

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Галицкой Елены Александровны «Исследование протонного транспорта в наноструктурированных перфторированных сульфополимерах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертационная работа Е.А. Галицкой посвящена исследованию самодиффузии молекул воды в протонпроводящих полимерных мембранах типа Нафион. В данном типе мембран в результате самоорганизации полимерных цепочек образуется система водных наноканалов с характерным диаметром  $\sim 5$  нм. Свойства воды, находящейся в таком ограниченном наноразмерном состоянии, значительно отличаются от свойств объемной воды, что проявляется, например, в высоком значении протонной проводимости, возможности значительного переохлаждения ниже точки плавления без кристаллизации и в ряде необычных квантовых эффектов молекул воды. В природе вода в ограниченном состоянии находится в белках живых организмов и в минералах, поэтому изучение микромеханизма самодиффузии в ограниченной воде является актуальной фундаментальной задачей.

С другой стороны, полимерные мембраны типа Нафион на сегодняшний день широко используются в экологически чистой альтернативной энергетике в качестве одного из основных компонентов водородно-воздушного топливного элемента. Понимание диффузионных процессов, происходящих в протонпроводящей полимерной мембране, позволит улучшить её эксплуатационные свойства и оптимизировать работу топливных элементов на основе таких мембран, что определяет практическую ценность данной работы.

Экспериментальные исследования по выяснению микромеханизма самодиффузии воды в протонообменных мембранах проводились в

диссертационной работе с использованием современных ЯМР методов, позволяющих измерять коэффициент самодиффузии и динамику молекул воды в широком температурном интервале от 190К до 350К и при различном содержании воды в мембранах. Проведенные комплексные исследования образцов, содержащих дейтерированную воду, позволили разделить вклады трансляционных и ротационных движений молекулы воды, а также провести качественное и количественное сравнение протонной проводимости и самодиффузии  $\text{H}_2\text{O}$  молекул в мембранах. Исходя из полученных данных, автором была предложена аналитическая модель, объясняющая высокую протонную проводимость в полимерных мембранах данного типа. Важным с практической точки зрения является разработанный автором импульсный метод активации топливного элемента, позволяющий за короткое время вывести топливный элемент на режим высокопроизводительной и стабильной работы. Разработанная и созданная автором малогабаритная батарея сейчас внедрена в серийное производство в технологической компании ООО «ИнЭнерджи».

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 168 страниц с 63 рисунками и 4 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 222 наименования.

Во **введении** указаны цель и задачи диссертационной работы, новизна, отражена актуальность с прикладной и фундаментальной точек зрения, перечислены положения, выносимые на защиту, личный вклад, приведен список публикаций диссертанта.

В **первой главе** приведен широкий литературный обзор по теме исследования, указаны способы изготовления мембран, их структурные и транспортные характеристики в зависимости от различных параметров, описан принцип действия водородно-воздушного топливного элемента.

Во **второй главе** описаны способ получения полимера-иономера и процесс создания полимерных мембран на его основе. Подробно изложена

разработанная методика подготовки образцов различных производителей для последующего корректного сравнения исследуемых транспортных характеристик. Описаны используемые в диссертационной работе уникальные методики ЯМР диффузометрии в статическом градиенте магнитного поля, позволившая определить диффузию вплоть до 190 К, и метод ЯМР релаксометрии с быстрым циклированием магнитного поля, который позволяет непосредственно исследовать спектральную плотность динамических процессов протонов. В прикладной части диссертации дана вся необходимая информация по созданию мембранно-электродных блоков (единичных топливных элементов) и электрохимических методов их исследования.

**Третья глава** содержит результаты исследования самодиффузии воды в перфторированных сульфополимерных мембранах, различающихся между собой методом производства, эквивалентным весом, диаметром каналов и толщиной. Обнаруженный для всех исследованных мембран излом при  $T \approx 240\text{K}$  на температурных зависимостях коэффициента самодиффузии молекул воды автор связывает со сменой микромеханизма самодиффузии в результате процессов стеклования воды в объемной части наноканалов. Данная модель, объясняет как наблюдаемые особенности в температурном поведении коэффициентов самодиффузии  $\text{H}_2\text{O}$ , так и их изменение при варьировании величины влагосодержания в мембране.

**В четвертой главе,** на основе сравнения температурных зависимостей коэффициентов самодиффузии и протонной проводимости и литературных данных по зависимостям этих параметров от уровня влагосодержания, найдено наличие общих механизмов в данных процессах. В описанной автором аналитической модели показано, что повышение протонной проводимости в мембранах типа Нафион на несколько порядков по сравнению с объемной водой возникает вследствие роста концентрации ионных дефектов. Данная модель предсказывает повышение протонной проводимости при

увеличении концентрации сульфогрупп и уменьшении диаметра канала, что имеет экспериментальное подтверждение.

