

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.108.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «24» сентября 2024 г. № 4

О присуждении Павлец Ангелине Сергеевне, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние метода синтеза и условий активации на состав, структуру и электрохимическое поведение PtCu/C катализаторов для катода топливного элемента с протонообменной мембраной» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите 04 июля 2024 года (протокол № 9) диссертационным советом 24.1.108.04, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), подведомственного Министерству науки и высшего образования РФ: 142432, Московская область, г.о. Черноголовка, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1 (адрес сайта: <http://www.icp-ras.ru>), состав диссертационного совета утвержден приказом Минобрнауки РФ от 22.06.2023 г. № 1321/нк.

Соискатель Павлец Ангелина Сергеевна, 1997 года рождения, в 2020 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (ЮФУ; учредитель – Министерство науки и высшего образования РФ), получив квалификацию специалиста по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия. В 2020–2024 гг. прошла обучение в очной аспирантуре ЮФУ по направлению 04.06.01 Химические науки, специальность 1.4.6. Электрохимия. Соискатель работает в должности младшего научного сотрудника кафедры электрохимии химического факультета ЮФУ.

Диссертация выполнена на кафедре электрохимии химического факультета

ЮФУ.

Научный руководитель – доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия), профессор Гутерман Владимир Ефимович, ЮФУ, химический факультет, кафедра электрохимии, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Емец Виктор Владимирович, доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, лаборатория электрокатализа, главный научный сотрудник;

2. Манжос Роман Алексеевич, кандидат химических наук (02.00.05 – Электрохимия), ФИЦ ПХФ и МХ РАН, лаборатория лазерной электрохимии, ведущий научный сотрудник;

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» (ЮРГПУ(НПИ)), г. Новочеркасск, в своем положительном отзыве, подписанном Липкиным Михаилом Семеновичем, доктором технических наук, доцентом заведующим кафедрой «Химические технологии» и утвержденном Пузиным Владимиром Сергеевичем, кандидатом технических наук проректором по научной работе и инновационной деятельности, указала, что: «Результаты исследования, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы на предприятиях химической промышленности, производящих электрохимические системы генерации и накопления энергии, в том числе ПАО «Энергия» (г. Елец), ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» (г. Ростов-на-Дону) и др., а также в организациях, занимающихся разработкой и изучением топливных элементов и компонентов для их производства: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»; ФГБОУ ВО «Южно-

Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

<...> Диссертационная работа Павлец Ангелины Сергеевны «Влияние метода синтеза и условий активации на состав, структуру и электрохимическое поведение PtCu/C катализаторов для катода топливного элемента с протонообменной мембраной» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для электрокатализа, и, в более общем плане, для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

По актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов работа Павлец Ангелины Сергеевны соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п.п. 9-11, 13-14, и направлениям исследований паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия (п.п. 3, 4, 10), а ее автор – Павлец Ангелина Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки)».

Соискатель имеет 62 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 19 работ (общий объем 165 стр.), из них 8 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых в RSCI, Web of Science и Scopus и относятся к журналам категории K1 и K2, а также 10 тезисов докладов на конференциях и 1 патент. Все статьи опубликованы в соавторстве и процитированы в тексте диссертации, недостоверные сведения об опубликованных работах отсутствуют. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1) Pavlets, A.S., A novel strategy for the synthesis of Pt–Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction / A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko, O. I. Safronenko [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, No. 7.

– P. 5355-5368.

2) Pavlets, A.S., Memory Effect: How the Initial Structure of Nanoparticles Affects the Performance of De-Alloyed PtCu Electrocatalysts? / A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko, I. V. Pankov [et al.] // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, No. 24. – P. 9643.

3) Pavlets, A.S., Effect of the PtCu/C electrocatalysts initial composition on their activity in the dealloyed state in the oxygen reduction reaction / A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko, A. V. Nikolskiy [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – Vol. 47, No. 71. – P. 30460-30471.

