

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Острроверх 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 Острроверх Анни Сергіївни присвячена розв'язанню актуальної та важливої наукової 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_x / CN_x 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 перевершує доступні аналоги на 1-2 порядки за вмістом благородних металів. Розроблений підхід дозволяє оптимізацію структури електродів паливної та електролізної комірок, беручи до уваги каталітичну активність матеріалів із зниженим вмістом 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, які мають розширити можливості їх використання за умови стабільності та відтворюваності характеристик в умовах сталого розвитку, екологічної та енергетичної безпеки. Для джерел на паливних комірках з полімерним електролітом, які споживають чистий водень на даний час однією з важливих є проблема 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 те, що численні дослідження та пошук без платинових матеріалів інтенсивно проводились у багатьох лабораторіях світу, підходів до встановлення залежностей фізико-хімічних характеристик матеріалів електродів паливної та електролізної комірок із зниженим вмістом благородних металів від оптимізації повного складу структури анод-електроліт-катод, будови, каталітичної активності матеріалів із вмістом благородних металів в декілька мікрограм в реальних умовах роботи паливної та електролізної комірок до

виконання даної дисертаційної роботи проведено не було, що зумовлено складністю інтерпретації результатів досліджень та комплексністю процесів в електрохімічних джерелах живлення, які лежать на стику технічних та природничих наук.

Отже, 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, уможлиблює розробку нових матеріалів з покращеними функціональними властивостями для потреб водневої енергетики.

Крім цього, методи структурної оптимізації електродів паливної та електролізної комірок на базі каталітично-активних матеріалів із зниженим вмістом благородних металів характеризуються простотою формування, високою стійкістю електрохімічних процесів, високою розвиненою поверхнею, практично відсутністю процесів деградації матеріалів, що входять до їх складу. Можливість отримувати високорозвинену електроактивну поверхню, є надзвичайно цінною перевагою при розробці матеріалів та формуванні структур для паливних та електролізних комірок різного типу.

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.

Автор розробив концепцію формування структури каталітичного шару електродів паливної та електролізної комірок методом магнетронного напилення, яка полягає у відсутності йономерного компонента, а трифазна межа забезпечується напиленням каталітичного матеріалу на високорозвинену поверхню підтримуючого мікропоруватого шару та властивостями мембрани до зміни форми під час зволоження, що дозволяє знизити вміст благородних металів на 1-2 порядки із збереженням вихідних електричних характеристик.

Застосування розробленого автором способу досліджень каталітично-активної платини на різних поверхнях мікропоруватого шару електродів паливної комірки дозволило *вперше* розробити анод паливної комірки з кількісним вмістом платини 0,85-8,5 мкг см⁻² та стабільним (більше 2000 годин) процесом електрохімічного перетворення водню на воду. Для запобігання скупченню дисперсної платини, та відриванню її від вуглецевого підтримуючого шару використовується оксид церію в анодному електроді паливної комірки з тонкоплівковим каталітичним шаром з чистої платини (1-5 нм). Розташування оксиду церію відносно платинового матеріалу не впливає на процеси в анодному електроді паливної комірки.

Автор показав можливість створення інверсного каталітичного матеріалу $\text{CeO}_x\text{-Pt}$ з селективністю 100 % реакції утворення водню без шкідливого побічного продукту CO в діапазоні температур 350-550 K, за вищих температур відбувається поступовий перехід на конкуруючі реакції, зберігаючи рівень побічного продукту CO нижче 1 %. Властивості розробленого матеріалу, пояснюються присутністю оксиду церію з розташуванням його поверх каталітично-активної платини, що збільшує швидкість утворення водню в 4 рази завдяки утворенню трифазної межі, де наночастинки церію слугують донорами кисню та сприяють окисненню метанольних проміжних продуктів на сусідніх ділянках Pt.

