

## **В І Д Г У К**

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Острове́рх Анни Сергі́ївни «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 Острове́рх Анни Сергі́ївни присвячена розв'язанню важливої науково-технічної проблеми формування структури електродів паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом із зниженим вмістом благородних металів та високорозвиненою електроактивною поверхнею, в результаті виконання якої були розроблені науково-технологічні засади створення матеріалів на базі вуглецевих структур Pt/CeO<sub>x</sub>/CN<sub>x</sub> та Pt-C з покращеними функціональними властивостями, а саме з високою каталітичною активністю та стабільним процесом електрохімічного перетворення водню на воду із вмістом благородних металів в декілька мікрограм, що на 1-2 порядки менше, ніж у кращих з доступних світових аналогів. Розроблений автором дисертації підхід дозволив оптимізувати структури електродів паливної та електролізної комірок зі зниженим вмістом каталітично високоактивних благородних металів.

### ***Актуальність теми та її зв'язок з державними науковими програмами.***

Тема дисертаційної роботи є вельми актуальною, оскільки проблема підвищення ефективності перетворення хімічної енергії в електричну та впровадження екологічно чистих джерел енергії лежить в площині створення нових матеріалів для потреб водневої енергетики і скорочення споживання рідких у природі благородних металів. Використання розроблених матеріалів у пристроях за умови відтворюваності характеристик та стабільності їх роботи сприятиме подальшому розвитку світової екологічної та енергетичної безпеки. Однією з найважливіших проблем сьогодення для джерел на паливних комірках з полімерним електролітом, які споживають чистий водень, є зниження кількісного вмісту благородних металів в структурі електродів паливної та електролізної комірок зі збереженням стабільності процесів електрохімічного перетворення водневого палива на воду.

Не дивлячись на численні інтенсивні дослідження вчених багатьох лабораторій світу в даному напрямку та дослідження, спрямовані на пошук ефективних безплатинових матеріалів, комплексного вивчення закономірностей зміни фізико-хімічних характеристик матеріалів електродів паливної та електролізної комірок із зниженим до декількох мікрограм вмістом благородних металів та аналізу роботи в реальних умовах структур типу анод-електроліт-катод паливної та електролізної комірок до виконання даної дисертаційної роботи проведено не було. Робота також спрямована на інтерпретацію надзвичайно складних електрохімічних процесів, що протікають в джерелах живлення. Таким чином, розвиток автором науково-технологічних засад створення шаруватих

композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів і розуміння природи фізико-хімічних процесів уможливили розробку нових матеріалів з покращеними функціональними властивостями для потреб водневої енергетики.

Автором запропоновано нові оптимізовані структури електродів паливної та електролізної комірок на базі каталітично-активних матеріалів із зниженим вмістом благородних металів, що характеризуються простотою формування, високою стійкістю при протіканні електрохімічних процесів та високорозвиненою поверхнею. Можливість отримувати високорозвинену електроактивну поверхню, є надзвичайно цінною перевагою при розробці матеріалів та формуванні структур для паливних та електролізних комірок різного типу. Матеріали, з яких виготовлені електроди, мають високу стійкість до деградації.

Дисертаційна робота Островерх А.С. виконана у рамках пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки України, зокрема, у межах держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України та міжнародних грантів за фаховим напрямом «Матеріалознавство».

**Серед найбільш вагомих наукових результатів дисертаційної роботи Островерх Анни Сергіївни слід відмітити наступні.**

Розроблену автором концепцію формування структури каталітичного шару електродів паливної та електролізної комірок методом магнетронного напилення за відсутності йономерного компонента. Шар каталітичного матеріалу наноситься на високорозвинену поверхню підтримуючого мікропоруватого шару і це дозволяє знизити вміст благородних металів на 1-2 порядки із збереженням високих електричних характеристик паливної комірки.

Дослідження властивостей каталітично-активної платини на різних поверхнях мікропоруватого шару електродів паливної комірки, що дозволило автору розробити анод паливної комірки з кількісним вмістом платини усього 0,85-8,5 мкг см<sup>-2</sup> на якому може відбуватися стабільний процес електрохімічного перетворення водню на воду протягом більш ніж 2000 годин. Автор показав, що присутність оксиду церію впливає на стабільність протікання анодних процесів на анодному електроді паливної комірки.

