

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.320.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело N _____
решение диссертационного совета от 20 декабря 2024 г. № 15

О присуждении Тицкой Екатерине Витальевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электрохимические характеристики перфторполимеров в составе водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими PtCu/C катализаторами» по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки) принята к защите 15 октября 2024 г., протокол № 9, диссертационным советом 24.2.320.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, приказы о создании № 352/нк от 19.06.2014 г., об установлении полномочий №561/нк от 03.06.2021.

Соискатель, Тицкая Екатерина Витальевна, 30 августа 1996 года рождения, в 2018 г. с отличием окончила бакалавриат ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.03.01 Химия, в 2020 году – магистратуру ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.04.01 Химия, профиль Электрохимия, в 2024 году – аспирантуру ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, профиль 02.00.05 Электрохимия. В настоящий момент работает старшим лаборантом кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего образования ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – Фалина Ирина Владимировна, доктор химических наук, доцент, заведующая кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты:

Сафронова Екатерина Юрьевна – доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионики функциональных материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук;

Новомлинский Иван Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры электрохимии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (г. Воронеж), в своем положительном отзыве, подписанном Козадеровым Олегом Александровичем, доктором химических наук, доцентом, заведующим кафедрой физической химии, указала, что диссертация Тицкой Е.В. 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.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ по теме диссертации, из них 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также 9 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских научных конференций. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. В публикациях соискателя рассмотрены особенности работы низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими платино-медными катализаторами [*Operation features of PEMFCs with De-alloyed PtCu/C catalysts*

/ Pavlets A., Titskaya E., Alekseenko A., Pankov I., Ivanchenko A., Falina I. // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2024. - 50. - P. 458-470], влияние состава платино-медных катализаторов на полимерный электролит топливного элемента [*Influence of PtCu/C Catalysts Composition on Electrochemical Characteristics of Polymer Electrolyte Fuel Cell and Properties of Proton Exchange Membrane* / Falina I., Pavlets A., Alekseenko A., Titskaya E., Kononenko N. // *Catalysts*. - 2021. - Vol. 11 is. 9. - P. 1063.], а также равновесные [*Estimation of Ion-Exchange Equilibrium Constant Using Membrane Conductivity Data* / Falina I.V., Kononenko N.A., Demina O.A., Titskaya E.V., Loza S.A. // *Colloid Journal*. - Vol. 83. - Is. 3. 2021. P. 379-386.] и электротранспортные [*Electrotransport Properties of Perfluorinated Cation-Exchange Membranes of Various Thickness* / Falina I., Loza N., Brovkina M., Titskaya E., Timofeev S., Kononenko N. // *Membranes*. - 2023. V. 13 (873). - P. 1-12.] характеристики полимерных ионообменных мембран.

Основные результаты диссертационного исследования обсуждены на профильных конференциях международного и всероссийского уровней. Анализ литературных данных, экспериментальная часть выполнены соискателем самостоятельно, научная интерпретация результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем. Все работы опубликованы в соавторстве.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы, все положительные, в ряде из них имеются замечания и вопросы по литературному обзору (официальный оппонент д-р. хим. наук Сафронова Е.Ю.); зависимости электропроводности мембраны в смешанной ионной форме от степени насыщения ионами меди (ведущая организация, канд. хим. наук Сенчихин И.Н.); расчету константы ионного обмена (ведущая организация, канд. хим. наук Каюмов Р.Р.) и чисел переноса противоионов в мембране (канд. хим. наук Сенчихин И.Н.); необходимости учета влагосодержания мембран при расчете степени насыщения ионами меди (официальный оппонент д-р. хим. наук Сафронова Е.Ю.) и доказательству полноты десорбции ионов меди из мембраны (д-р. техн. наук Кардаш М.М.); расчету степени насыщения после тестирования мембранно-электродных блоков (МЭБ) с медным катализатором (официальный оппонент канд. хим. наук Новомлинский И.Н.); расчету точек изопробности и структурных параметров мембран МФ-4СК в растворах

электролитов (канд. хим. наук Тимофеев С.В.) и величин токов обмена катодной реакции (официальный оппонент канд. хим. наук Новомлинский И.Н.); методике исследования химической стабильности мембран с помощью реактива Фентона (официальный оппонент д-р. хим. наук Сафронова Е.Ю., канд. хим. наук Тимофеев С.В.); оценке величин сопротивления (официальный оппонент д-р. хим. наук Сафронова Е.Ю., канд. хим. наук Сенчихин И.Н.) и удельной мощности (д-р. техн. наук Кардаш М.М.) МЭБ с платино-медными катализаторами; разделению омического, кинетического и диффузионного вкладов в импеданс мембраны (ведущая организация); режиму тестирования МЭБ с медным катализатором (официальный оппонент канд. хим. наук Новомлинский И.Н.); отсутствию наименования полимера в каталитическом слое (д-р. техн. наук Куриганова А.Б.), определению ионной формы полимера (официальный оппонент д-р. хим. наук Сафронова Е.Ю.); целесообразности применения платино-медных катализаторов в топливном элементе (ведущая организация); использованию полученных результатов для систем на основе других полимерных мембран и биметаллических катализаторов, формулировке цели (д-р. техн. наук Куриганова А.Б.); оформлению диссертационной работы терминологического и стилистического характера (ведущая организация, официальный оппонент д-р. хим. наук Сафронова Е.Ю., официальный оппонент канд. хим. наук Новомлинский И.Н., канд. хим. наук Каюмов Р.Р.).

