ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Синякова Матвея Владимировича

на тему «Нанесение, структура и функциональные свойства покрытий на основе соединений титана для электродов электрохимических устройств с твердополимерным электролитом», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность темы

Водородные технологии развиваются в качестве важного компонента альтернативной энергетики, способа согласования нестабильной выработки энергии возобновляемыми источниками с её накоплением и потреблением. Обратимый топливный элемент (ОТЭ) с протонообменной мембраной (ПОМ) работает как топливный элемент (ТЭ) и как электролизер воды (ЭВ), что позволяет получать и использовать водород в одном устройстве. Одним из факторов, препятствующих широкому применению ОТЭ является их ограниченный ресурс. Коррозия углеродных компонентов (газодиффузионного слоя и углеродного носителя катализатора) наиболее выражена на кислородном электроде, особенно в режиме электролиза при потенциалах выше 1.5 В, и сочетается с деградацией платино- и иридийсодержащих катализаторов. Защитные покрытия из благородных металлов повышают стоимость устройства. Покрытия на основе соединений титана (нитридов, карбидов, карбонитридов), рассматриваются как возможная замена, а их нанесение посредством магнетронного распыления (МР) – как перспективный и технологичный метод. Однако сведений о связи режимов нанесения, состава покрытий и их влияния на ресурс углеродных материалов в ОТЭ немного.

Актуальность темы диссертации определяется необходимостью поиска оптимальных составов и технологий нанесения таких покрытий на углеродные материалы, оценки влияния их состава и структуры на вольтамперные характеристики и ресурс ОТЭ. Дополнительно в работе рассмотрена проблема наводороживания пористых титановых коллекторов тока в электролизерах воды с ПОМ.

В диссертации Синякова М.В. **получены результаты, имеющие элементы научной новизны и прикладное значение.** К наиболее важным следует отнести:

1. Сравнение трех режимов магнетронного распыления для нанесения шести видов покрытий на основе титана: Ti, TiOx, TiNy, TiOxNy, TiCx и TiCxNy на углеродную ткань ГДС. Показано, что режим постоянного тока со смещением напряжения на подложке на минус 200 В дает сплошные плотные, но пористые покрытия на волокнах ткани. Изучена морфология полученных покрытий, определен размер частиц (СЭМ), методами ЭДС и рентгеновской дифракции охарактеризованы их элементный и фазовый состав.
2. При работе ОТЭ в режиме электролиза показано, что покрытия TiNy, TiCx и TiCxNy снижают напряжение ячейки и увеличивают время до достижения предельного напряжения. Оксидные и оксинитридные покрытия таких преимуществ не дают.
3. Предложена послойная архитектура кислородного электрода Pt40/C|TiCN|Ir, в которой слой TiCxNy толщиной не более 100 нм сформирован между слоями платино- и

иридийсодержащих катализаторов. По данным автора, такой электрод имеет меньшее омическое и активационное сопротивление, чем электрод с раздельными слоями Pt/C и Ir, лучшую вольтамперную характеристику в режиме топливного элемента и выдерживает больше циклов ускоренного стресс-тестирования (20 циклов против 10 и 15 для электродов без подслоя).

4. Изучено влияние насыщения пористых титановых коллекторов тока водородом из газовой фазы (H/Ti от 0 до 1) на работу электролизера. Установлено образование гидрида TiH_2, микрорастрескивание поверхности и уменьшение размера зерен. При этом общее напряжение ячейки растет не более чем на 5 %, расчетные транспортные потери увеличиваются на 30–40 %.

Результаты могут быть использованы при разработке кислородных электродов ОТЭ, ТЭ и электролизеров воды с ПОМ, а также при создании защитных титансодержащих покрытий различного назначения.

Достоверность результатов, а также обоснованность научных положений и сделанных выводов обеспечивается использованием комплекса современных методов исследования: сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, импедансной спектроскопии, разных видов вольтамперометрии, ускоренного стресс-тестирования. Часть данных, на которые опираются выводы, нуждается в дополнительном обосновании (см. замечания ниже), в частности в работе не приведены сведения о воспроизводимости (повторяемости) и погрешности измерений.

Работа апробирована на международных и всероссийских конференциях. По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых изданиях, входящих в международные базы цитирования, получен 1 патент на изобретение.

Структура диссертации и характеристика основных разделов

Диссертация изложена на 123 страницах, содержит более 36 рисунков (есть путаница в нумерации), 9 таблиц и 169 наименований в списке литературы. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций, списка сокращений и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации и публикациях.

Первая глава (обзор литературы) содержит сведения о типах электрохимических устройств с ПОМ, их компонентах, процессах деградации ГДС, катализаторов и титановых коллекторов тока, а также о методах нанесения покрытий и составе, структуре и свойствах покрытий на основе благородных металлов, переходных металлов IV–VI групп и соединений титана. Обзор охватывает работы разных лет и приводит обоснование выбора МР и соединений титана.