В **пятой главе** приведены результаты экспериментальных исследований по влиянию эффекта  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  замещения на коэффициент самодиффузии молекул воды в протонообменных мембранах Нафион, которые были представлены впервые. Выполненный автором анализ экспериментальных данных показал, что коэффициент самодиффузии  $\text{H}_2\text{O}$  в 1.4 раза выше коэффициента самодиффузии  $\text{D}_2\text{O}$ . Такая величина изотопического эффекта позволила автору предположить, что основной вклад в самодиффузию молекул воды в Нафион обуславливается их вращательным движением, так как для их трансляционного движения эффект  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  замещения намного меньше.

Для подтверждения этого предположения в **шестой главе** были проведены исследования динамики молекул воды в мембране Нафион, насыщенной дейтерированной водой, которые впервые позволили экспериментально определить характерные времена вращения  $\text{D}_2\text{O}$  молекул. Было установлено, что времена вращения  $\text{D}_2\text{O}$  молекулы в пределах экспериментальной ошибки совпадают с временами диффузии  $\text{D}_2\text{O}$  молекулы, что полностью доказывает предположение об основном вкладе процессов вращения в транспорт молекул воды в протонпроводящих полимерных мембранах.

**Седьмая глава** посвящена прикладному применению протонообменных мембран в водородно-воздушных топливных элементах. В главе представлена эффективная процедура импульсной активации топливного элемента. Важно отметить, что новый тип активации не влияет на ресурсное время работы топливного элемента, что было определено из разработанного протокола по ускоренной деградации.

В **заключении** приводятся основные результаты диссертационной работы.

К диссертационной работе имеется несколько вопросов и замечаний:

1. Почему коэффициент самодиффузии может зависеть от толщины мембраны? Имеются ли в литературе экспериментальные исследования о влиянии толщины мембраны на величину протонной проводимости?
2. В Главе 4 данной диссертационной работы дается качественное сравнение между температурными зависимостями коэффициента самодиффузии и протонной проводимости. Почему автор не воспользовался соотношением Нернста-Эйнштейна и не пересчитал данные проводимости в соответствующий коэффициент диффузии?
3. Из описания ЯМР методики, представленным автором в Главе 2, не ясно, зачем нужен градиент магнитного поля при исследовании ЯМР диффузометрии? Какой он и почему?
4. При расчете времен диффузии автор использовал такие параметры как длина прыжка, коэффициент извилистости и коэффициент самодиффузии D<sub>2</sub>O молекул, которые определялись экспериментально с некоторой точностью. Однако из представленных значений не ясно, какая была ошибка в определении времен диффузии?
5. Для изготовления мембранно-электродного блока на основе мембраны Нафион, автор проводил прессование под давлением 80 кг/см<sup>2</sup> и при температуре 130 °С. Насколько универсальны эти условия и изменятся ли указанные параметры термобарической обработки при использовании мембран, катализатора и ГДС других производителей?
6. Аналогичный вопрос по процедуре активации. Насколько найденные автором параметры импульсной активации являются универсальными? Почему на импульсной активации есть максимум от времени импульса? Что физически он может означать?

Отмеченные вопросы являются уточняющими и не снижают общую положительную оценку представленной диссертационной работы и не противоречат ее основным выводам.

В диссертации четко сформулированы цели и задачи работы, а также положения, выносимые на защиту. Полученные результаты подробно и ясно

изложены в тексте диссертации. Все выводы обоснованы и не вызывают сомнений. Достоверность результатов подтверждается использованием современных методов исследования и оборудования, воспроизводимостью результатов и апробацией работы.

Е.А. Галицкая лично занималась проведением экспериментальных исследований и обработкой полученных экспериментальных данных, анализом транспортных характеристик ограниченной воды для обоснования теоретической модели протонного транспорта в мезопористых средах, принимала непосредственное участие в написании цикла научных публикаций по теме исследований, лично занималась созданием мембранно-электродных блоков и сборкой батареи топливного элемента.

Результаты работы опубликованы в 7 высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК, представлены на международных и отечественных научных конференциях и по результатам работы получен 1 патент. Автореферат и публикации верно и полно отражают содержание диссертации.

Полученные результаты представляют интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для их практического применения. Они могут быть использованы в организациях Министерства образования и науки РФ, в частности, в Инновационном центре «Сколково», ГК РОСАТОМ, в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, в Институте проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН), в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), в Московском физико-техническом институте (МФТИ). Отметим, что разработанная автором в процессе написания диссертационной работы батарея топливного элемента на 30 Вт уже используется в образовательных стендах по водородной энергетике в ООО «ИнЭнерджи».

Диссертационная работа Е.А. Галицкой является целостным научным исследованием, которое выполнено на высоком уровне. Результаты работы имеют научную новизну, актуальность и практическую ценность.

Диссертация удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, а ее автор Елена Александровна Галицкая заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений, профессор, заведующий лабораторией синтеза гетероциклических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

«    » февраля 2021 г.                      \_\_\_\_\_/ Пономарев Игорь Игоревич/

Согласен на обработку персональных данных.

«    » февраля 2021 г.                      \_\_\_\_\_/ Пономарев Игорь Игоревич/

Подпись Пономарева И.И. заверяю:

Контактная информация:

Адрес места работы: 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28,  
ИНЭОС РАН

Тел.: +7(499) 135 92 76

E-mail: gagapon@ineos.ac.ru