Створений автором інверсний каталітичний матеріал на основі СеОх-Рт високоефективний в діапазоні роботи при температурах 350-550 К. Показано, що при його використанні селективність реакції синтезу водню при таких температурах становить 100 % і практично не спостерігається утворення шкідливого побічного продукту СО, а за вищих температур, не дивлячись на те, що відбувається поступовий перехід до проходження конкуруючих реакцій, рівень СО не перевищує 1 %. Автор пояснює збільшення швидкості утворення водню в 4 рази присутністю оксиду церію, який наноситься на поверхню каталітично-активної платини, оскільки, на її думку, нанообласті оксиду церію слугують додатковими донорами кисню та сприяють пришвидшенню окиснення проміжних продуктів розкладу метанолу.

Запропоноване автором використання чистої платини на аноді паливної комірки і продемонстрована перевага застосування для даного аноду в якості

палива метанолу у газовій фазі у порівнянні з його водним розчином, а також неефективність використання Ru, якщо в якості палива використовують газоподібний етанол. Для розробленої системи метанольної паливної комірки досягнуто ККД = 31 %.

Розроблення нанопоруватого матеріалу на основі Pt-C з атомним вмістом платини 11-12 % з розвиненою каталітично-активною поверхнею, що до 2,5 В стійкий до хімічної корозії. Висока працездатність матеріалу, на думку автора, пояснюються присутністю азоту та графеновими утвореннями. Швидкість катодної реакції у паливній комірці із застосуванням розробленого матеріалу виявилась у 2 рази вища (при збільшенні тиску в середині паливної комірки в 4 рази) порівняно з коміркою, у якій використовують чисту платину.

При нанесенні каталітичного шару з чистої платини магнетронним методом на розвинену поверхню мікропоруватого шару електродів паливної комірки з полімерним електролітом автор встановив, що мінімальний вміст каталітично активної платини на електродах становить  $1,7 \text{ мкг см}^{-2}$  та  $34 \text{ мкг см}^{-2}$ , відповідно. При цьому максимальна питома потужність паливної комірки виявилась  $0,5 \text{ Вт см}^{-2}$  (тиск всередині паливної комірки становив  $1,5 \times 10^5 \text{ Па}$ ) У випадку ж використання поруватого матеріалу Pt-C мінімальний вміст платини становив  $6,8 \text{ мкг см}^{-2}$  на кожному з електродів паливної комірки, при цьому питома потужність комірки досягала  $1 \text{ Вт см}^{-2}$  (тиск всередині ПК становить  $4,5 \times 10^5 \text{ Па}$ .)

Розробку аноду електролізної комірки із зниженим в 15-20 разів вмістом Ir в каталітичному шарі, отриманого методом магнетронного напилення Ir на проміжний шар з TiC, вихідні електричні характеристики якої відповідають комерційно доступним системам.

Показану можливість формування структури анода універсальної реверсної паливної комірки, основний принцип якої полягає у розділенні двох каталітично-активних матеріалів Pt та Ir проміжним шаром з TiC. Розроблена та оптимізована автором структура Pt-TiC-Ir дозволяє знизити вміст благородних металів в 15 разів у порівнянні з комерційно доступними структурами при сталих вихідних електричних характеристиках електролізних комірок та з лише незначним зменшенням вихідної потужності в режимі паливної комірки.

### **Практичне значення результатів роботи.**

Створено ряд нових функціональних матеріалів із зниженим вмістом благородних металів для потреб водневої енергетики з покращеними каталітичними характеристиками, які у кілька разів вищі, ніж у відомих (до виконання цієї роботи) матеріалів:

Застосування структури на основі інверсного каталітичного матеріалу CeOx-Pt, зокрема,  $0,2 \text{ нм CeOx} / 1 \text{ нм Pt}$  при дослідженнях реакції часткової оксидації метанолу дозволило досягти 100% селективності реакції утворення водню без шкідливого побічного продукту CO в діапазоні температур 350-550 К.

Виготовлення анода паливної комірки з полімерним електролітом на основі CeOx-Pt, зокрема  $0,2 - 0,5 \text{ нм CeOx} / 1-10 \text{ нм Pt}$  ( $0,85-8,5 \text{ мкг см}^{-2}$ ) дозволило, як і у комірках-аналогах з істотно більшим вмістом платини -  $400 \text{ мкг см}^{-2}$ , досягти також рівня стабільності електрохімічного перетворення водневого палива.

Нанесення 1-5 нм Pt на поверхню мікропоруватого шару  $\text{CeO}_x/\text{CN}_x/\text{C}+\text{ФЕП}$  анода паливної комірки дозволило одержати потужність паливної комірки 1-1,3 Вт  $\text{см}^{-2}$ , що відповідає значенням потужності для електродів паливної комірки з більшим на 1-2 порядки вмістом платини.