Автором *вперше* запропоновано використання чистої платини на аноді паливної комірки при використанні палива метанол у газовій фазі, коли при визначенні впливу фазового стану палива та його концентрації на проходження та шляхи окисно-відновних реакцій для метанольної паливної комірки продемонстровано перевагу газового стану палива над водним розчином метанолу та неефективність використання матеріалу Ru з газовою подачею палива. За результатами досліджень впливу концентрації палива на Pt-Ru, Pt електродів метанольної паливної комірки на вихідну питому потужність автором створено методику аналізу, яка базується на одночасній реєстрації продуктів виходу ПК та електричних характеристик. Стабільність процесу прямої реакції окиснення метанолу з газовою подачею палива реєстрували протягом 300 годин тривалого тесту на каталітично активній платині без залучення додаткового металу рутеній, ККД системи метанольної паливної комірки становила 31 %. Повна конверсія палива відбувається при концентрації нижче 4-6 моль; перевищення цього значення призводить до взаємодії надлишку палива з проміжними сполуками окиснення метанолу та утворення побічних продуктів реакції таких як метилформат та диметоксиметан.

Автором *вперше* розроблено нанопоруватий матеріал Pt-C з атомним вмістом платини 11-12 % з розвиненою каталітично-активною поверхнею та стійкістю до хімічної корозії в межах до 2,5 В, за результатами оптимізації структури каталітичного шару методом магнетронного напилення. Показано, що властивості отриманого матеріалу пояснюються наявністю азоту та графенових утворень в системі Pt-C, що збільшує швидкість катодної реакції паливної комірки у 2 рази відносно чистої платини при збільшенні тиску в середині паливної комірки в 4 рази. Автором показано, що підвищення каталітичної активності платини в системі Pt-C забезпечується стабілізацією поруватої металевої структури азотом.

За результатами оптимізації структури електродів паливної комірки автором *вперше* визначено мінімальний вміст каталітично активної платини на електродах паливної комірки з полімерним електролітом, що складає $1,7 \text{ мкг см}^{-2}$ та 34 мкг см^{-2} відповідно, у випадку використання чистої платини методом магнетронного напилення. Максимальна питома потужність складає $0,5 \text{ Вт см}^{-2}$ (тиск всередині паливної комірки становить $1,5 \times 10^5 \text{ Па}$, і досягається нанесенням каталітичного

шару чистої платини на розвинену поверхню мікропоруватого шару електродів паливної комірки. У випадку використання поруватого матеріалу Pt-C кількісний вміст платини становить $6,8 \text{ мкг см}^{-2}$ на кожному з електродів паливної комірки, питома потужність комірки досягає 1 Вт см^{-2} (тиск всередині ПК становить $4,5 \times 10^5 \text{ Па}$.)

Автор *вперше* визначив градієнту структуру каталітичного шару анодного електроду електролізної комірки з полімерним електролітом, яка виявляється у відсутності реакційної здатності примембранного розташування каталітично-активного матеріалу, що дозволило *розробити* анод 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 електролізної комірки відповідають комерційно доступним системам.

Показано можливість формування структури анода універсальної реверсної паливної комірки, основний принцип якої полягає у рознесенні 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 незначним зменшенням вихідної потужності в режимі паливної комірки.

Практичне значення результатів роботи.

Автор, створив ряд нових функціональних матеріалів із зниженим вмістом благородних металів для потреб водневої енергетики з покращеними каталітичними характеристиками (у кілька разів вищими) для електрохімічного перетворення водневого палива на воду:

- на основі інверсного каталітичного матеріалу **CeOx-Pt**, зокрема $0,2 \text{ нм CeOx} / 1 \text{ нм Pt}$ селективність реакції утворення водню без шкідливого побічного продукту CO в діапазоні температур $350\text{-}550 \text{ К}$ становить 100% , за вищих температур відбувається поступовий перехід на конкуруючі реакції, зберігаючи рівень побічного продукту CO нижче 1% .
- на основі **CeOx-Pt**, зокрема $0,2 - 0,5 \text{ нм CeOx} / 1\text{-}10 \text{ нм Pt}$ ($0,85\text{-}8,5 \text{ мкг см}^{-2}$) в структурі каталітичного шару анода паливної комірки з полімерним електролітом стабільність електрохімічного перетворення водневого палива відповідає аналогам з вмістом платини 400 мкг см^{-2} .
- на основі **Pt-CeOx**, зокрема $1\text{-}5 \text{ нм Pt}$ на поверхні мікропоруватого шару $\text{CeOx}/\text{CNx}/\text{C}+\text{ФЕП}$ анода паливної комірки, питома потужність паливної комірки досягає значення $1\text{-}1,3 \text{ Вт см}^{-2}$, що відповідає значенням для електродів паливної комірки з більшим на 1-2 порядки вмістом платини.
- на основі **Pt-C**, зокрема 25 нм Pt ($6,8 \text{ мкг см}^{-2}$)-C в структурі каталітичного шару катода паливної комірки, значення питомої потужності комірки досягає $0,95 \text{ Вт см}^{-2}$ при надлишковому тиску в середині комірки 3 атмосфери, значення

