



УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и
исследовательской деятельности
ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет», доктор химических наук
А.В. Метелица

«13» июня 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

Диссертация «Влияние метода синтеза и условий активации на состав, структуру и электрохимическое поведение PtCu/C катализаторов для катода топливного элемента с протонообменной мембраной» выполнена на кафедре электрохимии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

В период подготовки диссертации Павлец Ангелина Сергеевна обучалась в очной аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», работала в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет», химический факультет, кафедра электрохимии, младшим научным сотрудником.

В 2020 г. окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период написания диссертации обучается очно в аспирантуре в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки».

Справка об обучении (периоде обучения) и сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2024 г ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Гутерман Владимир Ефимович, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», химический факультет, кафедра электрохимии.

По итогам обсуждения диссертационной работы Павлец Ангелины Сергеевны по теме «Влияние метода синтеза и условий активации на состав, структуру и электрохимическое поведение PtCu/C катализаторов для катода топливного элемента с протонообменной мембраной» принято следующее заключение:

1. Оценка выполненной соискателем работы. Работа Павлец Ангелины Сергеевны посвящена актуальной задаче – разработке эффективного постадийного метода синтеза биметаллических платиносодержащих электрокатализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) с пониженным содержанием драгоценного металла. В настоящее время тематика альтернативной низкоуглеродной энергетики, в частности ПОМТЭ крайне актуальна и находится на этапе интенсивного развития. Этот факт обусловлен высокой эффективностью, экологичностью, низкими рабочими температурами топливных элементов, а также отсутствием углеродного следа в процессе их работы. На сегодняшний день во всех коммерчески производимых ПОМТЭ в качестве катализаторов используются композиты на основе платиносодержащих наночастиц (НЧ) и углеродного носителя. Снижение содержания драгоценного металла с одновременным повышением каталитической активности и устойчивости таких материалов к деградации является актуальной задачей.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации. Расширение возможностей и разработка новых методик синтеза платинородных катализаторов на основе углеродного носителя, исследование их электрохимических свойств в токообразующей реакции восстановления кислорода, обработка, анализ и интерпретация полученных результатов выполнена Павлец Ангелиной Сергеевной самостоятельно. Постановка целей, задач, формулирование выводов и положений, выносимых на защиту, выполнены совместно с научным руководителем. Основные публикации по работе выполнены в соавторстве.

3. Степень достоверности результатов проведенных исследований. Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования и измерительных приборов. Исследование электрохимических характеристик материалов проводилось методами циклической вольтамперометрии, вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на вращающемся дисковом электроде. Стабильность катализаторов исследовалась методом многократного вольтамперометрического циклирования и методом многократного наложения прямоугольных импульсов на бипотенциостате Pine AFCBP1 (Pine Research Instruments, США) и потенциостат-гальваностат VersaSTAT3 (Ametek, США). Исследование структурно-морфологических характеристик катализаторов проводилось с использованием следующих методов: гравиметрический анализ, рентгенофлуоресцентный анализ (РФС-001 НИИ физики ЮФУ), просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием поверхности (JEM-2100, JEOL, Japan), рентгеновская дифрактометрия (ARL X'TRA ЮФУ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Полученные в работе результаты не противоречат имеющимся в литературе данными. Таким образом, достоверность полученных результатов сомнения не вызывает.

4. Научная новизна работы. Заключается в разработке эффективной технологии получения PtCu/C катализаторов. Новый метод синтеза основан на

постадийном формировании биметаллических наночастиц с луковичным строением, состоящих из платиновых ядер, покрытых твердым раствором Pt-Cu и оболочкой из Pt. Такие электрокатализаторы проявляют высокую активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и высокую стабильность. Кислотная обработка таких материалов приводит к снижению содержания меди без существенной потери «эффекта легирования», что выражается в сохранении у de-alloyed катализаторов высокой активности в РВК.

Установлено оптимальное соотношение металлов в катализаторах со структурой наночастиц типа «твердый раствор», позволяющее получать после кислотной обработки высокоактивные de-alloyed PtCu/C катализаторы.

Разработан новый протокол электрохимических испытаний, связанный с изменением верхнего потенциала потенциодинамического циклирования. Установлен оптимальный диапазон потенциалов проведения электрохимической активации и стресс-тестирования биметаллических PtCu/C катализаторов.

5. Практическая значимость. Разработан эффективный метод синтеза PtCu/C электрокатализаторов, представляющий собой постадийное формирование платиновой оболочки на медных ядрах. Данный метод синтеза позволяет получить биметаллические платиносодержащие материалы с равномерным размерным распределением наночастиц, что в свою очередь увеличивает активность в реакции восстановления кислорода и стабильность. Такие катализаторы проявляют функциональные характеристики выше коммерческого платинового аналога.

6. Ценность научных работ заключается в расширении имеющихся фундаментальных представлений о влиянии условий электрохимической активации биметаллических электрокатализаторов на изменение структуры поверхности наночастиц, селективное растворение легирующего компонента и формирование платиновой оболочки. Установлена взаимосвязь между составом биметаллических катализаторов-предшественников со структурой «твердый раствор» и электрохимическими характеристиками их de-alloyed аналогов.

7. Соответствие требованиям к оформлению диссертационной работы, предъявляемые к работам, направленным в печать.

Оформление диссертационной работы Павлец А.С. соответствует требованиям, предъявляемым к написанию кандидатских диссертаций.

8. Полнота изложения материалов диссертации составляет 95 %. Список работ, опубликованных по теме диссертации, включает 19 наименований.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

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.** Influence of Acid Treatment on the Functional Characteristics of PtCu/C Electrocatalysts / A. Pavlets, A. Alekseenko, A. Nikulin //

Springer Proceedings in Materials. – 2021. – Vol. 10. – P. 25-35.