Присутність в структурі мембранно електродного комплексу паливної комірки каталітичного шару з Pt– $\text{CeO}_x$  на аноді та каталітичного шару з 25 нм Pt ( $6,8 \text{ мкг см}^{-2}$ )-C на катоді дозволяє досягти значення питомої потужності комірки  $0,95 \text{ Вт см}^{-2}$  при надлишковому тиску в середині комірки 3 атмосфери та значення коефіцієнта електрохімічної масової активності  $352 \text{ м}^2 \cdot \text{гPt}^{-1}$ , що є найвищим показником серед відомих аналогів.

Застосування у реверсній паливній комірці з полімерним електролітом каталітичного шару на основі Pt-TiC-Ir, зокрема 50 нм Pt та 50 нм Ir з проміжним шаром TiC + йономер, дозволило у 15 разів зменшити вміст благородних металів у порівнянні з їх вмістом у комерційних універсальних реверсних паливних комірках і забезпечити сталі вихідні електричні характеристики при протіканні процесу електролізу та лише незначні зменшення вихідної потужності.

На результати виконаних досліджень одержано акти використання і впровадження роботи в ТОВ «Гідроген Системс Інжинірінг» м. Київ, ТОВ «Українська індустріальна компанія», м. Харків.

Отримані результати дисертаційного дослідження використовуються у університетському курсі 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.**

Достовірність отриманих в роботі результатів забезпечена використанням сучасних експериментальних та аналітичних методів досліджень: мас-спектрометрії, скануючої електронної мікроскопії, трансмісійної мікроскопії, х-променевої фотоелектронної спектроскопії, методу магнетронного напилення, потенціостатичних та потенціодинамічних методів аналізу при доведенні вихідних положень роботи; узгодженістю результатів експериментальних даних.

Автор досліджував мікроструктуру і елементний склад матеріалів методами х-променевої фотоелектронної спектроскопії та спектрального аналізу; температурні та концентраційні залежності каталітичної активності матеріалів методами термо-програмованої реакції та мас-спектрометрії; процеси електрохімічного перетворення водневого палива на воду та в реверсному режимі визначав потенціостатичним методом; електрохімічні характеристики досліджував методом обертового диску; для формування багатошарових структур електродів паливної та електролізної комірок використовував метод магнетронного напилення та хімічного осадження з розчину.

***Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях.*** За темою дисертації опубліковано **14 наукових статей** у провідних наукових фахових виданнях, що індексуються міжнародними

наукометричними базами даних (SCOPUS, Web of Science та ін.), що віднесено до першого, другого та третього квантилів (Q1, Q2 та Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal, 1 стаття опублікована у вітчизняному виданні, що входить до переліку наукових фахових видань МОН України. Основні результати роботи доповідались на 23 профільних вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Дисертація та автореферат дають можливість зрозуміти результати досліджень і справедливість, окресленої автором наукової новизни, зроблених висновків та наданих рекомендацій. Автореферат дисертації у достатній мірі відображає зміст дисертаційної роботи. Структура роботи відповідає вимогам МОН України.

### **Відповідність змісту дисертації спеціальності.**

Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури з 310 найменувань та 5-х додатків. Загальний обсяг дисертації 376 сторінок, з них 318 – основного тексту, що включає 109 рисунків та 12 таблиць.

Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство за наступними напрямками досліджень:

- Розроблення методів дослідження та оцінювання фізичних, хімічних, технологічних властивостей матеріалів, показників якості та споживчих властивостей матеріалів залежно від їх призначення.

- 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** висвітлена актуальність проблеми, визначені мета та завдання дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами та планами. Сформульована наукова новизна отриманих результатів та показана практична цінність роботи, а також наведено дані про особистий внесок дисертанта, апробацію результатів роботи та основні наукові праці, опубліковані за темою дисертації.

