

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Тицкой Екатерины Витальевны
«Электрохимические характеристики перфторполимеров в составе водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими PtCu/C катализаторами»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

В связи с развитием водородной энергетики, очень актуальным вопросом является достижение необходимого срока службы водородно-воздушных топливных элементов на основе полимерных мембран для экономической целесообразности их практического применения. Именно недостаточная долговечность является одним из основных барьеров, ограничивающих применение таких устройств, в частности, в транспорте. Поиск способов оценки деградации компонентов мембранно-электродного блока, а также исследования, направленные на изучение механизмов деградации, возможности стабилизации компонентов с целью увеличения ресурса компонентов являются актуальными. Диссертационная работа Тицкой Екатерины Витальевны посвящена изучению стабильности свойств перфторированных сульфосодержащих мембран МФ-4СК в составе мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента в присутствии биметаллических платино-медных катализаторов. **Целью** исследования являлось определение влияния присутствия ионов меди на проводящие свойства перфторсульфополимерных мембран МФ-4СК, их химическую стабильность и характеристики мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическим платино-медным катализатором. Несомненной ценностью работы является то, что автор рассматривает взаимное влияние компонентов мембранно-электродного блока в ходе работы топливного элемента, в то время как большинство работ сфокусированы на одном из компонентов. Таким образом, **актуальность научного исследования** не вызывает сомнений, а с точки зрения практического применения показаны причины снижения мощности топливного элемента после длительной эксплуатации.

Результаты, представленные в диссертации, безусловно, имеют **научную новизну**. Изучено влияние присутствия меди в катализаторе на отравление и

характеристики компонентов мембранно-электродных блоков. Исследовано влияние присутствия катионов меди в каталитическом слое и электролите на ионный состав и сопротивление материала.

К несомненным преимуществам работы можно отнести результаты ресурсных испытаний мембранно-электродных блоков с различными катализаторами, что позволило выявить составы с пониженным содержанием платины, которые перспективны для твердополимерных низкотемпературных топливных элементов. Таким образом, **практическая значимость** результатов работы не вызывает сомнений.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются использованием комплекса современных инструментальных методов исследования, а также комплексным исследованием сорбционных и электрохимических свойств перфторсульфополимерной мембраны как вне, так и внутри мембранно-электродного блока. Научные положения, выносимые на защиту, и выводы соответствуют поставленным цели и задачам и не противоречат литературным данным. Материалы диссертации достаточно полно опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах, а также апробированы на международных и всероссийских конференциях.

Диссертация Тицкой Екатерины Витальевны по **содержанию и структуре** соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа включает в себя введение, обзор литературных данных, описание методики экспериментальных исследований, результаты и их обсуждение, выводы, список использованных источников (152 наименования). Работа изложена на 116 страницах и содержит 49 рисунков и 8 таблиц.

Во **введении** содержатся постановка цели и задач диссертационного исследования, отмечается актуальность, обсуждаются научная новизна, теоретическая и практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных, в котором описан принцип работы водородно-воздушного топливного элемента, его компоненты, в частности, катализаторы, твердополимерные электролиты. В главе проанализированы причины и описаны механизмы деградации ключевых компонентов (катализатора и твердополимерного электролита) топливного

элемента. На основании обобщения литературных данных обоснован выбор объектов исследования.

Во **второй главе** описаны используемые материалы, методы их исследования и методики формирования мембранно-электродных блоков и их тестирования.

Третья глава посвящена исследованию влияния присутствия ионов меди в растворах электролитов на свойства перфторсульфополимерной мембраны. Определены зависимости проводимости и чисел переноса для мембраны МФ-4СК от соотношения ионов H^+/Cu^{2+} и концентрации растворов исследуемых электролитов. Рассчитана константа ионообменного равновесия системы мембрана-раствор $H_2SO_4-CuSO_4$. В главе представлены результаты исследования химической стабильности мембран в контакте с раствором перекиси водорода в присутствии ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} . Выявлено, что присутствие ионов Cu^{2+} не приводит к существенному ускорению химической деградации перфторсульфополимерной мембраны.

В **четвертой главе** описаны результаты тестирования мембранно-электродных блоков с биметаллическими платино-медными катализаторами различного состава в водородно-воздушном топливном элементе. Установлено определяющее влияние содержания меди в катализаторе на величину диффузионного и омического сопротивления системы. Показано, что растворение меди, присутствующей в биметаллическом катализаторе, приводит к замещению протонов в иономере каталитического слоя и снижению скорости электрохимической реакции на катоде.

На основании обобщения полученных результатов сформулированы обоснованные **выводы** по работе, которые соответствуют ее цели и задачам.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы:

1. Обзор литературы не вполне раскрывает состояние исследований в выбранной области. Основная его часть посвящена описанию катализаторов и каталитических слоев, хотя они не являются основными объектами исследования. Методы ускоренной деградации электролитов и компонентов мембранно-электродных блоков раскрыты не полностью, например, наиболее часто используемый метод стресс-тестирования электролитов топливных элементов (изменение напряжения разомкнутой цепи) в работе не описан. В обзоре литературы

также в большинстве случаев не указаны объекты исследования (мембраны) и условия проведения эксперимента (температура, влажность), хотя именно адекватный выбор рабочих условий может влиять на продолжительность работы компонентов мембранно-электродных блоков. В диссертации автор опирается преимущественно на работы, опубликованные до 2019 года (лишь 20% цитируемой литературы опубликована за последние 5 лет). Принимая во внимание интенсивность развития выбранного направления, следовало большее внимание уделить последним исследованиям.