3. Influence of electrochemical pretreatment conditions of PtCu/c alloy electrocatalyst on its activity / **A. Pavlets**, A. Alekseenko, V. Menshchikov [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, No. 6. – P. 1499

4. Belenov, S. Architecture Evolution of Different Nanoparticles Types: Relationship between the Structure and Functional Properties of Catalysts for PEMFC / S. Belenov, A. Alekseenko, **A. Pavlets** [et al.] // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12, No. 6. – P. 638

5. Paperzh, K. O. The integrated study of the morphology and the electrochemical behavior of Pt-based ORR electrocatalysts during the stress testing / K. O. Paperzh, **A. S. Pavlets**, A. A. Alekseenko [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48, No. 59. – P. 22401-22414.

6. 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.

7. Effect of the PtCu/C electrocatalysts initial composition on their activity in the de-alloyed 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.

8. Pavlets, A. Electrochemical Activation and Its Prolonged Effect on the Durability of Bimetallic Pt-Based Electrocatalysts for PEMFCs / **A. Pavlets**, I. Pankov, A. Alekseenko // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11, No. 1. – P. 45.

Статьи в материалах конференций:

1. **Павлец, А.С.** Новый подход к синтезу платино-медных электрокатализаторов для реакции восстановления кислорода / А.С. Павлец, А.А. Алексеенко, А.Ю. Никулин // *Новые материалы и перспективные технологии: Сборник материалов Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием, Москва. 2020. С. 695-698.*

2. **Павлец, А.С.** Влияние условий предобработки на функциональные характеристики платино-медных электрокатализаторов / А.С. Павлец // *Физико-химические процессы в конденсированных средах и на Ф50 межфазных границах (ФАГРАН-2021): Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием. Воронеж. 2021. С. 116-118.*

3. **Pavlets, A.S.** Influence of the PtCu/c catalyst structure on activity in the oxygen reduction reaction / A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko, V. Guterman // *Ion transport in organic and inorganic membranes-2021: Conference Proceedings, Sochi. 2021. P. 236-238.*

4. **Pavlets, A. S.** Influence of activation on the functional characteristics of bimetallic catalysts for low-temperature fuel cells/ A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko, V. E. Guterman// *Fuel cells and power plants based on them. Черноголовка. 2022. P. 145-147.*

5. **Павлец, А. С.** Делегированные PtCu/C катализаторы сохраняют свою структуру / А. С. Павлец, А. А. Алексеенко // *Сборник трудов Первого*

Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». Нальчик. 2022. С. 77-80.

6. **Павлец, А. С.** Высокоэффективные PtCu/C катализаторы для топливных элементов / А. С. Павлец, А. А. Алексеенко // Сборник трудов второго Всероссийского семинара "Электрохимия в распределенной и атомной энергетике". Эльбрус. 2023. С. 133-134.

7. **Pavlets, A. S.** High efficiency bimetallic catalysts for PEMFC / A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: I.T.I.M. 2023 International Conference Conference Proceedings. Sochi. 2023. P. 290-292.

8. **Павлец, А. С.** Перспективные биметаллические электрокатализаторы для водородо-воздушных топливных элементов / А.С. Павлец, К. О. Паперж, Я. В. Астравух, А. А. Алексеенко // Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии: Третья школа молодых ученых: тезисы докладов. Новосибирск. 2023. С. 54.

9. **Павлец, А. С.** Новые подходы к повышению активности PtM/C катализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной / А. С. Павлец, А. А. Алексеенко, В. Е. Гутерман // Современные тенденции развития функциональных материалов: материалы докладов Международной молодежной научной конференции, Сочи. 2023. С. 50.

10. **Павлец, А. С.** Высокоэффективные биметаллические электрокатализаторы для топливных элементов с протонообменной мембраной / А.С. Павлец, Я. В. Астравух, А. А. Алексеенко, В. Е. Гутерман // Водород как основа низкоуглеродной экономики школа-конференция центра компетенций НТИ, сборник тезисов. Шерегеш. 2023. С. 62-63.

Патенты:

1. Алексеенко, А.А., Гутерман, В.Е. **Павлец, А.С.** Способ получения биметаллического электрокатализатора на основе платиновых ядер, Патент на изобретение RU 2778126 C1 от 15 августа 2022 года.

8. Соответствие диссертации научной специальности. Диссертационная работа Павлец Ангелины Сергеевны на тему «Влияние метода синтеза и условий активации на состав, структуру и электрохимическое поведение PtCu/C катализаторов для катода топливного элемента с протонообменной мембранной» по тематике, методам исследования, предложенным новым научным решениям соответствует паспорту научной специальности 1.4.6. Электрохимия в части **4. Динамика процессов на межфазных границах** (кинетика элементарных стадий электродных процессов). Электрокатализ, в части **8. Электрохимические аспекты коррозии и защиты от коррозии**; Теория и приложения процессов осаждения металлов, сплавов и др. неорганических материалов, образования и растворения фаз; и в части **10. Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии**; оптимизация электродных материалов.

Диссертация «Влияние метода синтеза и условий активации на состав, структуру и электрохимическое поведение PtCu/C катализаторов для катода топливного элемента с протонообменной мембраной» Павлец Ангелины Сергеевны, рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Заключение принято на заседании кафедры электрохимии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Присутствовало на заседании 16 чел. Результаты голосования: «за» - 16 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 6 от «28» мая 2024 г.



Бережная Александра Григорьевна
доктор химических наук, профессор
Южный федеральный университет, химический факультет
кафедра электрохимии, заведующая