**Перший розділ** «Водень у відновлювальній енергетиці» присвячено аналізу наукової літератури, в якій відображені методи одержання та використання водневого палива різними типами паливних та електролізних комірок, їх переваг та недоліків, а також шляхів підвищення ефективності перетворення хімічної енергії в електричну. Проведений дисертантом аналіз показав, що у реверсній паливній комірці з полімерним електролітом, яка поєднує функції одержання водню методом електролізу води та споживання водневого палива в паливній комірці з отриманням електричної та теплової енергії, відбувається комплексний та багатостадійний хімічний процес, а традиційні матеріали електродів паливної

та електролізної комірок для забезпечення високих показників електрохімічного перетворення повинні містити здебільшого велику кількість благородних металів, що перешкоджає широкому впровадженню екологічно чистих джерел енергії із використанням паливних комірок, через високу вартість та невелику кількість таких металів в природі. Водночас, обґрунтовано необхідність проведення оцінки активності благородних металів при протіканні окремих реакції окиснення та відновлення в умовах реальної роботи паливної та електролізної комірок. Обґрунтовано важливість оптимізації фізико-хімічних властивостей структури кожного з електродів реверсної паливної комірки. Зроблено висновок про те, що визначальним є отримання каталітично активних матеріалів із зниженим вмістом благородних металів, але які характеризуються високою хімічною стійкістю, низьким ступенем деградації, високими показниками електроактивності. Автор поставив за мету досягнення рівня ефективності та стабільності електрохімічних процесів при роботі паливних комірок на основі розроблених ним матеріалів в реальних умовах, як у комерційно доступних ПК з вмістом благородних металів у їх електродах  $0,4 - 2 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Вирішення цієї проблеми автор вбачав у розвитку науково-технологічних засад створення шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів.

У другому розділі “Основні методи досліджень і матеріали” описані основні експериментальні методи отримання, формування та досліджень структури електродів із зниженим вмістом благородних металів, вимірювання каталітичної активності та ефективності електрохімічного перетворення. Обґрунтовано вибір методів та матеріалів, що дозволило визначити підходи для створення нових шаруватих композитів з покращеними функціональними властивостями.

У третьому розділі “Ефективність паливної комірки з полімерним електролітом із зниженим вмістом благородних металів” послідовно розкрито особливості фізико-хімічних властивостей матеріалів в структурі електродів паливної комірки, одержаних з використанням методу магнетронного напилення. Результати проведених досліджень стали фундаментом для формування багатошарових композитів із зниженим вмістом благородних металів та високими показниками електроактивності для електродів реверсної паливної комірки.

Дисертант запропонував нову структуру каталітичного шару електродів паливної комірки, яка виключає використання йономерного компонента при формуванні тонкоплівкового каталітичного шару методом магнетронного напилення. Дана структура складається з мікропоруватого шару з високорозвиненою поверхнею, на який методом магнетронного напилення наноситься шар з каталітично-активного матеріалу, утворюючи електрод паливної комірки. Стабільність електрохімічного перетворення для електродів з вмістом платини  $0,85-8,5 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$  забезпечується нанесенням оксиду церію у випадку каталітичного шару з чистої платини, чи поруватою структурою композиту Pt-C, в якому є вуглець, зв'язаний з азотом.

Запропонована також структура електродів паливної комірки без йономерного компонента, що дозволяє отримати прямі залежності максимальної питомої потужності паливної комірки від питомої кількості платини. Це дозволило встановити, що мінімальний вміст платини у аноді паливної комірки має бути на рівні 1,7 - 8,5 мкг см<sup>-2</sup>, що забезпечить стабільну питому потужність комірки до 1,4 Вт см<sup>-2</sup>. Для більш глибокого розуміння фізико-хімічних перетворень в об'ємі електрода паливної комірки дисертантка запропонувала методику, за якою одночасно реєструються продукти реакції паливної комірки методом мас-спектрометрії та визначаються електрохімічні характеристики. Встановлення відповідних кореляцій дозволило оптимізувати структуру каталітичних та мікропоруватих шарів електродів паливної комірки з полімерним електролітом і істотно знизити вміст благородних металів.

Створення нових матеріалів із зниженим вмістом благородних металів для катоду паливної комірки здійснювалось шляхом часткового заміщення платини вуглецем, вуглецем та нікелем, вуглецем та залізом. Стабільність каталітичної активності при довготривалих тестах та дослідженнях на корозію пояснюється утворенням графеноподібної структури вуглецю в композиті Pt-C. Це дозволило зменшити вміст платини в каталітичному шарі катода паливної комірки до 6,8-17,6 мкг см<sup>-2</sup>, а високе значення питомої потужності комірки в 0,95 Вт см<sup>-2</sup> пояснюється високим коефіцієнтом шорсткості електрохімічної поверхні 25-57,4 см<sup>2</sup><sub>Pt</sub>, та великою площею поверхні 142-352 м<sup>2</sup>·Г<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>.

Встановлено, що для отримання високих значень ефективності перетворення водневого палива на воду на електродах паливної комірки із зниженим вмістом благородних металів необхідним є введення матеріалу добавки, який стабілізує процеси окисно-відновних реакції в реальних умовах.