В опубликованных работах представлены экспериментальные результаты, связанные с разработкой нового метода синтеза PtCu/C катализаторов на основе платиновых ядер со структурой наночастиц типа «луковица». Изучен состав, микроструктура и электрохимическое поведение в реакции электровосстановления кислорода PtCu/C электрокатализаторов на основе наночастиц со структурой типа «сплав» и «луковица» в состояниях «как получено», после кислотной обработки, электрохимической активации и стресс-тестов. Проведен детальный анализ характеристик полученных PtCu/C материалов в сравнении с коммерческими Pt/C аналогом.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов, все положительные, во всех есть критические замечания. В отзыве профессора Кубанского государственного университета д.х.н. Шкирской С.А. содержатся 2 замечания технического характера и 2 критических замечания: «1) <...> автор приводит обсуждение результатов эксперимента без предварительного ознакомления с объектами исследования. <...> 3) При обсуждении рисунка 4, <...> не понятно, какова природа излома на зависимостях для всех исследуемых катализаторов в диапазоне 1,05 – 1,1 В, а также почему при низких значениях верхнего предела потенциала процесс реорганизации структуры электрокатализатора идет быстрее, чем при высоких (этот же рисунок)?». В отзыве ведущего научного сотрудника к.х.н. Рабаданова К.Ш. и научного сотрудника к.х.н. Ахмедова М.А., Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук, приведены 2 замечания: «1) <...> Почему наблюдается различие в активности PtCu/C материалов, несмотря на сходство их состава? 2) <...>

упомянуто несоответствие состава материалов до и после активации, что характерно для двухкомпонентных систем. Какие меры или исследования планируются для более глубокого понимания этой проблемы? <...>». В отзыве профессора Национального исследовательского института «МЭИ» д.х.н. Нефедкина С.И. содержится 2 критических замечания: «1) <...> чем обусловлен выбор условий кислотной и электрохимической обработки, и насколько похожи механизмы селективного растворения биметаллических наночастиц при химической, и при электрохимической активации? 2) Прикладной аспект мог бы быть более глубоким, если бы автором были представлены результаты, описывающие поведение полученных PtCu/C катализаторов в мембранно-электродных блоках. Такое исследование ответило бы на вопрос о возможном отравлении Нафiona катионами меди.» В отзыве заведующей кафедрой Донского государственного технического университета д.т.н., профессора Бурлаковой В.Э. содержатся 1 замечание технического характера и 1 критическое замечание: «Во введении на странице 9 автор пишет: «Характеристики таких материалов в лабораторной ячейке...». Не ясно, что в данном случае подразумевается под лабораторной ячейкой?». В отзыве старшего научного сотрудника Федерального исследовательского центра «Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» к.х.н. Баумана Ю.И. имеются 2 критических и одно техническое замечание: «1) В третьей главе для представленных материалов P3 и PC3 не указан средний размер наночастиц, хотя гистограммы размерного распределения приведены. 3) <...> следовало бы подробнее описать, как рассчитывается активность электрокатализаторов.». В отзыве начальника лаборатории к.т.н. Ивановой Н.А. и научного сотрудника к.т.н. Спасова Д.Д. из Научно-исследовательского центра «Курчатовский институт» содержатся 4 замечания: «1) Учитывая формулировку научной новизны, относящуюся к разработке эффективной технологии синтеза биметаллических (БМ) частиц, для ее подтверждения кажется целесообразным включение в автореферат подробного описания использованной методики синтеза. 2) В методике указано, что стресс-тест первого (СТ-1) типа проводился при 5000 циклов и 20000 циклов, однако по представленным в таблице 3 данным не понятно, потери соответствуют 5000 или 20000 циклов. <...> какова длительность стресс-

теста? Считает ли автор достаточным испытание в течение 5000 циклов для однозначного вывода о стабильности полученных частиц? Проведены ли исследования в течении 20000 циклов? 3) В таблице 3 представлены характеристики электрокатализаторов, <...>, объясните различие в 2 раза между электрохимически активной поверхностью образцов. 4) На основании рисунка 6 (ж и з) можно предположить, что условия стресс-тестирования оказывают более существенное влияние на изменение структуры БМ частиц по сравнению с платиновыми частицами, предположите возможные причины».

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания соискатель Павлец А.С. дала полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их общепризнанным авторитетом в области химических источников тока и электрохимических устройств для преобразования энергии: д.х.н. Емец Виктор Владимирович является автором более 150 работ в области электрохимической кинетики, в том числе электровосстановления кислорода на различных каталитических материалах; к.х.н. Манжос Роман Алексеевич является автором более 60 работ в области электрокатализа реакции восстановления кислорода на платиносодержащих катализаторах, созданию катализаторов на углеродных носителях. Выбор ЮРГПУ(НПИ) в качестве ведущей организации обусловлен тем, что ЮРГПУ(НПИ) является одним из лидеров по созданию, тестированию и применению платиносодержащих электрокатализаторов и других функциональных и конструкционных материалов для водородно-воздушных топливных элементов, что позволит оценить оригинальность и перспективность результатов, полученных в работе Павлец А.С.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработан новый метод синтеза PtCu/C электрокатализаторов на основе Pt-ядер со структурой наночастиц типа «луковица» для катода топливного элемента с протонообменной мембраной;

