В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Островерх Анни Сергіївни** ***«Науково-технологічні засади створення шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів»,*** представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Дисертаційна робота Островерх Анни Сергіївни присвячена розв'язанню актуальної та важливої наукової проблеми отримання нових матеріалів для електродів паливної та електролізної комірок із зниженням вмісту благородних металів, в результаті виконання якої розроблені науково-технологічні засади створення шаруватих композитів з покращеними функціональними властивостями.

Актуальність теми.

Дисертаційна робота Островерх Анни Сергіївни присвячена питанню підвищення каталітичної активності матеріалів електродів паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом, оскільки для широкого впровадження джерел енергії на водневому паливі, а саме пристроїв на паливних комірках має місце обмеженість благородного металу платини. Чиста енергія «зеленого водню», отриманого ефективним перетворення електролізу води на водневе паливо та кисень, відповідає всім сучасним запитам декарбонізації, поліпшення соціальних та екологічних потреб, доступу населення до технологій та чистої енергії. Перехід на водневу енергетику супроводжується вирішенням багатьох наукових проблем, в частині перетворення водневого палива на воду з отриманням електрики та тепла, для пристроїв на паливних комірках з полімерним електролітом, основна проблема полягає у виришенні стабільності протікання електрохімічних процесів а електродному комплексі анод-електроліт-катод, при використання безплатинових матеріалів, чи істотного зниження вмісту каталітично-активної платини. Вирішення даної проблеми є актуальним, особливо з точки зору необхідності підвищення функціональних властивостей матеріалів із заданими параметрами.

Базою для дисертаційної роботи стали результати теоретичних досліджень багатостадійності процесів при електрохімічному перетворенні в паливній та електролізній комірках та численні експериментальні дослідження складу та структури традиційних електродів паливної та електролізної комірок, але оптимізації та комплексних досліджень електродної структури із зниженим вмістом благородних металів до виконання даної дисертаційної роботи не проводились, що пояснюється зосередженням досліджень на окремих процесах паливної комірки, а не системи вцілому.

Тому, розроблені автором методи аналізу складу та структури електродів паливної та електролізної комірок привели до розробки нових матеріалів із заданими функціональними властивостями.

Зв'язок роботи з державними науковими програмами. Як видно з дисертаційної роботи, робота виконувалась у відповідності до планів науково-

дослідних робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: грантова підтримка НФДУ, реєстраційний номер проєкту 2020.02/0301 «Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики, конкурс «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (2019-2022), 0119U100554 Водневе матеріалознавство і водневі технології синтезу та обробки матеріалів (2018-2020) та багатьох міжнародних проектах, що відповідають пріоритетному напрямку розвитку науки і техніки у відповідності до Статті 3 Закону України “Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки” енергетика та енергоефективність за фаховим напрямом «Матеріалознавство» : EU FP7-PEOPLE-2010-IRSES Marie Curie Action "International Research Staff Exchange Scheme" FUNPROB PIRSES-GA-2010-269169, Functional Semiconductor Nanowire Probe (2011-2015), Seventh frame work programme European Commision “ChipCATNo. 310191: Design of Thin-Film Nanocatalysts for On-Chip Fuel Cell Technology” (2012-2016), Інвестиційний Проект "Fuel Cell of New Generation" (2015-2018), Карлів Університет, Чехія, grant LM2015057, Czech Ministry of Education, CERIC Consortium grant INGO LG15050.

Наукова новизна одержаних результатів дисертаційних досліджень полягає у тому, що запропонована модель оптимізації структури та складу електродів паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом привела до розробки нових матеріалів із зниженим вмістом благородних металів, які забезпечують стабільність процесів в реальних умовах. Основні наукові результати характеризуються наступними тезами:

