

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке, инновациям  
и цифровизации ФГБОУ ВО

Воронежский государственный  
университет», доктор физико-

математических наук, доцент



*Юсашт* Д.В. Костин  
«07» ноября 2024 года

### Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу 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 химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

#### Актуальность темы исследования.

Развитие электрохимической энергетики подразумевает решение задач по разработке новых электродных и мембранных материалов для создания перспективных энергоконверсионных устройств, прежде всего, топливных элементов. При этом для эффективной работы водородных низкотемпературных твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) требуются электрокатализаторы и протонообменные мембраны, физико-химические и эксплуатационные характеристики которых при совместном использовании не снижают рабочие параметры топливного элемента в целом, а при определенном сочетании обеспечивают наиболее оптимальный уровень эффективности функционирования мембранно-электродного блока (МЭБ). Биметаллические наноматериалы на основе платины и *d*-металлов обладают рядом преимуществ при создании электродов топливных элементов с твердополимерным мембранным электролитом, включая низкую стоимость, более развитую поверхность и более высокую стабильность. В то же время склонность таких материалов к селективному растворению в условиях

эксплуатации элемента может приводить к отравлению ионообменной мембраны и снижению эффективности работы топливного элемента.

Таким образом, актуальной является задача поиска способов, позволяющих сочетать положительные качества биметаллических катализаторов и ионообменных мембран без существенного снижения характеристик отдельных компонентов мембранно-электродного блока, поскольку это позволит сформулировать принципы создания водородных топливных элементов с новыми электрокатализаторами, перспективных для коммерческого использования. Диссертационное исследование Тицкой Е.В. направлено на решение этой задачи, поскольку целью работы является, согласно тексту диссертации, «изучение электрохимических и сорбционных свойств перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК в составе мембранно-электродного блока низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими платиномедными катализаторами».

Исследования, проведенные в рамках диссертационной работы Тицкой Е.В., поддержаны грантами РФФИ (проект № 20-08-00637) и РНФ (проект № 22-29-00938).

**Общая характеристика работы.** Представленная диссертационная работа, изложенная на 117 страницах, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников из 152 наименований, приложения; содержит 49 рисунков, 8 таблиц. Автором выполнен обстоятельный обзор литературных публикаций по теме диссертации, в котором обоснована актуальность темы исследований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Тицкой Екатерины Витальевны представляет собой логично выстроенное, завершенное научное исследование, посвященное установлению влияния меди в составе биметаллических платиномедных катализаторов на степень деградации перфторполимеров в составе мембранно-электродного блока низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента.

**Оценка новизны полученных результатов.** Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые научные результаты, наиболее значимые из которых следующие.

Выявлены условия, при которых использование биметаллических платиномедных PtCu/C катализаторов на электродах низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента приводит к изменению ионного состава твердополимерного электролита (протонообменной мембраны МФ-4СК) после его работы в мембранно-электродном блоке, при этом отравление мембраны катионами меди является основной причиной снижения эффективности катодной реакции и, как следствие, электрохимических характеристик мембранно-электродного блока в целом.

Найдено, что снизить указанный негативный эффект позволяет предварительная кислотная обработка платиномедных катализаторов, поскольку за счет селективного растворения слабосвязанной меди существенно снижается вероятность отравления перфторполимера в ходе эксплуатации мембранно-электродного блока в составе водородно-воздушного топливного элемента.

**Достоверность полученных результатов** обусловлена применением комплекса современных методов исследования проводящих, сорбционных, электрохимических и морфологических характеристик протонообменной мембраны МФ-4СК в смешанных растворах, содержащих катионы меди и водорода, в том числе в составе мембранно-электродного блока низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента: грамотно и обоснованно использованы методы электрохимической импедансной спектроскопии, циклической и линейной вольтамперометрии, мембранной кондуктометрии, сканирующей электронной микроскопии, фотоэлектроколориметрии, ионной хроматографии. Достоверность проведенных исследований подтверждается соответствием результатов, полученных в работе, опубликованным в ведущих научных изданиях и корректно принятым допущениям. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электрохимии.

