiy@sfedu.ru