ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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 диссертационной работы

Развитие электрохимических устройств с протонообменной мембраной, в том числе обратимых топливных элементов, во многом определяется необходимостью повышения долговечности и стабильности их основных компонентов. Одним из факторов, ограничивающих ресурс обратимого топливного элемента в конфигурации с постоянными газами, является деградация углеродного газодиффузионного слоя кислородного электрода при воздействии высоких потенциалов, повышенной температуры и высокой концентрации кислорода. В этих условиях углеродные материалы подвергаются интенсивным коррозионным процессам, что приводит к ухудшению электрохимических характеристик и сокращению срока службы устройства.

В связи с этим разработка защитных покрытий, способных повысить коррозионную устойчивость углеродных материалов при сохранении их электропроводности и газотранспортных характеристик, является актуальной научно-технической задачей.

В диссертационной работе для решения указанной задачи предложен подход, основанный на формировании наноструктурных покрытий из титана и его соединений методом магнетронного распыления. Выбор данного метода является обоснованным, поскольку магнетронное распыление обеспечивает возможность регулирования состава, структуры и морфологии тонких покрытий и позволяет наносить их на волокнистые углеродные материалы. Соединения титана, в свою очередь, представляют интерес в качестве защитных материалов благодаря сочетанию химической и механической устойчивости с возможностью регулирования их электрофизических свойств.

Таким образом, тема диссертационной работы соответствует современным направлениям развития электрохимической энергетики, а решаемая автором задача повышения долговечности углеродных компонентов электрохимических устройств с протонообменной мембраной обладает как научной, так и практической значимостью.

Цель работы: разработка метода нанесения защитных покрытий на основе соединений титана с применением магнетронного распыления с заданными техническими параметрами с целью повышения долговечности углеродных материалов в частности, и повышения ресурса работы электрохимических устройств в целом.

Научная новизна

В диссертационной работе, в соответствии с направлениями исследований паспорта научной специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ», разработан способ формирования защитных наноструктурных покрытий на основе титана и его соединений методом магнетронного распыления. Предложенный подход позволяет регулировать структуру, фазовый и

элементный состав, а также функциональные свойства получаемых покрытий в зависимости от параметров процесса нанесения.

Научная новизна работы заключается, в частности, в получении и исследовании защитного покрытия состава TiC_xN_y, нанесенного на углеродный газодиффузионный материал методом магнетронного распыления. Показано, что применение данного покрытия в условиях ускоренного стресс-тестирования позволяет более чем в два раза повысить долговечность углеродного материала по сравнению с материалом без защитного покрытия.

Кроме того, разработана многослойная архитектура кислородного электрода обратимого топливного элемента с использованием покрытия TiC_xN_y в качестве промежуточного защитного подслоя между каталитическими слоями. Применение такой архитектуры способствует повышению стабильности кислородного электрода, увеличению продолжительности его работы и улучшению электрохимических характеристик обратимого топливного элемента.

Таким образом, совокупность полученных результатов расширяет представления о возможности применения наноструктурных покрытий на основе соединений титана для повышения долговечности углеродных компонентов электрохимических устройств с протонообменной мембраной.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Способ нанесения защитных покрытий методом магнетронного распыления с заданной структурой и фазовым составом.

2. Результаты физико-химических исследований полученных покрытий на основе соединений титана различного состава, определение наилучшего покрытия для защиты компонентов на основе углерода.

3. Результаты исследования износостойкости углеродных компонентов с нанесенным защитным покрытием состава TiC_xN_y в обратимом топливном элементе, включая проведение электрохимических и ресурсных испытаний.

Теоретическая и практическая значимость

В работе определены параметры магнетронного распыления, позволяющие получать защитные покрытия, повышающие деградационную стойкость углеродных электродов. Показано, что применение покрытия TiC_xN_y в качестве подслоя кислородного электрода способствует увеличению числа рабочих циклов обратимого топливного элемента при переключении между режимами топливного элемента и электролизера воды.

Разработанный подход может быть использован при создании более долговечных электродов для электрохимических устройств с протонообменной мембраной.

Содержание диссертационной работы

Работа Синякова Матвея Владимировича представляет собой завершенное научно-экспериментальное исследование, изложенное на 120 страницах, содержит 9 таблиц и 36 рисунков. Диссертация включает введение, пять глав, заключение, список публикаций по теме диссертации, список сокращений и условных обозначений и список литературы, включающий 169 источников.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный электрохимическим устройствам с протонообменной мембраной, особенностям их компонентов, процессам деградации и способам получения защитных наноструктурных покрытий.

Во второй главе описаны используемые материалы и методы исследования, методики получения электрокатализаторов и каталитических чернил, нанесения защитных покрытий методом магнетронного распыления, сборки электрохимических ячеек, а также методы физико-химических и электрохимических исследований.

В третьей главе представлены результаты разработки режимов магнетронного распыления и исследования структуры, морфологии и фазового состава покрытий на основе титана и его соединений. Определены параметры, обеспечивающие формирование покрытий, перспективных для повышения долговечности углеродных газодиффузионных слоев.