Во второй главе описаны методики синтеза катализаторов (Pt40/C и Ir-чернь), приготовления каталитических чернил, подготовки ГДС и мембраны, нанесения покрытий на установке МИР-1. Также описаны порядок сборки ячеек, технология получения слоистых электродов, условия насыщения титановых коллекторов водородом, а также методики расчета и использованные в

работе физико-химические методы исследования: СЭМ, ЭДС, рентгеновской дифракции, регистрации вольтамперных характеристик, импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, ускоренного стресс-тестирования.

Третья глава посвящена сравнению режимов магнетронного распыления при нанесении и исследованию шести покрытий на основе соединений титана (табл. 2, 5; рис. 16–22). Автор приходит к выводу, что для получения плотных покрытий подходит режим постоянного тока с отрицательным смещением на подложке.

В четвертой главе изучено влияние покрытий на характеристики и ресурс ОТЭ в режиме электролиза, а также характеристики и стабильность кислородных электродов с разной архитектурой (смешанный слой катализаторов, раздельные слои, раздельные слои с подслоем TiCxNy) в режимах электролизера и топливного элемента, включая ускоренное стресс-тестирование и импедансную спектроскопию. Рост ресурса электрода с защитным подслоем автор связывает с замедление деградации платины и иридия вследствие преимущественной локализации процессов окисления в подслоея.

В пятой главе исследовано насыщение титановых коллекторов тока водородом из газовой фазы, их структура, удельное сопротивление и работа электролизера с такими коллекторами на катоде. Проведено разделение потерь напряжения на активационные, омические и транспортные.

В заключении приведены выводы по результатам работы.

Диссертация написана понятным языком, логично построена, аккуратно оформлена и в целом производит положительное впечатление. Тем не менее, следует обратить внимание автора на представленные ниже **замечания**:

1. Два (из трех) выносимых на защиту положений формулируются как «Результаты *таких-то* исследований». Очевидно, что любая диссертационная работа содержит результаты исследований. Из приведенных формулировок невозможно понять какие именно результаты защищает автор. Таким образом, положения, выносимые на защиту, в значительной степени представляют собой перечень выполненных работ («способ нанесения…», «результаты исследования…») и не содержат проверяемых утверждений.
2. Часть выводов по главам и общих выводов по работе описывают не конкретно установленные факты или результаты исследования, то есть **не то, что сделано/установлено, а то, что делалось в ходе работы**. Например, (выводы по гл. 3): «покрытия изучались с помощью ряда физико-химических методов анализа: *идет перечисление методов*». В чем здесь состоит вывод? Или, например, автор отмечает в выводах: «по полученным СЭМ изображениям были рассчитаны размеры формируемых частиц». Такой вывод может быть сделан в огромном числе работ. Необходимо было указать каковы же эти размеры, в чем состоят отличия разных покрытий.
3. В разделе 2 (Материалы и методы) не хватает важных подробностей. Например, не указан состав суспензии, используемой для синтеза катализаторов. При синтезе «добавляли расчетное количество раствора $NaBH_4$». Каким оно было и как рассчитано, автор не указывает. Под количеством катализатора (см. описание уравнения 15) по-видимому подразумевается масса нанесенного катализатора, однако m0 – тоже масса катализатора. В чем разница этих масс?

Четкого описания режима получения каждого из защитных титансодержащих покрытий я в диссертации не нашел, следовательно воспроизвести и повторить условия формирования покрытий по имеющемуся описанию невозможно. В работе часто используются термины, не несущие конкретного содержания, например, «общая рабочая характеристика устройства в целом». Не ясно, повторялись ли эксперименты, воспроизводимы ли они (это касается и свойств покрытий и поведения электродов)?

4. Глава 5 (наводороживание титановых коллекторов тока на катоде электролизера) почему-то не включена в описание целей и задач работы, которые относятся только к защитным покрытиям. Защитные покрытия в этой главе не используются, в положениях, выносимых на защиту, и в выводах заключения глава не отражена. Цель предполагает получение покрытия «с заданными техническими параметрами», правда сами параметры (толщина, электропроводность, пористость, адгезия) и критерии их выбора не названы.

5. Состав нанесенных покрытий определен методом ЭДС (табл. 5). Толщина покрытий не указана, а глубина анализа ЭДС, по-видимому, больше толщины покрытий. Некоторые данные табл. 5 трудно согласовать с приписанным покрытиям составом. Например, в образце 2 (TiOx) отношение O/Ti около 1.5, тогда как в тексте фаза названа TiO_2. В итоге значения x и y в формулах TiOx, TiNy, TiCx, TiCxNy не определены. Прошу пояснить, чем подтвержден состав именно покрытий, а не системы «покрытие + подложка»? На мой взгляд, для уточнения состава покрытий подошли бы РФЭС с профилированием по глубине или ПЭМ поперечных срезов.

