

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук, завідувача кафедри хімії
навколишнього середовища Одеського державного екологічного
університету

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», представленій на здобуття наукового ступеня доктора
технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

1. Актуальність теми, відповідність спеціальності

Потреби самих різних галузей промисловості за умов запиту на декарбонізацію вимагають створення екологічно чистої та доступної енергії, чому відповідають воднева енергетика та відповідні електрохімічні пристрої на паливних та електролізних комірках, перевагами яких є енергоефективне пряме, одноетапне, перетворення хімічної енергії, яка міститься у паливі, у електричну і теплову енергію електрохімічного перетворення палива та низькоенергетичним процесом створення водню з води.

Серед найбільш вивчених пристроїв, виходячи з їхньої низької температури експлуатації в діапазоні від кімнатної до 100 °С, на сьогодні, виділяють паливні та електролізні комірки з полімерним електролітом. Але основною перепоною щодо їхнього широкого впровадження у повсякдення потребує створення нових каталітично-активних матеріалів на заміну платини чи суттєвого зменшення її вмісту у структурі електродів комірок. Вирішення цієї проблеми є надзвичайно актуальним, виходячи з питань покращення функціональних властивостей матеріалів, яким власне і присвячена дисертаційна робота Анни Сергіївни Островерх, а саме, розробленню шаруватих композитів з високими показниками електроактивної поверхні.

Розв'язання науково-технічної проблеми створення шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів, що лежить у площині дослідження багатостадійності електрохімічних процесів у паливній та електролізній комірках та оптимізація їхньої структури / складу і що досі практично не виконувалось. Тому дисертаційна робота А.С. Островерх, яка спрямована на розроблення матеріалів зі зниженим вмістом платини та високою каталітичною активністю окисно-відновних процесів паливної та електролізної комірок, є безумовно важливою як в фундаментальному, так і у прикладному аспектах.

Робота відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – Матеріалознавство з напрямів:

- 1) Розроблення методів дослідження та оцінювання фізичних, хімічних, технологічних властивостей матеріалів, показників якості та споживчих властивостей матеріалів залежно від їхнього призначення.
- 2) Встановлення закономірностей зв'язку між показниками різних властивостей матеріалів.
- 3) Композити з полімерною, металевою чи керамічною матрицею, градієнтні та комбіновані матеріали конструкційного та технологічного призначення.
- 4) Фізичні та фізико-хімічні явища у об'ємі, робочому шарі і на поверхні деталей та вузлів з різних матеріалів у процесі експлуатації.

2. Наукова новизна, достовірність і обґрунтованість основних положень, висновків і результатів дисертації

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в роботі вперше створено науково-технологічний підхід до оптимізації складу та структури електродів паливних та електролізних комірок зі зниженим вмістом благородних металів та відтворюваності процесів.

- *Вперше* запропоновано механізм впливу на каталітичну активність платини при проходженні окисно-відновних реакцій у паливній комірці, який полягає у зміні зарядового стану платини через присутність оксиду церію. Отриманий результат дозволив реалізувати ефективний інверсний каталізатор $\text{CeO}_x\text{-Pt}$ 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 $1\text{-}2 \text{ мкг см}^{-2}$.
- *Вперше* запропоновано можливий механізм підвищення каталітичної активності платини та показано вирішальну роль нітрогену на ефективність окисно-відновних реакцій при електрохімічному вивільненні електронів. 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 $13\text{-}20 \text{ мкг см}^{-2}$ у мембранному комплексі комірки при потужність паливної комірки з паливом водень та окиснювачем кисень 1 Вт см^{-2} .
- *Вперше* запропоновано матеріал Pt-Ir з проміжним шаром з TiC з малим вмістом Pt та Ir і високою каталітичною активністю для ефективного проходження реакції утворення водню з води та окиснення водню в реверсній паливній комірці.

Достовірність і обґрунтованість отриманих результатів досліджень забезпечується точністю використаних засобів вимірювань, застосуванням сучасних методів дослідження складу та структури, електрохімічних характеристик, використанням комплексу прямих структурних методів досліджень, великим обсягом одержаних результатів та коректністю математичних методів їх опрацювання. Основні наукові положення та висновки добре обґрунтовані, вони базуються на глибокому аналізі досліджуваних явищ. Публікації за темою дисертації пройшли експертизу в авторитетних журналах з матеріалознавства та мають високу цитованість.