2. При расчете степени насыщения ионами меди (формулы 2 и 3 в диссертации) не учитывается изменение влагосодержания мембран. При этом в расчете используется ионообменная емкость мембраны (Q), которая ранее (в таблице 1) приведена по отношению к массе мембраны в набухшем состоянии (вероятно, в протонной форме). В формуле 2 в диссертации (стр. 49) не учитывает заряд ионов меди.

3. При исследовании химической стабильности мембран с помощью реактива Фентона выбрана высокая концентрация перекиси (30%) и ионов железа (100 м.д.). Чем обусловлен такой выбор? К сожалению, в работе не приведены данные по изменению массы мембран в сухом состоянии после обработки реактивом Фентона. Предположение, высказанное в диссертации на стр. 71, о том, что основным механизмом химической деградации исследуемых мембран МФ-4СК является уменьшение длины основной цепи за счет удаления концевых карбоксильных групп в работе никак не подтверждено. Целесообразно в качестве образца сравнения использовать мембрану, обработанную в аналогичном температурном режиме в воде, чтобы учитывать вклад гидротермальной обработки в измерение свойств мембран.

4. Заключение о том, что наблюдаемые отличия в величинах сопротивления мембранно-электродных блоков с различными катализаторами обусловлены ионной формой полимерного электролита (стр. 76, 86 диссертации) не вполне корректно, поскольку сопротивление отличается уже в начале эксперимента. В данном случае следует принимать во внимание электрохимическую активность катализатора. Также в работе получены низкие значения мощности мембранно-электродных блоков. Можно предположить, что причиной является низкая рабочая

температура (25°C). Повышение рабочей температуры помимо снижения сопротивления и увеличения скорости каталитических реакций способствует улучшению контакта между компонентами мембранно-электродного блока и способствует росту мощности.

5. Каким методом доказан обмен протонов в иономере каталитического слоя на ионы меди со стороны катода? Интересным является определение количества меди в выделяемой в ходе работы топливного элемента воде.

6. В работе имеются неточности и ошибки, некоторые из которых затрудняют понимание материала. Например:

- В тексте диссертации достаточно много повторов (в различных главах и разделах повторяются общие тенденции, приводятся идентичные уравнения реакции ит.д.). В главе, посвященной результатам исследований, большое внимание уделено обоснованию выбора метода исследований. Более уместным было бы привести это в обзоре литературы.

- В экспериментальной части отсутствует описание некоторых ключевых деталей. Например, при формировании мембранно-электродных блоков не указано количество сажи, иономера в каталитическом слое (при этом по данным рентгеноспектрального микроанализа (табл. 8 диссертации) доля атомов фтора в каталитическом слое достаточно высока и достигает 40%); не указана влажность питающих газов при измерении электрохимических характеристик мембранно-электродных блоков. В диссертации не описано определение структурных параметров мембран и не приведена ссылка на такую работу, хотя параметры используются в расчетах. Более корректным было бы использование скорости выделения фторид-ионов в ходе работы мембранно-электродного блока, а не их концентрации (стр. 91 диссертации), кроме того, в работе не указано время эксперимента. Не ясно с какой целью приведено подробное описание катализаторов, хотя эти работы выполнены не диссертантом. В подписях к рисункам и таблицам почти нигде не указаны объекты исследования, условия эксперимента.

- В тексте встречаются неточности. Например, ряд ионов, «увеличивающих скорость химической деградации», приведенный на стр. 36 диссертации расположен в порядке уменьшения, при этом ссылка 113 не соответствует тексту. Выдерживание при 80°C названо кипячением, подробно описана методика эксперимента вплоть до

кондиционирования, однако нет данных о том, какая мембрана использована (стр. 39). В таблице 1 экспериментальной части указаны 2 партии мембран, в то время как в описании выше речь идет о трех партиях. Как связаны толщина мембран и возможность их исследований (стр. 43)?

- На рис. 3 диссертации ошибка в составе боковой цепи полимера; некоторые рисунки приведены на английском языке; на рис. 5 на аноде должен быть водород.

- Используются неудачные формулировки. Некорректно использовать «реактив Фентона» по подношению к раствору перекиси водорода и перекиси водорода в присутствии ионов меди. Например: «гидрофобная часть стабилизирует морфологию мембран»; «точечные дефекты» (стр. 16) применительно к мембранам (вероятно, речь идет о механических повреждениях); по изменению внешнего вида мембран нельзя судить об их химической стабильности (стр. 19), «газодиффузионный слой, выполняющий роль электрода» (стр. 12); «протоны водорода» (стр. 13), «эфирных боковых цепей» (стр. 14), «иономер нафтона» (стр. 37).

Приведенные замечания не снижают ценности и значимости диссертационного исследования, по большей части, не являются принципиальными, носят дискуссионный и рекомендательный характер и не влияют на общее положительное впечатление от работы.

Заключение

На основании рассмотрения материалов диссертации, автореферата и публикаций автора можно заключить, что представленная работа является законченным научно-квалификационным исследованием. Автореферат и опубликованные автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации. По новизне, актуальности, теоретической и практической значимости проведенных исследований и их результатов диссертационная работа Тицкой Екатерины Витальевны на тему: «Электрохимические характеристики перфторполимеров в составе водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими PtCu/C катализаторами», отвечает требованиям ВАК РФ и соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции) в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности

1.4.6. Электрохимия, а ее автор, Тицкая Екатерина Витальевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук (специальность 1.4.15. Химия твердого тела)

Сафронова Екатерина Юрьевна

20.11.2024 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
рабочий телефон: +7 (495) 775-65-85 (доб. 411)
e-mail: safronova@igic.ras.ru