- предложен подход к изучению стабильности биметаллических катализаторов базирующийся на пошаговом повышении максимального значения потенциала

циклирования электрода на стадии электрохимической активации;

- доказана зависимость активности биметаллических электрокатализаторов в реакции электровосстановления кислорода от максимального потенциала при циклировании на стадии электрохимической активации;

- установлен оптимальный диапазон потенциалов, в котором рекомендуется эксплуатировать платиномедные катализаторы для сохранения их высокой активности в реакции электровосстановления кислорода;

- доказана зависимость активности постобработанных PtCu/C электрокатализаторов в реакции электровосстановления кислорода от исходного состава биметаллических наночастиц.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- доказана гипотеза о влиянии исходного состава платиномедных электрокатализаторов на их активность в реакции электровосстановления кислорода после приведения к одному составу посредством постобработки;

- обнаружены особенности электрохимического поведения постобработанных платиномедных электрокатализаторов, связанные с влиянием условий электрохимической активации (стандартизации) на реорганизацию структуры биметаллических наночастиц;

- развиты теоретические представления о причинах влияния исходного состава биметаллических наночастиц на активность постобработанных катализаторов, содержащих наночастицы другого состава,

- описано влияние структуры биметаллических наночастиц и состава платиномедных электрокатализаторов на их стабильность и активность в реакции электровосстановления кислорода

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработан и запатентован способ получения биметаллических электрокатализаторов, содержащих наночастицы со структурой «луковица», базирующийся на последовательном восстановлении платины и меди из растворов с разным соотношением концентраций прекурсоров металлов;

- определены условия эксплуатации платиномедных катализаторов,

позволяющие стабилизировать их состав и сохранить при этом высокую активность в реакции электровосстановления кислорода;

– созданы новые платиномедные электрокатализаторы, активность и стабильность которых значительно превышают таковые для платиноуглеродных электрокатализаторов с тем же содержанием драгоценного металла;

– представлена новая методика оценки влияния условий активации на электрохимическое поведение активированных электрокатализаторов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что все экспериментальные результаты получены на современном сертифицированном оборудовании, воспроизводимы, не противоречат данным литературы. В работе использованы известные методические подходы. Результаты работы прошли независимую экспертизу и опубликованы в ведущих мировых журналах электрохимической направленности.

Личный вклад соискателя состоит в разработке и создании лабораторных образцов электрокатализаторов, перспективных для использования в ПОМТЭ, выполнении синтеза материалов, изучении их состава, интерпретации данных о микроструктуре, изучении электрохимического поведения катализаторов, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов. Постановка задач работы, анализ литературных данных, разработка экспериментальных методов выполнялись совместно с научным руководителем. Написание статей выполнено совместно с соавторами, вклад автора заключался в получении и анализе экспериментальных данных, обсуждении полученных результатов, написании первичного варианта статей и участии в их последующей редакции.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: 1) в работе не рассмотрены результаты исследования электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) в PtCu/C электрокатализаторах в состоянии «как получено» (до активации); 2) не обсуждаются технологические барьеры, которые необходимо преодолеть для развития отечественных технологий получения эффективных электрокатализаторов и их внедрения в топливные элементы.

Соискатель Павлец А.С. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы, согласилась с замечаниями и привела собственную аргументацию: 1) рассмотрение

ЭХАП исходных образцов катализаторов является нецелесообразным, поскольку в ходе потенциодинамической поляризации будет происходить невоспроизводимое изменение ЭХАП из-за растворения меди; 2) технологические барьеры в настоящее время в России сформулированы только в отношении устройств топливных элементов, тогда как для применяемых в них электрокатализаторов конкретных формулировок нет.

На заседании 24 сентября 2024 года диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи по установлению факторов (состав и структура наночастиц), влияющих на активность и стабильность разработанных платиномедных электрокатализаторов в реакции электровосстановления кислорода, и особенностей их деградации, имеющей значение для развития электрохимии химических источников энергии присудить Павлецу Ангелине Сергеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.6 – Электрохимия, участвовавших в заседании, из 13 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за присуждение ученой степени – 11, против присуждения ученой степени – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета
д.ф.-м.н.



Кривенко Александр Георгиевич

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н.

Шмыглева Любовь Вячеславовна

24.09.2024 г.