6. Режимы нанесения и сопоставимость образцов. Согласно табл. 2, описывающей условия нанесения покрытий, мощность составляла от 38.5 до 122 Вт при одинаковом времени нанесения 30 мин, поэтому толщины покрытий различаются, но не измерены. Базовое давление составляло от 1.0·10-2 до 4.4·10-2 Па, тогда как в обзоре автор указывает, что для пленок Ti без примесей нужно давление ниже 10^{-7} Па. Расходы N2 и O2 и мощность графитовой мишени не приведены, поэтому эксперимент нельзя воспроизвести по описанию. Выбор режима в разд. 3.1 основан на СЭМ-снимках, адгезия, пористость и электропроводность покрытий не измерялись. Смещение потенциала −200 В и мощность 90 Вт не варьировались, поэтому вывод 1 о том, что подобран лучший режим и его параметры, не подтвержден оптимизацией. В разд. 3.1.3 покрытие описано и как содержащее микропоры между агломератами, и как лишенное межзерновых пустот.

7. Автор указывает, что покрытие TiCxNy получено «впервые». Однако, магнетронное распыление карбонитрида титана известно; в обзоре автор ссылается на работы [142–145], в том числе на использование TiCxNy в ОТЭ (увеличение ресурса с 12 до 32 ч). В разделе «Степень разработанности» сказано, что влияние параметров МР на структуру и свойства покрытий «практически не изучено», что не согласуется с содержанием обзора. Прошу уточнить, что именно является новым по сравнению с [144 и 145].

8. Механизм действия подслоя. Утверждается, что подслой принимает на себя окисление, замедляя образование IrOx и растворение Ir, и защищает углеродные компоненты. Прямых подтверждений нет: не приведены данные о скорости коррозии углерода (CO2 в отходящем газе или потеря массы ГДС), о растворении Ir, о составе и структуре подслоя после испытаний. В послойном электроде подслой расположен между слоями катализаторов. В таком случае ГДС и

носитель Pt/C остаются без покрытия, поэтому связь эффекта с защитой углеродных материалов не вполне ясна. Сдвиг начала роста тока на два цикла (рис. 30А) и ЦВА (рис. 30Б) не позволяют сделать однозначный вывод. В табл. 6 рост тока при 1.51 В с числом циклов трактуется как признак стабильности слоя Ir, но такой рост может отражать образование IrOx или изменение площади поверхности. Сохранение электрохимически активной площади Pt заявлено, но ее значения не приведены.

9. Оформление работы и технические неточности.

Работе не хватает четкости, однозначности терминологии и тщательности описания, что проявляется практически во всех разделах. Так, из описания цели и задач работы не ясно, о повышении долговечности каких углеродных материалов обратимого топливного элемента идет речь – материалов газодиффузионных слоев, углеродного носителя платиносодержащих катализаторов или и тех, и других? Использование защитного покрытия в качестве подслоя – подслоя для чего (см. задачу работы № 5)? Разделение каких каталитических слоев с помощью подслоя позволяет защитить их от «взаимного разрушения» и почему оно «взаимное» (см. пункт 3 раздела «Научная новизна»)? Нет расшифровки базового для методики нанесения термина - «потенциал смещения», он же «напряжение смещения».

Во введении нет раздела о личном вкладе автора и соответствии паспорту специальности. Работа А1 является обзорной, при этом в главах 3 и 4 автор ссылается на [А1] как на источник результатов. Нумерация рисунков 16–18 повторяется в разд. 3.1 и 3.2; в подписи рис. 17 указан режим постоянного тока вместо импульсного; в подписи рис. 21 указан образец 5 вместо 6; в разд. 1.6.2 дана ссылка на рис. 12 вместо рис. 7; в разд. 5.1 – на рис. 30В вместо 32В; для расчета λ дана ссылка на формулу (20) вместо (19). Аббревиатура РВК используется и для реакции восстановления, и для реакции выделения кислорода (разд. 1.3.3). В разделе 1.5.3 сказано, что электроосаждением нельзя получать многослойные покрытия, что не соответствует литературным данным.

Сделанные замечания не ставят под сомнение полезность работы и не снижают её практической значимости. Вместе с тем часть выводов требует дополнительного обоснования, и я рекомендую автору обсудить эти вопросы при защите.

Заключение. Диссертация Синякова Матвея Владимировича на тему «Нанесение, структура и функциональные свойства покрытий на основе соединений титана для электродов электрохимических устройств с твердополимерным электролитом» является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложены решения задачи по разработке защитных покрытий на основе соединений титана, наносимых методом магнетронного распыления, для углеродных газодиффузионных слоев и электродов обратимых топливных элементов с протонообменной мембраной.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора №103 ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее

автор – Синяков Матвей Владимирович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Выражаю свое согласие на обработку персональных данных, связанную с работой диссертационного совета.

Официальный оппонент:
Доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), профессор, главный научный сотрудник химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Владимир Ефимович Гутерман
24 сентября 2025 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42
Тел. +7-904-500-1050
e-mail: guter@sfedu.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Личную подпись Гутермана В.Е.
ЗАВЕРЕНО:
Главный специалист по управлению персона
«28» 09 20 2