коефіцієнта електрохімічної масової активності становить $352 \text{ м}^2 \cdot \text{гPt}^{-1}$, що є найвищим показником серед відомих аналогів.

- на основі **Pt-TiC-Ir**, зокрема 50 нм Pt та 50 нм Ir рознесених проміжним шаром TiC + йономер формують каталітичний шар реверсної паливної комірки з полімерним електролітом, при сталих вихідних електричних характеристиках процесу електролізу та з незначним зменшенням вихідної потужності в режимі паливної комірки за умов у 15 разів меншого вмісту благородних металів.

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

Найбільш ефективним виявилось використання методів оптимізації структури електродів паливної та електролізної комірок, що застосовуються для розробки оптимізації складу та структури електродів керамічних паливних комірок.

Отримані результати дисертаційного дослідження впроваджені та використовуються 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.

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 отриманих експериментальних даних.

Автор досліджував мікроструктуру і елементний склад матеріалів методами х-променевої фотоелектронної спектроскопії та спектрального аналізу; досліджував 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 визначались потенціостатичним методом; електроактивні характеристики досліджувались методом обертового диску; для формування багаточарових структур електродів паливної та електролізної комірок автор використовував метод магнетронного напилення на хімічне осадження з рідини.

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 написані грамотно, лаконічно, стиль викладення матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує легкість і доступність їх сприйняття. Структура роботи відповідає вимогам МОН України. Автореферат дисертації повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

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 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 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 реверсна паливна комірка з полімерним електролітом, яка поєднує функції одержання водню методом електролізу води та споживання водневого палива в паливній

комірці з отриманням електричної та теплової енергії це комплексний та багатостадійний процес, а традиційні матеріали для електродів паливної та електролізної комірок мають здебільшого високий вміст благородних металів для забезпечення високих показників електрохімічного перетворення, що перешкоджає широкому впровадженню екологічно чистих джерел енергії через обмеженість таких матеріалів. Водночас, обґрунтовано необхідність ідентифікації та оптимізації матеріалів в структурі електродів реверсної паливної комірки, а саме проведення точної оцінки їхньої активності для окремих реакції окиснення та відновлення в умовах реальної роботи паливної та електролізної комірок. Визначено важливість оптимізації фізико-хімічних властивостей структури кожного з електродів реверсної паливної комірки. Зроблено висновок про те, що визначальним при вирішенні науково-технічної проблеми стане отримання каталітично активних матеріалів із зниженим вмістом благородних металів, які характеризуються високою хімічною стійкістю, низьким ступенем деградації, високими показниками електроактивності, а суттєвою перевагою при формуванні структури електродів реверсної паливної комірки стане досягнення ефективності та стабільності електрохімічних процесів в реальних умовах на рівні комерційно наявних електродів з вмістом благородних металів $0,4-2 \text{ мг см}^{-2}$.

Вирішення цієї проблеми автор вбачав у встановленні взаємозв'язку між результатами каталітичної активності кожного з електродів реверсної паливної комірки від вмісту благородних металів, фізико-хімічних властивостей при моделюванні структури базових шарів та матеріалів для анода та катода реверсної паливної комірки, що обумовило мету та завдання даної роботи, спрямованих на розвиток 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, вимірювань 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 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 модель структури каталітичного шару електродів паливної комірки, яка виключає використання йономерного компонента при формуванні тонкоплівкового каталітичного шару методом магнетронного напилення. Дана модель пояснюється високорозвиненою поверхнею мікропоруватого шару на який методом магнетронного напилення наноситься шар з каталітично-активного матеріалу утворюючи електрод паливної комірки, а стабільність електрохімічного перетворення для електродів з вмістом платини $0,85-8,5 \text{ мкг см}^{-2}$ забезпечується присутністю оксиду церію у випадку каталітичного шару з чистої платини, чи поруватою структурою композиту Pt-C, в якому виявлена присутність зв'язаного вуглецю з азотом.

