

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кудашовой Дарьи Сергеевны на тему "Получение и свойства перфторированных мембран, модифицированных платиной, для водородного топливного элемента", представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6 Электрохимия (химические науки)

Проблема деградации вольтамперных характеристик топливных элементов из-за кроссовера топлива на катодную сторону и проточных редокс-батарей из-за диффузии компонентов анолита и католита является одной из ключевых в области электрохимических источников тока. В случае топливных элементов одним из путей решения этой проблемы является модификация ионообменной мембраны, используемой в качестве электролита, органическими или неорганическими соединениями. Такая модификация, помимо решения проблемы кроссовера, проводится и для увеличения ионной (протонной) проводимости мембраны. В то же время, в ходе работы топливных элементов, особенно если используются катализаторы сложного состава с переходными металлами и металлические биполярные или монополярные пластины, велика вероятность загрязнения мембраны ионами переходных металлов, потеря сульфогрупп за счет взаимодействия с промежуточными продуктами катодной реакции (пероксидными радикалами). Все эти факторы, как и механические, возникающие из-за конструкционных и технологических особенностей изготовления топливных элементов, приводят к деградации мембраны, оценка степени которой является сложной методической задачей. В связи с этим цель, поставленная в работе Д.С. Кудашовой – получение и исследование свойств гибридных мембран на основе перфторированной мембраны МФ-4СК, полианилина и дисперсии платины, а также комплексная оценка их деградационной устойчивости при работе в составе мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента, – является несомненно **актуальной**.

В работе получен ряд **новых научных результатов**, имеющих несомненную **теоретическую и практическую ценность**, к наиболее важным из которых, на мой взгляд, можно отнести следующие:

1. Определены закономерности объемного и поверхностного модифицирования перфторированной сульфированной ионообменной мембраны платиной и закономерности получения органо-неорганических гибридных материалов платина-полианилин-МФ-4СК.
2. Установлены особенности кинетики окислительной полимеризации полианилина в структуре изучаемой ионообменной мембраны в зависимости от ионной формы окислителя. Показано, что, меняя тип окислителя, можно управлять распределением ПАНИ в мембране.

3. Получена сумма экспериментальных данных, позволяющих судить о степени деградации мембраны в топливном элементе на разных стадиях его функционирования.

**Достоверность** полученных в работе результатов обеспечивается использованием известных теоретических моделей, современных методов анализа, согласованностью полученных в работе данных с результатами работ других авторов. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня, получила неоднократную поддержку различных государственных научных фондов и организаций.

Работа изложена на 146 страницах, содержит 53 иллюстрации, 10 таблиц, список цитируемой литературы насчитывает 217 библиографических наименований. Работа оформлена в соответствии с пунктом 30 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, состоит из введения, 4-х глав, заключения в виде основных выводов, списка литературы и приложения с актом внедрения.

Во *введении* к диссертации обоснована актуальность, степень разработанности изучаемой темы, отмечены основные новые результаты, их теоретическая и практическая значимость, цель и задачи работы, а также совокупность положений, выносимых на защиту.

В *первой главе* проведен обзор литературы по современным проблемам в области низкотемпературных топливных элементов. Особое внимание уделено описанию протонообменных мембран для этих устройств, их модифицированию, устойчивости. Рассмотрены и типы катализаторов, а также проблемы, которые вызывает деградация катализаторов, в том числе, и для свойств ионообменной мембраны.

*Вторая глава* посвящена описанию объектов и методов исследования, используемых в работе. Подробно описано модифицирование мембран, исследование их свойств, а также сборка и режимы тестирования мембранно-электродных блоков с изучаемыми мембранами.

В *третьей главе* описаны свойства модифицированных полианилином и платиной перфторированных сульфокатионообменных мембран, результаты, показывающие влияние модификации на характеристики водородно-воздушного топливного элемента.

*Четвертая глава* содержит результаты изучения деградации мембраны при стресс-тестировании в составе мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента на разных стадиях его функционирования. Показано, что стадия

прессования оказывает наиболее существенное влияние на снижение характеристик мембран, вследствие деформации их структуры и необратимого снижения влагоемкости.

Сделанные *выводы* не противоречат результатам работы и являются обоснованными. Автореферат довольно полно отражает результаты работы, приведенные в диссертации.

По работе, тем не менее, можно сделать ряд **замечаний**:

1. Во время модификации мембраны полианилином используются окислители, которые могут необратимо перевести мембрану в солевую форму, что вызовет снижение ее ионообменных характеристик. При объемной модификации платиной образующийся аммиак и ионы натрия восстановителя также могут перевести мембрану в солевую форму, в случае ионов аммония – необратимо. Приведенные в работе на стр. 80 (рис. 3.12) ИК-спектры неполные, что не позволяет судить о ионной форме мембраны после модификации. Автор не указывает в работе, проводилось ли переведение мембраны в водородную форму после модификации и как менялась полная обменная емкость мембраны после модификации.
2. Используемые в работе методы измерения электропроводности мембраны до и после модификации – ртутно-контактный метод и разностный метод. Возникает вопрос, который не обсуждался автором в работе, дают ли эти методы сходные результаты и не дает ли вклада в измеряемую величину сопротивления/электропроводности электронная составляющая проводимости, которая может возникнуть согласно теории перколяции после модификации мембраны электронпроводящими фазами. Исходные спектры импеданса в работе не приводятся (для ртутно-контактного метода), а на рисунках, содержащих результаты обработки исходных данных по сопротивлению, не указано, каким методом они получены.
3. Работа не лишена определенного количества опечаток, пунктуационных ошибок, неудачных фраз и ошибочно используемых терминов или жаргонизмов. Так, вместо водородно-воздушный топливный элемент автор использует водородный топливный элемент, вместо химическая деградация – коррозионное разрушение, вместо окисление углеродного носителя – коррозия, вместо перекристаллизации частиц платины – механизм осаждения Оствальда. Последний термин ошибочно используется во многих источниках, однако частицы металла без электрического контакта созреть не могут, т.е. оствальдовский механизм к ним не применим.

Высказанные замечания носят дискуссионный или рекомендательный характер и не снижают общую высокую оценку работы, которая по совокупности и степени

обоснованности выдвинутых научных положений, выводов и рекомендаций представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой представлено решение задачи по определению причин деградации перфторированных протонпроводящих мембран для водородно-воздушных топливных элементов и влиянию различных модификаторов на свойства мембраны, имеющая важное значение для электрохимии химических источников тока.

**Заключение.** Диссертационная работа Кудашовой Дарьи Сергеевны на тему "Получение и свойства перфторированных мембран, модифицированных платиной, для водородного топливного элемента", представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6 Электрохимия (химические науки), является цельной и законченной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с последующими изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, паспорту специальности 1.4.6 Электрохимия (пп. 1, 7, 10), а ее автор, Кудашова Дарья Сергеевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 Электрохимия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник Центра компетенций НТИ  
по технологиям новых и мобильных источников энергии  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Федерального исследовательского центра проблем химической  
физики и медицинской химии Российской академии наук  
(ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)

01.12.2022 г.

Золотухина Екатерина Викторовна

142432, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1, ФИЦ ПХФ и МХ РАН,  
www.icp.ac.ru, +74965221681, zolotukhina@icp.ac.ru

"Личную подпись Е.В. Золотухиной заверяю  
Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН  
доктор химических наук



Психа Борис Львович