Соискатель ответила на вопросы и замечания по диссертации и автореферату, сделанные ведущей организацией, официальными оппонентами и специалистами в данной области, привела собственную аргументацию полученных результатов, а также согласилась с рядом замечаний терминологического, стилистического и оформительского характера.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в области мембранной электрохимии и наличием профильных публикаций в высокорейтинговых научных изданиях. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области электрохимии, имеет ученых, являющихся специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методология комплексного исследования процессов отравления полимерных компонентов МЭБ катионами меди при использовании биметаллических платино-медных катализаторов;

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

доказано, что определяющим фактором 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.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны:

- влияние меди в составе биметаллического катализатора на электрохимические потери в импедансе мембранно-электродного блока;
- адекватность расчета числа переноса ионов меди и водорода в мембране в гетероионной форме по результатам кондуктометрических измерений,

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: электрохимическая импедансная спектроскопия, циклическая и линейная вольтамперометрия, мембранная кондуктометрия, сканирующая электронная микроскопия, ионная хроматография и др., обеспечившие детальное изучение свойств мембран и МЭБ;

изложен комплексный подход к изучению электрохимических свойств перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК в растворах, содержащих катионы меди и водорода, а также в составе МЭБ с биметаллическими платино-медными катализаторами в процессе и после эксплуатации в топливном элементе;

раскрыты факторы, оказывающие ключевое влияние на деградацию электрохимических характеристик МЭБ водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими платино-медными катализаторами;

изучена взаимосвязь между составом биметаллического катализатора и электрохимическими характеристиками МЭБ с протонообменной мембраной;

проведена модернизация представлений о механизмах отравления компонентов мембранно-электродного блока с биметаллическими катализаторами и причинах снижения электрохимических характеристик.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан систематический подход к исследованию электрохимических характеристик мембран в смешанных ионных формах на разных этапах работы МЭБ;

определены перспективы использования в МЭБ биметаллических катализаторов после кислотной обработки;

создан алгоритм расчета чисел переноса противоионов в мембране в смешанной ионной форме по данным электропроводности;

представлены рекомендации по совершенствованию условий изготовления биметаллических платино-медных катализаторов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном и поверенном оборудовании, с применением статистической обработки данных, показана воспроизводимость результатов исследования;

теория построена на известных сведениях о влиянии концентрации и природы электролита на проводящие свойства мембран, состоянии ионообменного равновесия в растворах электролитов, а также процессах, протекающих при работе водородно-воздушного топливного элемента;

идея базируется на анализе практики по исследованию электрохимических характеристик МЭБ с протонообменной мембраной и биметаллическими катализаторами;

использовано сравнение авторских данных с литературными, полученными ранее другими исследователями по рассматриваемой тематике;

установлено, что полученные в диссертационном исследовании результаты не противоречат данным, представленным в независимых источниках по данной тематике, и согласуются с результатами, полученными другими авторами.

Личный вклад соискателя состоит в проведении анализа литературных источников по теме работы, изучении транспортных свойств мембраны МФ-4СК в смешанных растворах, содержащих катионы меди и водорода, измерении электрохимических характеристик МЭБ с образцами платино-медных катализаторов различного состава. Соискателем проведен широкий ряд экспериментов по изучению характеристик мембран после их работы в качестве полимерного электролита, а также по изучению химической стойкости мембран МФ-4СК в окислительной среде. Формулировка цели и задач работы, основных положений и выводов, а также интерпретация полученных результатов диссертационного исследования выполнены совместно с научным руководителем. Подготовка статей выполнена в соавторстве.

В ходе защиты диссертации высказаны критические замечания по интерпретации данных элементного анализа каталитических слоев, кинетическому вкладу в импеданс МЭБ (д-р хим. наук Смирнова Н.В.); стабильности катализаторов в различных условиях тестирования (д-р. хим. наук Темердашев З.А.); выбору эквивалентной схемы для описания спектров электрохимического импеданса МЭБ и вольтамперным характеристикам МЭБ с мембраной, насыщенной ионами меди (д-р. хим. наук Шельдешов Н.В.); необходимости учета заряда ионов меди при расчетах (д-р. хим. наук Гусев А.Н.); характеру зависимости электропроводности мембраны от степени насыщения ионами меди и эффектам от использования биметаллических катализаторов с различными легирующими металлами (д-р. хим. наук Заболоцкий В.И.); влиянию присутствия ионов меди в мембране на число переноса катионов водорода (канд. хим. наук Козмай А.Э.).

Соискатель, Тицкая Екатерина Витальевна, ответила на критические замечания: интерпретировала данные элементного анализа, дала определение кинетическому вкладу в импеданс МЭБ; объяснила особенности тестирования катализаторов при различных условиях; обосновала выбор эквивалентной схемы и пояснила причины снижения вольтамперных характеристик МЭБ с мембраной, насыщенной ионами меди; объяснила особенности хода зависимости электропроводности мембраны от степени насыщения ионами меди и обосновала возможность проведения расчетов без учета однозарядных ионов меди, привела собственную аргументацию по применению

биметаллических катализаторов с различными легирующими металлами; пояснила закономерности влияния ионов меди на число переноса катионов водорода в мембране, а также согласилась с рядом замечаний и рекомендаций.

На заседании 20 декабря 2024 г. диссертационный совет принял решение: за выполнение важной научной задачи в электрохимии – изучение электрохимических и сорбционных свойств перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК в составе мембранно-электродного блока низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими платино-медными катализаторами, присудить Тицкой Екатерине Витальевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 8 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 13, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета




В.И. Заболоцкий

Ученый секретарь
диссертационного совета


С.А. Шкирская

20.12.2024