У четвертому розділі "Хімічні ефекти протон-провідної паливної комірки на прикладі комірки з паливом метанол" наведені результати досліджень каталітичної активності платини при наявності домішок CeOx, кисню, азоту.

Проведені дисертантом дослідження теомопрограмованої реакції в процесі окислення метанолу, як більш складного палива для паливних комірок, дозволили розробити інверсний каталітичний матеріал CeOx-Pt, при використанні якого відбувається окиснення метанолу до CO<sub>2</sub>, без утворення шкідливого продукту CO в діапазоні температур до 550 К. Дисертантка пояснила вклад оксиду церію в загальну реакційну здатність двошарового каталізатора оксид церію - платина високою здатністю оксиду церію віддавати кисень в умовах роботи паливної комірки, що посилюється при формуванні нанорозмірного і переривчастого шару цього оксиду. Поєднання такого надзвичайно активного оксиду з наявністю поверхневих ділянок частково непокритого металу Pt утворює реактивну трифазну границю, де острівці церію слугують донорами кисню та сприяють окисненню метанольних проміжних продуктів на сусідніх ділянках Pt.

Проведені дослідження одночасної реєстрації продуктів реакції метанольної паливної комірки з полімерним електролітом методом мас-спектрометрії та запису електрохімічних характеристик згідно розробленої автором методики, що описана в главі 3, дозволили виявити перевагу використання в аноді метанольної

паливної комірки чистої платини у порівнянні з Pt-Ru матеріалом. Чиста платина дозволяє використовувати метанол у більшій концентрації і паливна комірка виявилась стійкішою до присутності шкідливих домішок при подачі палива у вигляді пари, а не водного розчину. Метанол, що подається у ПК з парою, дозволяє одержати більшу ефективність (досягти 30% енергоефективності), у порівнянні з аналогом, у який подається метанол у вигляді розчину. Автор вважає, що подача метанолу з парою уможливило більш точне дозування надходження метанолу і швидше реагування на будь-які зміни у системі, тобто ефект досягається за рахунок більш високого рівня експлуатаційного контролю. Крім того, для досягнення високих показників конверсії палива не потрібна рециркуляція палива або додаткове очищення.

У п'ятому розділі «Електроди електролізної комірки з полімерним електролітом методом магнетронного напилення. Універсальна паливна комірка зі зниженим вмістом благородних металів» дисертантом наведені результати структурних та фізико-хімічних досліджень каталітичного шару на базі Pt, Ir, Pt-Ir на електродах електролізної та реверсної комірок.

Запропонована структура електродів електролізної комірки із зниженим вмістом Ir ( $0,12 \text{ мг см}^{-2}$ ), що наноситься методом магнетронного напилення каталітичного матеріалу на проміжний шар з наночастинок TiC та йономеру (15 мас.%). Отриманий каталітичний шар на аноді електролізної комірки виявився неефективним у випадку примембранного його розташування. Тому автором було запропоновано структуру каталітичного шару анодного електрода електролізної паливної комірки з полімерним електролітом з низьким вмістом Ir (в 15-20 раз менший вміст за аналоги), який за ефективністю процесу перетворення води на водневе паливо не поступався комерційним електродам.

За результатами досліджень, спрямованих на оптимізацію структури та складу анода електролізної комірки, автору вдалося змоделювати та створити структуру електрода реверсної паливної комірки на основі шарів Pt та Ir та йономеру (15 мас.%) з проміжним (між ними) шаром з наночастинок TiC. При роботі в режимі електролізера застосування такого аноду робить паливну комірку ефективнішою у 1,5 рази порівняно з відомими реверсними паливними комітками з полімерним електролітом але з традиційними електродами, при цьому зниження реакційної здатності при окисненні водню при роботі в режимі паливної комірки не спостерігається.

Як можна судити з результатів електрохімічних тестів матеріалів Pt, Ir, Pt-Ir, в структурі каталітичного шару на базі композиту Pt-Ir, отриманого методом одночасного напилення Pt та Ir, відбувається неповне окиснення Ir, що виявляється недостатнім для електрохімічної активації процесу на аноді та пояснює нижчу реакційну здатність електролізної паливної комірки з таким анодом.

У шостому розділі «Узагальнення результатів дослідження технології паливної та електролізної комірок» дисертантом проведено узагальнення результатів дослідження шаруватих композитів для паливної та електролізної



комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів, отриманих методом магнетронного напилення.