- на підставі даних мас-спектрометричних досліджень термопрограмованої реакції часткової оксидації метанолу та продуктів реакції паливної комірки з паливом метанол, автором *вперше* встановлено основні канали та реакції, що відбуваються в метанольних паливних комірках при різних концентраціях газоподібного палива;
- автором *вперше* визначено перевагу метанольної протон-провідної паливної комірки при роботі з паливом у вигляді газу, визначено вплив газоподібного палива та переваги анода паливної комірки з каталітичним шаром на основі чистої Pt, а використання додаткового традиційного матеріалу Ru знижує каталітичну активність чистої платини;
- автором *вперше* встановлено високу каталітичну активність інверсного матеріалу CeOx-Pt для отримання водню з реакції прямого окиснення метанолу без утворення продукту CO, в діапазоні температур до 600 ^{o}C;
- автором *вперше* отримано стабільний анод водневої паливної комірки з вмістом платини 1-2 мкг/см^2, комплексна структура якого, забезпечуються високорозвиненою поверхнею мікропоруватого шару на базі CNx та CeOx, які забезпечують стійкість шару до сверхпотенціалу паливної комірки до 2,5В та запобігають скупченню дисперсних частинок каталітично-активного матеріалу в реальних умовах довготривалої роботи паливної комірки;
- для катода паливної комірки з полімерних електролітом автором *вперше* отримано стабільний поруватий матеріал з наднизьким вмістом платини (до 10

мкг/см²), композит Pt-C, який характеризується найвищим коефіцієнтом електрохімічної активної поверхні 352 $м^2 \cdot г_{Pt}^{-1}$;

- автором *вперше* отримано модель анода реверсної паливної комірки, яка характеризується рознесенням каталітичних матеріалів Pt та Ir з проміжним шаром на базі TiC, яка забезпечує ефективність процесів паливної та електролізної комірки на рівні комерційних систем в одному пристрої;

Практична цінність роботи полягає у створенні нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики, що характеризуються покращеними властивостями в об'ємі. Це дасть змогу широкого впровадження сучасних технологій на паливних комірках, що відповідає дорожнім картам країн при переході на водневу енергетику.

Розроблена модель структурної оптимізації електродів паливної та електролізної комірок дала змогу вирішити науково-технічну проблему зниження вмісту благородних металів на 1-2 порядки в електродах паливної та електролізної комірок без втрати ефективності та відтворюваності процесів. Використання даної моделі для інших типів паливних комірок, наприклад, менш досліджених керамічних паливних комірок.

Отримано ефективний інверсний каталізатор CeOx-Pt для проходження прямої реакції часткової оксидації метанолу до водню та CO_2, та для стабільної реакції окиснення водню в паливній комірці з потужністю до 1 Вт $см^{-2}$ при кількісному вмісті платини лише 1-2мкг $см^{-2}$, що за питомими характеристиками перевищує відомі аналоги.

Отриманий результат дозволив реалізувати поруватий матеріал Pt-C з високою каталітичною активністю та корозійною стійкістю для ефективного проходження реакції окиснення водню та відновлення кисню у паливній комірці протон-провідного типу з ваговим вмістом платини 13-20 мкг $см^{-2}$ у мембранному комплексі комірки при потужності паливної комірки з паливом водень та окиснювачем кисень 1 Вт $см^{-2}$.

Запропоновано подвійний каталітично-активний матеріал Pt-Ir з проміжним шаром з TiC з малим вмістом Pt та Ir та високою каталітичною активністю для ефективного проходження реакції утворення водню з води та окиснення водню в УРПК без втрати реакційної здатності на кожному з процесів.

Одержані результати можуть бути використані у процесах електрохімічного перетворення, фізиці поверхні, при дослідженнях окисно-відновних реакції тощо. Практичне застосування результатів роботи відноситься до відновлювальних джерел енергії. Практична значущість результатів дисертаційної роботи підтверджується їхнім впровадженням у ТОВ «Гідроген Системс Інжинірінг» м. Київ, ТОВ «Українська індустріальна компанія», м. Харків.

Отримані результати включено до університетських курсів лекцій «Основи водневої енергетики», кафедри загальної та прикладної фізики Інституту архітектури, будівництва та енергетики Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються. Наукові положення, результати досліджень, висновки та рекомендації достатньо обґрунтовані та доведені на відповідному науковому рівні.