За матеріалами дисертації опубліковано 38 наукових дописів, з яких 14 статей у наукових фахових виданнях інших держав, які входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science кuartилів Q1-Q3, відповідно до класифікації SCImago Journal, та одного у вітчизняних виданнях, які входять до переліку наукових фахових видань МОН України.

Матеріали дисертації доповідались і оговорювались на 23 міжнародних та всеукраїнських науково-технічних конференціях, серед яких: COST CM1104 meeting, Spain, 2014 (стендова доповідь); ChipCAT meeting "Low-precious-metal-content catalysts for PEM fuel cells" workshop, France, 2015; Hydrogen days, Czech Republic, 2016; The Electrochemical Society Meeting, USA, 2016; ІЕФ-2017, Україна, 2019; IUMRS ICAM, Japan, 2017; The Electrochemical Society Meeting, USA, 2017; WHEC Meeting, Brazil, 2018; The Electrochemical Society Meeting, USA, 2019; XX Міжнародна конференція "Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті", Україна, 2019; ІЕФ-2019, Україна, 2019; ICHMS-2019 "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", Україна, 2019; the Ninth World Congress "AVIATION IN THE XXI-st CENTURY, Україна, 2020

Внесок дисертанта у публікаціях з питань, висвітлених у дисертації, є визначальним, а кількість і якість висвітлених результатів є достатніми для повного висвітлення.

3. Практичне значення результатів роботи.

Практичне значення результатів роботи полягає у створенні науково-технологічних засад функціонування матеріалів за умов їхньої ефективної роботи в ПК та електролізерах при мінімально-необхідному вмісті благородних металів та методів досліджень, які включають в себе паралельну реєстрацію продуктів палива методом мас-спектрометрії та ефективності процесів паливної комірки гальваностатичним чи потенціодинамічним методами, що дозволило отримати нові матеріалів з кращими показниками каталітичної активності.

Запропоновано шаруватий композит Pt-C, основною перевагою якого є

шорсткість та найвище значення електрохімічної активної поверхні в $352 \text{ м}^2 \cdot \text{гPt}^{-1}$, що підтверджено науково-дослідною перевіркою в Технічному Університеті Мюнхена.

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.

4. Зв'язок роботи з державними та міжнародними науковими програмами.

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» конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (2019-2022), 0119U100554 Водневе матеріалознавство і водневі технології синтезу та обробки матеріалів (2018-2020) та багатьох міжнародних проєктах, які 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 Проєкт "Fuel Cell of New Generation" (2015-2018), Карлів Університет, Чехія, grant LM2015057, Czech Ministry of Education, CERIC Consortium grant INGO LG15050.

5. Структура та обсяг дисертації та зміст спеціальності.

Дисертаційна робота добре оформлена, написана літературною мовою, характеризується послідовністю і доступністю викладення. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури з 310 найменувань та 5-х додатків. Висновки, положення, результати науково є обґрунтованими.

У *вступі* розкрито стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, наведено інформацію стосовно апробації результатів та особистого внеску автора, кількості публікацій, структури та обсягу дисертації.

У **першому розділі** розглядається стан проблеми на момент постановки досліджень за темою дисертації. Наведено основні тези з огляду сучасного стану водневої енергетики. В результатів проведеного аналізу сучасного стану досліджень та теоретичних робіт з впровадження паливних та електролізних комірок, матеріалів каталітичного шару, мікропоруватого шару визначено доцільність покорокового аналізу процесів реверсної паливної комірки та визначення мінімально-необхідного вмісту благородних металів у структурі електродів паливної та електролізної комірок без зниження ефективності електрохімічних процесів.

Другий розділ описує основні методи досліджень та використані в роботі матеріали, на базі яких були отримані результати дисертаційної роботи щодо створення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики.

У **третьому розділі** наведені результати досліджень каталітичної активності матеріалів у структурі електродів аноду та катоду паливної комірки з полімерним електролітом.

Запропоновано матеріал на базі CeOx-Pt та Pt-C , використання якого в структурі аноду та катоду паливної комірки дозволяє знизити вміст платини на 1-2 порядки.