Запропонована модель структури електродів паливної комірки без йономерного компонента дозволяє отримати прямі залежності максимальної питомої потужності паливної комірки від питомої кількості платини, за значеннями яких отримано мінімальний вміст цього благородного металу $1,7 - 8,5 \text{ мкг см}^{-2}$ для аноду паливної комірки, який забезпечує стабільну питому потужність комірки до $1,4 \text{ Вт см}^{-2}$. Для більш глибокого розуміння фізико-хімічних властивостей матеріалу в об'ємі електрода паливної комірки дисертантка запропонувала методику одночасної реєстрації продуктів реакції паливної комірки методом мас-спектрометрії та електрохімічних характеристик, яка виявляє взаємозв'язок між матеріалами каталітичного та мікропоруватого шарів паливної комірки та дозволяє оптимізувати їх структуру в умовах виконання науково-технічної проблеми зниження вмісту благородних металів в паливних комірках з полімерним електролітом.

Створення нових матеріалів із зниженим вмістом благородних металів для катода паливної комірки здійснювалось шляхом часткового заміщення платини вуглецем, вуглецем та нікелем, вуглецем та залізом. Дисертант переконливо показав, що наявність графено подібної структури вуглецю в композиті Pt-C, пояснює стабільність каталітичної активності при довготривалих тестах та дослідженнях на корозію, що дозволило зменшити вміст платини в каталітичному шарі катода паливної комірки до $6,8-17,6 \text{ мкг см}^{-2}$, а високе значення питомої потужності комірки в $0,95 \text{ Вт см}^{-2}$ пояснюється високим коефіцієнтом шорсткості поверхні $25-57,4 \text{ см}^2_{\text{Pt}}$, та значенням електрохімічної поверхні $142-352 \text{ м}^2 \cdot \text{г}_{\text{Pt}}^{-1}$.

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 використанні домішок CeO_x , кисню, азоту.

Проведені дисертантом дослідження з теомопроектної реакції в процесі окислення метанолу, як більш складного палива для паливних комірок, дозволили

розробити інверсний каталітичний матеріал $\text{CeO}_x\text{-Pt}$, при якому відбувається окиснення метанолу до CO_2 , без утворення шкідливого продукту CO в діапазоні температур до 550 К. Дисертантка переконливо показала що вклад церію в загальну реакційну здатність двошарового каталізатора церій - платина пояснюється високою відновлюваністю церію, яка посилюється при надтонкому (переривчастому) шару церію. Поєднання такого надзвичайно активного оксиду з наявністю поверхневих ділянок частково непокритого металу Pt утворює реактивну трифазну межу, де острівці церію слугують донорами кисню та сприяють окисненню метанольних проміжних продуктів на сусідніх ділянках Pt.

Проведені дослідження за методикою одночасної реєстрації продуктів реакції метанольної паливної комірки з полімерним електролітом методом мас-спектрометрії та електрохімічних характеристик, описаною в главі 3, дозволили виявити перевагу використання чистої платини, на відміну від Pt-Ru матеріалу, в аноді метанольної паливної комірки, яка полягає у використанні більших концентрацій метанолу, та стійкістю до шкідливих домішок при подачі палива у вигляді пари, а не розчину.

Проведені дисертантом дослідження переконливо показали, що метанол, що подається парою у ПК, виявляється більш ефективним пристроєм (енергоефективність до 30%), ніж його аналог з подачею у вигляді розчину, в основному за рахунок значно зменшеного пережресного та більш високого рівня експлуатаційного контролю (точне дозування з швидким часом реакції). 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 електродів електролізної та реверсної комірок на базі матеріалів Pt, Ir, Pt-Ir.