Результаты диссертации изложены в 13 печатных работах. Основные результаты изложены в 4 работах, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science и рекомендуемых ВАК РФ, и неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

**Практическая значимость диссертации и рекомендации по ее использованию.** Практическая значимость результатов диссертационного исследования подтверждается выявлением составов биметаллических платиномедных PtCu/C катализаторов с относительно низким содержанием платины и значимо сниженным эффектом отравления ионами меди мембранного электролита, которые являются перспективными для применения в водородно-воздушных топливных элементах.

#### **Общие замечания и вопросы по диссертационной работе:**

При чтении диссертации и автореферата возникают следующие замечания и вопросы:

1. В работе предложено использовать зависимость электропроводности исходной мембраны МФ-4СК от доли ионов меди в мембране, находящейся в смешанной  $H^+/Cu^{2+}$ -форме, в качестве градуировочной для определения ионов меди в мембранах, прошедших тестирование в составе МЭБ с биметаллическими катализаторами. Прогностическая способность установленной зависимости не подтверждена в работе и вызывает сомнения. Характеристики градуировочной зависимости, а также оценка правильности и воспроизводимости определения с ее помощью ионов меди не представлены. Данные оценки степени насыщения мембран ионами меди после тестирования в МЭБ на основании значений ее электропроводности находятся в противоречии с данными, установленными теоретически в предположении, что все частицы растворенной меди из катализатора сорбировались мембраной, и экспериментально посредством фотометрического детектирования десорбированных ионов меди (табл. 5 автореферата). Наиболее вероятно, что столь существенная ошибка переопределения (от 1.5 до 6.5 раз) обусловлена изменением условий переноса протона и катионов меди в мембране и, соответственно, их вкладов в электропроводность мембраны, прошедшей тестирование в МЭБ, по сравнению с исходной мембраной с тем же соотношением концентраций противоионов.

2. Как автор объясняет то, что для мембраны в смешанной  $H^+/Cu^{2+}$ -форме при увеличении степени насыщения мембраны ионами меди больше 0.7 электропроводность мембраны не изменяется (рис. 26), в то время как в интервале степени насыщения 0-0,7 электропроводность монотонно снижалась?

3. Для расчета констант ионного обмена необходимо знать коэффициенты активности ионов. Как они были определены? Можно ли определить константу ионного обмена из изотерм адсорбции?

4. Насколько оправданным, судя по полученным результатам, является использование именно биметаллических платинородных катализаторов, учитывая выявленный негативный эффект ионов меди на характеристики мембранного электролита топливного элемента? Опираясь на данные рис. 34 и 37, представляется целесообразным полностью вытравить медь из исходной биметаллической системы, поскольку очевидно, что снижение доли меди и тем более ее селективное растворение из PtCu/C катализаторов (зачастую сопровождаемое существенными морфологическими изменениями) в совокупности способствуют повышению их активности.

5. Можно ли в принципе разделить омический, кинетический и диффузионный вклады в импеданс мембраны: являются ли они взаимосвязанными или все же взаимонезависимыми?

6. Диссертация и автореферат не лишены опечаток. Имеются неудачные выражения и словосочетания, например, «протоны водорода» (стр. 13).

Отмеченные недостатки не снижают общей высокой теоретической и практической значимости выполненных Тицкой Е.В. исследований, а вопросы и замечания могут быть использованы при развитии данного направления исследований.

### **Заключение**

В целом диссертация Тицкой Екатерины Витальевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для мембранной электрохимии и электрохимического материаловедения. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы. По актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов работа Тицкой Екатерины

Витальевна соответствует требованиям п.п.9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми последующими изменениями) и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пп. 7, 10, а ее автор Тицкая Екатерина Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на совместном заседании кафедры физической химии и кафедры аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (протокол № 1004-10 от 07.11.2024).

Отзыв составил:

Заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «ВГУ»,  
доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия),  
доцент

 Козадеров Олег Александрович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Сайт организации: <https://www.vsu.ru>

Электронная почта: [ok@chem.vsu.ru](mailto:ok@chem.vsu.ru)

Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1

Телефон: +7 (473) 220-85-46

Подпись Козадерова О.А. заверяю

Ученый секретарь

Ученого совета ФГБОУ ВО «ВГУ»



Лопаева Мария Артуровна