Наведені посилання на випробування та впровадження одержаних результатів. Обговорені напрямки подальшого використання результатів дисертаційної роботи та шляхи широкого їх впровадження у водневу енергетику.

До дисертаційної роботи слід висловити наступні зауваження.

1. У дисертаційній роботі дослідження хімічного складу каталітично активного матеріалу Pt-C, який характеризується поруваною структурою та коефіцієнтом шорсткості поверхні  $25-57,4 \text{ см}^2_{\text{Pt}}$ , проводили за допомогою x-променевої фотоелектронної спектроскопії. Автор відмічає, що поряд з вуглецем композит містить і графеноподібні утворення, які, на його думку, впливають на високу каталітичну активність платини в реакціях окислення водню та відновлення кисню. З іншого боку, в роботі також вказується, що і зв'язування азоту з вуглецем може бути причиною стабілізації каталітичних властивостей композиту Pt-C. Але, нажаль, автором не запропонований чіткий механізм, який би пояснював підвищену каталітичну активність даного композиту.

2. У роботі наголошується на багатостадійності процесів, які відбуваються при електрохімічному перетворенні водню та кисню на воду та в зворотному напрямку в універсальній реверсній паливній комірці при температурі 25 - 80 °C, проте не зрозуміло, чи проводились дослідження роботи даної паливної комірки в реальних умовах при вищих температурах, що могло б уможливити більш збалансовану роботу катоду та аноду, і як термоциклювання до більш високих температур впливає на відтворюваність термоелектричних характеристик катоду та аноду даної паливної комірки.

3. Основна частина досліджень анодного матеріалу паливної комірки зосереджена на шаруватому композиті Pt - CeOx з вмістом платини в структурі електродів від 0,85 мкг см<sup>-2</sup> (глава 3). Автор пояснює відтворюваність реакції окислення водню в реальних умовах паливної комірки та стабільність електрохімічного перетворення водню та кисню на воду в часовому проміжку 2000 годин присутністю оксиду церію та його здатністю віддавати кисень. Також зазначено, що розташування оксиду церію відносно платини в композиті (глава 3) не впливає на функціональні властивості матеріалу аноду, проте при дослідженнях часткової оксидації метанолу у випадку інверсної системи CeOx-Pt (глава 4) автор встановив, що нанесення оксиду церію саме на поверхню платинового каталітичного шару забезпечує 4-кратне підвищення його активності у порівнянні з активністю чистої платини. З викладеного у дисертаційній роботі не зрозуміло, чи відрізняються і чим механізми впливу оксиду церію у цих випадках.

4. Для дослідження структури та каталітичної активності шаруватих композитів, зокрема Pt-CeOx, Pt-CNx, Pt-C, отриманих методом магнетронного

напилення, дисертантом було використано методику одночасної реєстрації на квадрупольному мас-спектрометрі продуктів реакції паливної і електролізної комірок та зміни їх електричних характеристик. Однак, на жаль, не пояснено переваги запропонованого методу по відношенню до інших розроблених методів, що застосовуються для дослідження паливних комірок, наприклад, по відношенню до відомих in-situ методів.

5. В дисертаційній роботі виконані дослідження шаруватих композитів на базі матеріалів Pt-CeO<sub>x</sub>, Pt-C, Pt-Ni-C, Pt-Fe-C та отримано нові дані з каталітичної активності в реальних умовах паливної комірки із зниженим вмістом благородних металів. Переконливо показано переваги нових матеріалів над сучасними комерційно доступними, проте в роботі відсутні патенти на оригінальні розробки.

6. В результаті проведених досліджень вміст платини у аноді універсальної паливної комірки з полімерним електролітом знижено в 15 раз у порівнянні з комерційними аналогами, але все ж кількість платини становить 85 мкг см<sup>-2</sup> (глава 5), що значно перевищує її вміст в структурі анодного матеріалу Pt-CeO<sub>x</sub> паливної комірки (1,7 - 8,5 мкг см<sup>-2</sup>). Тому доцільно було б також провести дослідження роботи композиту Pt-CeO<sub>x</sub> в реальних умовах з метою встановлення можливості подальшої оптимізації структури аноду реверсної паливної комірки з полімерним електролітом з точки зору подальшого зменшення вмісту платини і у її аноді.

7. На стор. 104 автор стверджує, що «На рисунку 3.11 зображено частинки платини на сажі, з яких можна визначити, що розмір частинок та поруватість шару сажі не впливали на процес магнетронного осадження КШ». На мій погляд, зображення на Рис. 3.11 не дає підстав для такого висновку. Крім цього, сам вираз «частинки платини на сажі, з яких можна визначити» не є коректним.

