

## **ОТЗЫВ**

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

### **Актуальность темы**

Топливные элементы – это электрохимические устройства, позволяющие преобразовать химическую энергию непосредственно в электрическую и тепловую энергии. Центральной частью единичного мембранно-электродного блока водородо-воздушного топливного элемента является полимерная ионообменная мембрана. С обеих сторон мембраны находятся пористые электроды, в роли которых чаще всего выступают композиционные материалы, содержащие наночастицы платины. Для протекания токообразующих реакций необходимо образование трехфазной границы газ-жидкость-твердое вещество. В условиях низкой влажности подаваемых на электроды газов происходит осушение мембраны, и как следствие наблюдается снижение характеристик всей энергоустановки. Поиск новых типов твердого электролита и/или модификация уже известных с целью повышения устойчивости к деградации, предотвращения кроссовера топлива сквозь мембрану является важнейшей задачей для современных исследователей.

Научные исследования Кудашовой Д.С. были поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-48-230545, Аспиранты № 20- 38-90099) и Фонда содействия инновациям (проект УМНИК № 0025766), а также были отмечены именными стипендиями Правительства РФ и Администрации Краснодарского края, что также подтверждает актуальность проведенных исследований.

В работе Кудашовой Д.С. получен ряд **новых научных результатов**, имеющих **теоретическую и практическую значимость**. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести следующие:

Предложены методы модификации мембран с пониженной диффузионной проницаемостью и электропроводностью, достаточной для обеспечения эффективной работы топливного элемента.

Получены данные о кинетике полимеризации анилина в фазе перфторированной мембраны с применением противо- и коиона в качестве окислителя.

Установлено, что модификация перфторированной мембраны платиновыми и биметаллическими наночастицами приводит к увеличению мощностных характеристик мембранно-электродных блоков топливных элементов.

Механическое и термическое воздействие в процессе прессования оказывает наиболее существенное влияние на структуру мембраны, что проявляется в уменьшении ее толщины, суммарного объема пор и общего влагосодержания более чем на 30 % независимо от используемого катализатора и объемного модифицирования платиной.

Полученные данные развивают **теоретические представления** о влиянии природы окислителя на формирование полианилина в объеме перфторированной мембраны. **Практическая значимость** работы обусловлена разработкой методов модифицирования платиной перфторированных мембран, применение которых в водородном ТЭ повышает эффективность его работы.

**Достоверность полученных результатов**, а также **обоснованность научных положений и сделанных выводов** обеспечивается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа, согласованностью полученных результатов с известными из литературы. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на

научных конференциях разного уровня, довольно полно опубликована в реферируемых журналах.

По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 6 статей, 5 из которых опубликованы в реферируемых журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus и рекомендуемых ВАК РФ для публикации результатов диссертаций по специальности 1.4.6. Электрохимия, а также 3 патента РФ на изобретение.

Работа хорошо структурирована, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, имеет 53 рисунка, 10 таблиц и 217 наименований списка использованных источников, приложение. Диссертация и автореферат оформлены согласно предъявляемым к ним требованиям и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Во *введении* к диссертации поставлена практическая и научная актуальность исследуемой темы и показана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, выделены новые научные результаты, полученные в работе, их теоретическая и практическая значимость, достоверность, личный вклад автора и суммированы основные положения работы, выдвигаемые на защиту.

В *первой главе* представлен детальный обзор литературных источников. Обсуждаются основные компоненты топливных элементов и пути повышения эффективности работы каждого из них. Особое внимание уделено способам модификации перфторированных мембран.

Во *второй главе* описаны объекты исследования, а также изложены методики проведенных экспериментов и способы обработки полученных экспериментальных данных.

В третьей главе обсуждаются результаты модифицирования перфторированной мембраны МФ-4СК платиной. Изучено влияния водно-органического растворителя на диффузионные и проводящие характеристики мембран. Показано, что модификация мембраны МФ-4СК микрочастицами платины и полианилином снижают диффузионную проницаемость мембраны.

Четвертая глава посвящена деградации перфторированной мембраны в результате ее работы в топливном элементе. Проведено изучение процесса деградации мембраны на разных стадиях изготовления и эксплуатации водородо-воздушных топливных элементов. Установлено, что прессование мембранно-электродных блоков приводит к уменьшению толщины мембраны, суммарного объема пор и общего влагосодержания более чем на 30%. Проведена серия исследований вольтамперных характеристик мембранно-электродных блоков на основе модифицированных мембран в длительных ресурсных испытаниях.

В заключении приводятся выводы, которые точно и в полной мере отражают основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Квалификационная работа Кудашовой Д.С. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Согласно стехиометрии для реакции взаимодействия 2 л водорода потребуется 1 л кислорода в случае образования воды, а в случае образования пероксида водорода соотношение 1:1. В таком случае при использовании воздуха на каждый литр водорода необходимо максимум 5 литров воздушной смеси. Не совсем очевидным кажется в такой ситуации выбор соотношения потоков водород :воздух 1:9.
2. На стр.105 автор сообщает, что мембранно-электродные блоки на основе биметаллических катализаторов проявляют меньшие мощностные характеристики по сравнению с коммерческим платиновым катализатором. Данный эффект связывается с негативным влиянием ионов меди на

мембрану. Однако, сравниваемые катализаторы отличаются по значению площади электрохимически активной поверхности более чем в 2 раза. Отсюда, возможно и снижение характеристик в случае использования биметаллической системы.

3. Возможно, следовало бы увеличить число вариантов условий модифицирования мембран платиновой дисперсией приведенных в таблице 2.2 для выделения факторов, оказывающих влияние в конечном итоге на диффузионную проницаемость. Приведенные в таблице данные носят несистематический характер.
4. Приводимые в работе рисунки (например, рисунок 1.12) уместнее было бы приводить в русскоязычном варианте.
5. В работе присутствуют опечатки и неточности.

Несмотря на высказанные замечания, стоит признать, что они не влияют на общую высокую и положительную оценку данной работы и носят в основном дискуссионный или рекомендательный характер.

**Заключение.** Диссертация Кудашовой Дарьи Сергеевны на тему "Получение и свойства перфторированных мембран, модифицированных платиной, для водородного топливного элемента" является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача по получению и исследованию свойств гибридных мембран на основе перфторированной мембраны МФ-4СК, полианилина и дисперсии платины, а также комплексной оценки их деградиационной устойчивости при работе в составе мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента. Работа полностью соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. со всеми последующими изменениями, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пп. 1, 5, 7, 10,

а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

Старший преподаватель кафедры электрохимии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», кандидат химических наук (02.00.05 – электрохимия)

Иван Николаевич Новомлинский  
1 декабря 2022 г.

Ученый секретарь ЮФУ



1 декабря 2022 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»  
3440006, ул.Большая Садовая 105/42, г.Ростов-на-Дону  
Тел. 8-(863)-297-51-51  
e-mail: novomlinskiy@sfedu.ru