Запропонована модель структури електродів електролізної комірки із зниженим вмістом Ir ($0,12 \text{ мг см}^{-2}$), яка полягає у використанні методу магнетронного напилення каталітичного матеріалу на проміжний шар з наночастинок TiC та йономеру (15 мас.%). Отримана модель формування каталітичного шару аноду електролізної комірки виявила неефективність примембранного розташування каталітичного матеріалу (шару) на аноді. Це дозволило запропонувати структуру каталітичного шару анодного електрода електролізної паливної комірки з полімерним електролітом з низьким вмістом Ir (в 15-20 раз менший вміст за аналоги) та ефективністю процесу перетворення води на водневе паливо та окиснювач на рівні комерційних електродів.

За результатами дослідження з оптимізації структури та складу анода електролізної комірки автору вдалося змодельювати та створити структуру електрода реверсної паливної комірки, яка полягає у рознесенні каталітичних матеріалів Pt та Ir проміжним шаром з наночастинок TiC та йономеру (15 мас.%),

в якій процеси в режимі електролізера ефективніші в 1,5 рази порівняно з відомими традиційними електродами реверсної паливної комірки з полімерним електролітом, і не відбувається зниження реакційної здатності окиснення водню в режимі паливної комірки з полімерним електролітом.

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 матеріалів Pt та Ir, відбувається неповне окиснення Ir в структурі Pt-Ir, що виявляється недостатнім для електрохімічної активації та пояснює причину нижчої реакційної здатності анодних процесів електролізної паливної комірки.

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, отриманими методом магнетронного напилення,

Наведено посилання на випробування та впровадження результатів дисертаційної роботи, та напрямки їх використання для впровадження водневих технологій.

Представлена робота містить також окремі недоліки, які аж ніяк не впливають на загальне позитивне враження від роботи.

1. У дисертаційній роботі дослідження хімічного складу каталітично активного матеріалу Pt-C, який характеризується поруватою структурою та коефіцієнтом шорсткості поверхні $25-57,4 \text{ см}^2_{\text{P}}$, проводили за допомогою x-променевої фотоелектронної спектроскопії. Наголошено на присутності графенових утворень, які впливають на високу каталітичну активність цього матеріалу в реакціях окислення водню та відновлення кисню. Але, в роботі також вказано що саме присутність азоту стабілізує каталітичні властивості Pt-C, тому не чітко сформульовано, який механізм утворення такого композиту та який саме елемент впливає на підвищення каталітичної активності платини?
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 комірниці при температурі 25 - 80 °C, проте не зрозуміло, чи проводились дослідження при вищих температурах, і як термоциклювання впливає на відтворюваність термоелектричних характеристик досліджених матеріалів.
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⁻² (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, наявністю оксиду церію та його здатністю віддавати кисень. Також зазначено, що розташування оксиду церію відносно платини в композиті не впливає на функціональні властивості матеріалу, проте при дослідженнях часткової оксидації метанолу на інверсній системі CeOx-Pt (глава 4) вказується що розташування оксиду церію поверх платинового матеріалу забезпечує 4 кратне підвищення каталітичної активності відносно чистої платини. То який механізм впливу оксиду церію на платину і чи впливає його розташування на властивості композиту?

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 та електролізної комірок та їх відповідних електричних характеристик. Однак, так і не пояснено його переваги у структурних дослідженнях і не співставлено результати дослідження з використанням інших методик, а також не описано які програмні продукти для цього використовували.
5. В дисертаційній роботі виконані дослідження шаруватих композитів на базі матеріалів Pt-CeOx, 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 зразками, проте в роботі відсутні патенти на оригінальні розробки. Дисертантка наголошує про перспективність використання розроблених методик із структурної оптимізації електродів паливної та електролізної комірок для систем на паливних комірках з керамічним електролітом, то можливо автору доцільно захистити свої розробки?
6. В частині досліджень анода універсальної паливної комірки з полімерним електролітом вміст платини знижено в 15 раз відносно комерційних аналогів, проте кількість 85 мкг см⁻² (глава 5) значно перевищує значення в 1,7 - 8,5 мкг см⁻² в структурі анодного матеріалу Pt-CeOx паливної комірки. Чи проводилась перевірка композиту Pt-CeOx в реальних умовах реверсної паливної комірки з полімерним електролітом, та чи можлива подальша оптимізація структури електродів реверсної паливної комірки?
7. Не завжди використовується загальноприйнята термінологія, наприклад, “термопара” замість “термоелектричний перетворювач”, подекуди мають місце граматичні помилки і описки.

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,



О. М. Супрун