У **четвертому розділі** описується розроблений метод одночасної реєстрації продуктів реакції та електрохімічних характеристик ПК за допомогою квадрупольного мас-спектрометра та потенціостата. Ця методика також була використана для пояснення відтворюваності анодних процесів паливної комірки при вмісті каталітично-активної платини у декілька мікрограм.

П'ятий розділ присвячено дослідженню електродних процесів у електролізній та реверсній комірках з полімерним електролітом. Запропоновано модель структури електродів електролізної та реверсної комірок з полімерним електролітом із зниженим вмістом Pt, Ir, головною особливістю яких є наявність проміжного шару на основі TiC.

У **шостому розділі** представлено загальні результати дисертаційної роботи з дослідження нових матеріалів реверсної комірки з полімерним електролітом при зниженому вмісті благородних металів. Наведено результати випробувань та впровадження результатів дисертаційної роботи.

Загальні висновки по роботі висловлені чітко і аргументовані конкретними результатами.

Представлена робота має окремі питання щодо обговорення результатів та деякі недоліки, які, втім, не впливають на загальне позитивне враження від роботи.

6. Зауваження щодо дисертації та питання до обговорення

- 1) Основна частина досліджень термопрограмованої реакції часткової окисації метанолу, представлених в роботі, проведена при температурах, менших за 600 К, хоча, як показано у Розділі 3, відтворюваність реакції окиснення водню на аноді паливної комірки відбувається за температури від кімнатної до 70 °С. З дисертаційної роботи не зрозумілим є вплив оксиду церію на платину за цих температур.
- 2) В тестах на прискорене старіння при приведені результатів досліджень на довготривале вмикання та вимикання з часовими інтервалами 30 хв. Чи проводились тести на прискорене старіння нових матеріалів відповідно до стандартного протоколу тестів паливних комірок на вмикання/вимикання з часовим інтервалом 30 с?
- 3) У роботі проводились дослідження композитів Pt-C, легованих Co та Ni. Проте не показано, чи проводились дослідження каталітичної активності електродів паливної комірки на базі Co з Ni. Можливо, це дозволило б повністю позбутися кошовної платини?
- 4) Для досліджень реверсної паливної комірки на стороні катоду використовували традиційний порошковий електрод з вмістом платини 400 мкг см⁻². Чи були проведені дослідження з новими матеріалами, описаними у главі 3, а саме CeOx-Pt, Pt-C, у структурі катоду електролізної комірки для зниження вмісту благородних металів у мембранному комплексі?
- 5) У дисертаційній роботі приведені результати електрохімічних досліджень шаруватого композиту Pt-C, вказано на схожу поведінку при додатковому легуванні матеріалу Ni, втім, не є зрозумілим, чому в роботі відсутні результати вимірювань?

Подекуди зустрічаються граматичні помилки, описки, та позначення на рисунках іноземною мовою, наприклад «nm» замість «нм» тощо.

Втім, перелічені зауваження не впливають на загальний високий науковий рівень і практичну цінність дисертаційної роботи.

7. Ідентичність автореферату основним положенням дисертації

Зміст автореферату є ідентичним до основних наукових положень дисертаційної роботи. Автореферат містить необхідну інформацію, яка дає достатнє уявлення сутності досліджень і отриманих в роботі результатів.

Загальний висновок

На підставі розгляду змісту дисертації, автореферату, праць здобувача, актів впровадження, аналізу ступеня наукової новизни та практичної значимості отриманих у роботі результатів та технологічних рекомендацій

вважаю, що 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 завершеною працею. Сама робота відповідає вимогам, які ставляться до докторських дисертацій (пп. 9, 10, 12) чинного положення про „Порядок 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 – Островерх Анна Сергіївна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

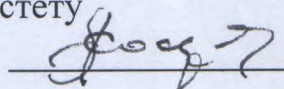
Офіційний опонент:

д. т. н. професор

дійсний член Американської Академії Наук у Нью-Йорку

завідувач кафедри хімії навколишнього середовища

Одеського державного екологічного університету

 О.Н. Софронков

Підпис *д.т.н.* О.Н. Софронкова засвідчую:
помічник ректора Одеського державного
екологічного університету МОН України



 Т.С. Кузьмічова