Достовірність отриманих в роботі результатів забезпечена та підтверджується експериментальним доведенням вихідних положень роботи. Представлена програма досліджень повною мірою дозволяє вирішити поставлені в дисертаційній роботі завдання, що підтверджується апробацією результатів на наукових і науково-практичних конференціях, з'їздах.

Свідченнями обґрунтованості та достовірності результатів дисертаційної роботи можуть слугувати також їхня цитованість у високорейтингових наукових фахових виданнях з технічних наук.

Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. За темою дисертації опубліковано опубліковано 38 наукових праць, з яких 14 статей у наукових фахових виданнях інших держав, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science квартилів Q1-Q3, відповідно до класифікації SCImago Journal, 1 у вітчизняних виданнях, які входять до переліку наукових фахових видань МОН України та 23 роботи доповідались на профільних вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Аналіз внеску дисертанта в публікаціях з питань висвітлених у дисертації, показав, що внесок Островерх А.С. є визначальним.

Структура та обсяг дисертації, їх відповідність змісту спеціальності.

Дисертаційна робота викладена на 376 сторінках тексту, складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури з 310 найменувань та 5-х додатків. Дисертацію побудовано у чіткій, логічній послідовності. Висновки, положення, результати науково обґрунтовані.

Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство за напрямами досліджень:

- Встановлення закономірностей зв'язку між показниками різних властивостей матеріалів.
- Композити з полімерною, металевою чи керамічною матрицею, градієнтні та комбіновані матеріали конструкційного та технологічного призначення
- Фізичні та фізико-хімічні явища в об'ємі, робочому шарі і на поверхні деталей та вузлів із різних матеріалів у процесі експлуатації.

У **вступі** дано загальну характеристику роботи, розкрито суть та стан наукової проблеми дослідження, обґрунтовано актуальність теми. Чітко сформульована наукова новизна і практичне значення одержаних результатів.

В **першому розділі** робота присвячена огляду сучасного стану водневої енергетики. Проведено аналіз в частині впровадження паливних та електролізних комірок та пошуку альтернативних каталітичних матеріалів на заміну платині.

Акцентовано увагу на багатостадійності електрохімічних процесів в реверсній паливній комірці. Показано необхідність визначення мінімального вмісту благородних металів на електродах паливної та електролізної комірок в реальних умовах та довготривалої відтворюваності процесів.

Визначено, що вирішення даного питання лежить в площині оптимізації складу та структури кожного з електродів паливної та електролізної комірок в реальних умовах

У **другому розділі** перелічено головні експериментальні методи досліджень та використані в роботі матеріали, що дозволило визначити підходи для створення нових шаруватих композитів з покращеними функціональними властивостями.

Третій розділ присвячено питанням каталітичної активності матеріалів, що формують структуру аноду і катоду паливної комірки з полімерним електролітом та електродним процесам в об'ємі комірки.

Представлено результати досліджень складу та структури мікропоруватого шару та каталітичного шару електродів паливної комірки з полімерним електролітом, одержаними методом магнетронного напилення та хімічного осадження з рідини. Результати ефективності електрохімічного перетворення реакцій окислення водню та відновлення кисню на електродах паливної комірки, на базі мікропоруватих шарів з різною площею поверхні, структурою, та однаковим вмістом платини переконливо пояснюють залежність каталітичної активності платини від швидкості протікання процесів в паливній комірці.

За результатами проведених досліджень дисертантом була запропонована модель шаруватих композитів для електродів паливної комірки з полімерним електролітом із зниженим на 1-2 порядки вмістом благородних металів, у порівнянні із традиційними. Автором переконливо показано, що зниження вмісту благородних металів в шаруватих композитах електродів паливної комірки не впливає на відтворюваність процесів, що пояснюється присутністю CeOx при використанні чистої платини, чи формуванням вуглецевих структур в поруватому композиті Pt-C.