8. Кращому сприйняттю викладеного матеріалу стали б у нагоді схематичні рисунки, що зображують послідовність нанесення окремих шарів і детальний опис до них, наприклад, для розуміння таблиці 3.1 та при викладенні інших результатів (як це зроблено лише для двох випадків на рис. 3.1).

9. В кінці розділу 3.1.2. «Гідрофільні та гідрофобні шари електродів реверсної ПК» автор наводить цілу сторінку висновків, які не обговорені і не обґрунтовані у попередньо викладеному матеріалі.

10. При описі досліджень вводиться дуже багато не загальноприйнятих аббревіатур, що істотно ускладнює сприйняття матеріалу; паралельно використовуються україномовні та англійські аббревіатури, які означають одне й те ж саме; одні й ті ж самі шари структур для анодів чи катодів автор називає різними іменниками і різні шари називає одним й тим самим іменником, а з контексту не завжди зрозуміло, що саме мається на увазі. У роботі зустрічаються речення і фрази, зміст яких не можна зрозуміти через неправильну синтаксичну побудову речення, застосування слів і понять, які не підходять для опису процесів, про які йдеться; в одному реченні може поєднуватись декілька різних і не до кінця сформульованих думок та ін.

Деякі приклади невдалих описів і пояснень наводяться нижче:

Стор. 105

«Крім того **дисперсія КШ утворює частинки платини** діаметром від 3 до 4 нм на окремих частинках сажі, що можна пояснити поверхневою дифузією під час магнетронного напилення.»

Стор. 101

«В такому випадку **хімічний склад становить велику кількість провідних частинок**, з незначним вмістом органічних сполук, **що переважають при утворенні сажі з середини полум'я** [108]»

Стор. 111-112

«У нашому випадку така роль **стабілізації дисперсії Pt** приймається сильно розвиненим шаром вуглецю, що утворюється під час магнетронного напилення, або більш вірогідно додаванням оксиду церію, **завдяки сильній взаємодії металів між двома компонентами** [112, 113].»

Стор. 113

«Незважаючи на товщину плівки металу, загальна інтенсивність спектрів Pt 4f на травленому шарі нижча. Припускається, що це ефект, більш розвиненої поверхні субстрату МПШ 2В, в якій **платина проникає глибше в матеріал через свої пори, і стає ефективно захищеною для поверхнево-чутливого методу х-ФЕС.**»

Стор. 150

«Для отримання меншого вмісту благородного металу **в товщині плівки суцільного шару методом магнетронного напилення**, використали заміщення частини матеріала іншим з електронною провідністю.»

Стор. 220

«**Структури розтріскування** більшості простих (C1) молекул вуглеводнів або вуглеводів...»

Стор. 221

«На практиці отримати бажаний прямий механізм важко досягти на перехідних металах.»

10. На деяких рисунках не перекладені англійські підписи шкал та надані англійські позначення рисунків (а-с), а в тексті ж дисертації автор посилається на українські позначення рисунків, яких немає на самих рисунках; підписи до деяких рисунків і опис у тексті не є достатніми для розуміння зображеного на них, на деяких фотографіях структур відсутні розмірні шкали. Зустрічаються помилкові посилання на рисунки та таблиці, яких немає у дисертації.

Нижче наводяться деякі приклади.

- Рисунок 3.6. (стор. 99) – не зрозуміло, що відкладено по осі абсцис і що означає «П1 П2 П3 П4 П5 Н1 Н2».

- Стор. 103 - «З детального аналізу спектру області O1s (рис. 3.10с)...» - замість «рис. 3.10с» має бути «рис. 3.10г».

- Рисунок 3.10 - «Спектри ЕДС та х-ФЕС шару-носія сажі.» (стор. 104) – у підписі до рисунку немає розшифровок того, що зображено на рисунках (а-г); рисунок 3.10а у тексті не згадується і не обговорюється.

- Рисунок 3.16 (стор. 118) - не містить позначень «а» і «б» на рисунку, хоча вони є у підписі до нього; на деяких фото структур відсутні розмірні шкали.