В четвертой главе исследовано влияние защитных покрытий, в том числе TiC_xN_y, на электрохимические характеристики и ресурс обратимого топливного элемента. Рассмотрено также применение карбонитридного покрытия в качестве подслоя в многослойной архитектуре кислородного электрода.

В пятой главе изучено влияние водородного насыщения титановых коллекторов тока на характеристики электролизера воды с протонообменной мембраной. Показано, что увеличение содержания водорода приводит к росту транспортных потерь и ухудшению электрохимических характеристик устройства.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Надежность полученных результатов обеспечивается применением современных физико-химических и электрохимических методик, высокоточного оборудования, статистической обработкой данных и согласованностью экспериментальных данных с литературными источниками.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные результаты могут быть использованы при разработке и совершенствовании электрохимических устройств с протонообменной мембраной. Исследованная многослойная архитектура кислородного электрода с защитным подслоем может быть применена при формировании мембранно-электродных блоков с целью повышения их долговечности и стабильности электрохимических характеристик.

Вопросы:

1. В разделе, посвященном формированию многослойного кислородного электрода, указано, что толщина TiCN-подслоя не превышает 100 нм. Каким методом контролировалась фактическая толщина покрытия и ее равномерность на волокнистом газодиффузионном слое? Как изменение толщины покрытия влияет на омическое сопротивление, пористость и транспорт реагентов?

2. Оптимальным выбран режим постоянного тока с отрицательным смещением −200 В. Насколько чувствительны структура и защитные свойства TiC_xN_y-покрытия к изменению мощности, времени осаждения и геометрии подложки? Какие параметры, по мнению автора, являются критическими при масштабировании технологии на электроды большей площади?

3. Пятая глава диссертации посвящена исследованию влияния наводороживания титановых коллекторов тока на характеристики электролизера воды с протонообменной мембраной. Возможно ли применение исследованных в работе покрытий на основе соединений титана, в частности TiC_xN_y, для снижения наводороживания и повышения долговечности титановых коллекторов тока?

4. Рассматривалась ли возможность замены углеродного газодиффузионного слоя кислородного электрода на более устойчивый к коррозии материал, например пористый титан? Какие преимущества и ограничения, по мнению автора, имел бы такой подход по сравнению с нанесением защитного покрытия на углеродный ГДС?

Замечания и рекомендации

1. В работе не приведена систематическая количественная оценка толщины всех исследованных защитных покрытий и ее разброса по поверхности образца. Для TiCN-подслоя указано лишь ограничение «не более 100 нм». Поскольку толщина непосредственно влияет на сопротивление, газопроницаемость и полноту защиты углеродной поверхности, целесообразно дополнить описание методикой измерения и данными о воспроизводимости данного параметра.

2. Несмотря на продемонстрированное повышение долговечности ОТЭ при использовании защитного покрытия, основные ресурсные результаты получены в условиях ускоренного стресс-тестирования. В дальнейшем целесообразно провести длительные испытания устройства в условиях, максимально приближенных к реальным режимам эксплуатации, с оценкой стабильности электрохимических характеристик и ресурса работы.

3. Идентификация фазового состава тонких покрытий методом рентгенофазового анализа в ряде случаев носит предположительный характер и опирается на сопоставление слабых/перекрывающихся рефлексов с литературными данными. Для многокомпонентных покрытий TiO_xN_y и TiC_xN_y желательно подтверждение химического состояния и фазового состава дополнительными поверхностно-чувствительными методами, например РФЭС или рентгенографией в скользящем пучке.

4. В тексте имеется внутреннее несоответствие в указании толщины мембраны Nafion® 212: в разделе 2.1.4 приведено значение 50 нм, тогда как далее в разделе 2.3.1 указано 50,8 мкм. Очевидно, первое значение является технической ошибкой.

5. В диссертации присутствуют отдельные редакционно-технические недочеты: нарушения нумерации разделов и рисунков, повторное использование номеров рисунков, отдельные несоответствия ссылок и подписей, а также отсутствие размерной шкалы на части микрофотографий. Эти недостатки не затрагивают существа полученных результатов.

Указанные замечания носят преимущественно рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, выполненной на современном научно-техническом уровне.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к научно-квалификационным работам.

Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 5 публикаций в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных.

Материалы публикаций отражают основные научные результаты и положения диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Синякова Матвея Владимировича на тему «Нанесение, структура и функциональные свойства покрытий на основе соединений титана для электродов электрохимических устройств с твердополимерным электролитом» представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены результаты, свидетельствующие о возможности и перспективах применения защитных покрытий на основе соединений титана в электрохимических устройствах с твердополимерным электролитом.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертации являются оригинальными, достоверными и обладают научной новизной и практической значимостью. Значительная часть результатов отражена в публикациях автора и апробирована на профильных научных конференциях.

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», утвержденным приказом ректора №103 ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертации – Синяков Матвей Владимирович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой химии и электрохимической энергетики
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»
E-mail: KlimovaMA@mpei.ru
тел.: +7 495 362-76-94
111250, г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Лефортово, ул. Красноказарменная, д. 14, стр. 1.

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ПО РАБОТЕ С ПЕРСОНАЛОМ

Климова Мария Андреевна
«25» сентября 2026 г.