Запропонована модель структури каталітичного шару, що сформована шаруватим композитом Pt-C (вміст платини складає до 10 мкг $см^{-2}$), характеризується відсутністю йономерного компонента, а ефективність електродних процесів в реальних умовах паливної комірки з полімерним електролітом досягає величин питомої потужності 0,95 Вт $см^{-2}$, що пояснюється високим значенням коефіцієнта шорсткості поверхні 57,4 $см^2_{Pt}$, та найвищим значенням електрохімічної активності поверхні 352 $м^2 \cdot г_{Pt}^{-1}$.

Встановлено, що перевагою розробленої структури шаруватих композитів без йономерного компонента для електродів паливної комірки з полімерним електролітом є нижчі вимоги до інтенсивності зволоження палива, і як наслідок нижчі експлуатаційні витрати.

У **четвертому розділі** описується створення методики досліджень продуктів реакції паливних комірок за допомогою квадрупольного мас-спектрометра, який також був використаний при розробці інверсного каталізатора CeOx-Pt для отримання водню при реакції часткової оксидації метанолу.

За результатами досліджень, автором було показано що окислення метанолу. на поверхні CeOx / Pt, оксиду церію частково вкриває поверхню каталітично-

активної платини, протікає насамперед за допомогою первинного розщеплення С – Н та подальшим утворенням проміжних сполук гідроксиметилу та формату. Висока ефективність процесу утворення водню на відміну від використання чистого матеріалу платини пояснюється реакційну здатність відновлюваності церію при його надтонкому (переривчастому) шарі.

Проведені дослідження метанольної паливної комірки за створеної методики одночасної реєстрації продуктів реакції метанольної паливної комірки з полімерним електролітом методом мас-спектрометрії та електрохімічних характеристик переконливо показали відмінність використання палива у газоподібному стані та у випадку використання розчину метанолу, де в першому випадку матеріал каталітично-активний матеріал платина виявляє свої основні переваги без використання додаткового вартісного матеріалу Ru.

У **п'ятому розділі** представлено результати формування структури електродів електролізної та реверсної комірок з полімерним електролітом із зниженим вмістом Pt, Ir та дослідженням фізико-хімічних властивостей Ir, Pt-Ir, Ir.

Для електролізної комірки з полімерним електролітом за умови зниження вмісту благородних металів дисертантом запропоновано модель структури каталітичного шару, яка полягає в розташуванні каталітично-активного матеріалу на поверхні проміжного шару з TiC та йономеру. Для забезпечення вихідних характеристик процесу електролізу в комірці на рівні комерційних анодів електролізної комірки дисертантом переконливо показана важливість розташування каталітичного матеріалу поверх проміжного шару з TiC, на противагу приелектролітного розташування, коли у випадку зниження вмісту благородних металів реакція не відбувається.

Отримані результати дозволили дисертанту запропонувати модель електрода реверсної паливної комірки, структура якого виявляє свою перевагу при рознесенні каталітично активних матеріалів Pt та Ir проміжним шаром TiC, матеріал платина в такій структурі знаходиться в приелектролітній області.

У **шостому розділі** наведено узагальнення результатів дослідження шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів, отриманими методом магнетронного напилення. Представлено результати випробувань та впровадження результатів дисертаційної роботи.

Загальні висновки по роботі висловлені чітко і аргументовані конкретними результатами.

До дисертації роботи можна висловити ряд зауважень, які аж ніяк не впливають на загальне позитивне враження:

1. У дисертаційній роботі багато уваги приділено модифікації хімічного складу електродних матеріалів, зокрема, синтезу матеріалів каталітичного шару Pt-CeOx, Атестацію таких матеріалів проводилися методом х-ФЕС і, зокрема, встановили наявність в них поряд з металевою платиною Pt^0 присутність Pt^{NP} та Pt^{2+}. Не дивлячись на цей цікавий експериментальний результат

механізм впливу CeO_x сформульовано не дуже чітко: в одному випадку мова ведеться про посилене окиснення за рахунок переносу кисню від оксиду церію і утворення йонної платини, а в іншому (стор. 14 і 15 автореферату, відповідно) про здатність оксиду церію інгібувати утворення оксиду Pt. Як можна пояснити наявність цих взаємовиключаючих характеристик для однієї і тієї ж системи Pt-CeOx ?