- На рисунку 3.17 (стор. 120) зображені поляризаційні криві та криві питомої потужності, а на стор. 119 у тексті читаємо, що на ньому зображено: «(поперечний переріз зразків рис. 3.17.)... отриманих в режимі обернено-розсіяних електронів»

- На стор. 124-125 читаємо: «Як видно на рис. 3.20, при потенціалі 1,9 В і вище, щільність струму прямо пропорційна зовнішній напрузі комірки і слідує абсолютно тій же кривій незалежно від матеріалу носія для каталізатора. Кількість кисню, що виділяється в результаті електролітичного процесу на аноді (зелені точки на рис, обчислені за піком 32-маси.), також пропорційна у всій лінійній області.» Але на рис. 3.20 відсутні зелені точки, а на рис. 3.19 по шкалі ординат відкладена не «щільність струму», а «густина струму, А см<sup>-2</sup>».

- Рисунок 3.21 (стор. 129) – у підписі до рисунку позначення дані українською мовою (а, б, в), а на самому рисунку – англійською (a, b, c).

- На стор. 133 дані англійські позначення величин: «40 sccm та 30 sccm, 500 sccm» (що означає: «standard cubic centimeter per minute»)

- На стор. 141 написано: – «Як і слід було очікувати, використання повітря замість кисню призводить до обмеження питомої потужності ПК на кисневому електроді, як показано на рис. 2.29.» Напевно, автор мав на увазі Рис. 3.28, оскільки останній останній рисунок у главі 2 – це 2.2.

- На Рис. 3.31 на стор. 147 криві зображені чорним, сірим, зеленим та синім кольорами, а у підписі до нього автор пише лише про темні та світлі кольори, тобто не зрозуміло у випадку синього та зеленого кольору який колір вважати світлим, а який темним.

- На стор. 152 написано: «Відносний вміст Pt у шарах товщиною 25 нм змінювався в діапазоні 8,3-12,2 ат.%, що визначається з інтенсивності лінії Pt 4f на спектрах x-ФЕС відповідно до загального сигналу усіх присутніх елементів (відповідні дані в таблиці 2.4)». Напевно, малась на увазі - таблиця 3.4, бо таблиця 2.4 у дисертації відсутня.

- Рисунок 4.10 (стор 219) – шкали підписані англійською мовою, рисунки позначені англійськими літерами (a-d), а у тексті (стор 220) автор посилається на Рис. 4.10 г.

11. Деякі назви хімічних сполук не відповідають загальноприйнятим. Наприклад, на стор. 2018 сполуку  $\text{CH}_3\text{Oad}$  автор називає метоксою замість метоксиду, радикал  $\text{HCOO}\cdot$  – форматом замість форміату, а  $\text{HCOOCH}_3$  - метилформатом замість метилформіату. Крім того, у формулі радикалу  $\text{HCOO}\cdot$  опущена крапка.

У багатьох місцях автор замість оксиду церію вживає назву «церій». Наприклад, на стор. 219-221, де йдеться про оксид церію, читаємо: «...товщина церію ( $\text{CeO}_2$ )...», «...шару церію  $\leq 1$  нм...», «...це фактично кращий шлях для товщини церію  $< 1$  нм...», «...чим тоншим є шар церію...», «...наночастинки церію на платині...», «...меншому шарі церію...», «...частинки (острівці) церію (0,2 нм) на платині...», «...шару церію...» та ін.

Однак окремі перераховані недоліки не впливають на загальне позитивне враження від роботи в цілому.

Дисертаційна робота Островерх Анни Сергіївни «Науково-технологічні засади створення шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів» являє собою цілісне та завершене наукове дослідження. Результати, наведені у дисертації, мають фундаментальний і прикладний характер. В результаті виконання роботи вирішена важлива науково-технічна проблема формування структури електродів паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом із зниженим вмістом благородних металів та високорозвиненою електроактивною поверхнею.

За своєю актуальністю, новизною і достовірністю дисертаційна робота Островерх А.С. відповідає всім вимогам пп. 9, 10, 12 „Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 27 липня 2013 року, в редакції від 26.11.2019 року, що висуваються до докторських дисертацій та вимогам до оформлення дисертації, затверджених наказом МОН України № 40 від 12.01.2017 року, а її автор, безсумнівно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

Офіційний опонент,  
академік НАН України,  
д. т. н., професор, академік  
Міжнародної академії кераміки,  
завідувач відділу технологій надвисоких тисків,  
функціональних структурованих керамічних композитів  
та дисперсних матеріалів ІНМ НАН України

Т.О. Пріхна

Підпис Т. О. Пріхни засвідчую:

т.в.о. Вченого секретаря

Інституту надтвердих матеріалів  
ім. В. М. Бакуля НАН України, к. т. н.



О. М. Супрун