2. У дисертаційній роботі приведені результати дослідження електроактивності матеріалів композиту Pt-C, отриманого методом одночасного магнетронного напилення платини та вуглецю. Але, в роботі також вказано, що матеріал Pt-CeOx на мікропоруватому шарі CNx / C + ФЕП, з вмістом платини лише 0,85 - 8,5 мкг $см^{-2}$, у якості аноду паливної комірки є значно ефективнішим в реакції окислення водню і електрохімічному перетворенні водню та кисню на воду. Є незрозумілим, чому для цього більш ефективного матеріалу не проведено поглиблені дослідження, зокрема, вимірювання електрохімічної активності методом обертового диску?
3. Для моделювання структури аноду електролізної комірки, в дисертаційній роботі визначено неефективність примембранного розташування каталітично-активного матеріалу Ir. Стандартний каталітичний шар аноду електролізної комірки сформований частинками каталітичного матеріалу та полімерним компонентом протон-обмінної мембрани, а його товщина варіюється в межах від 1 мкм до 10 мкм. З роботи незрозуміло чи проводились дослідження профілю структури каталітичного шару і його активності в реальних умовах електролізної комірки з полімерним електролітом в об'ємі такого шару?
4. Для перевірки витривалості розроблених матеріалів із зниженим вмістом благородних металів на прискорене старіння в реальних умовах паливної комірки з полімерним електролітом проведено порівняння з комерційними зразками. Однак, в роботі не обґрунтовано необхідність використання 30 хвилинного часового інтервалу при циклюванні, та не зазначено методику чи відповідність такого тестування міжнародним протоколам.
5. Дисертантом використано низку розрахункових методів для моделювання електронної структури матеріалів (Розділ 3). Серед них: метод LMTO (linear muffin-tin orbital method), метод FP-LAPW (first principle total energy calculations using the full-potential linearized augmented plane wave method) та метод функцій Гріна KKR-CPA (Korringa, Kohn, and Rostoker - coherent potential approximation). У роботі не висвітлено необхідність використання різних методів та їх переваги чи недоліки при моделюванні електронної структури чи розрахунку інших властивостей досліджуваних матеріалів.
6. Не завжди за нагромадженням термінів (без приведення конкретних прикладів) легко уявити зміст роботи. Автор деколи зловживає ускладненими конструкціями речення, що також призводить до труднощів у прочитанні і розумінні суті повідомлення. Зокрема, це стосується узагальнюючих положень і висновків (див. наприклад, п.1 "Наукової новизни отриманих результатів" та п.5 "Загальних висновків"). В тексті дисертації зустрічаються граматичні помилки і описки.

Відповідність автореферату основним положенням дисертації

Зміст автореферату повністю відповідає основним науковим положенням дисертаційної роботи. Автореферат містить необхідну інформацію, яка дає достатнє уявлення про вагомість отриманих результатів.

Дисертаційна робота Островерх Анни Сергіївни «Науково-технологічні засади створення шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів» є завершеним науковим дослідженням, яке може бути кваліфіковане також як перспективний науковий напрям, містить нові наукові результати, що в комплексі вирішують науково-прикладну проблему формування структури електродів паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом із зниженим вмістом благородних металів та високорозвиненою електроактивною поверхнею.

За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю дисертаційна робота Островерх А.С. відповідає всім вимогам п.п. 9; 10, 12 „Порядку присудження наукових ступенів ", які ставляться до робіт на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 27 липня 2013 року, а її автор – Островерх Анна Сергіївна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Фізико-механічний інститут
ім. Г. В. Карпенка НАН України

Офіційний опонент,
член-кор. НАН України, д. х. н., професор,
завідувач відділу водневих технологій
та матеріалів водневої енергетики І.Ю. Завалій

Підпис І. Ю. Завалія засвідчую
Вчений секретар інституту к. т. н. В.В. Корній

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В. КАРПЕНКА
03534506