

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

и инновационной деятельности

ФГБОУ ВО «ЮФУ (НПИ)»

имени М.И. Платова, к.т.н.

Пузин В.С.



**ОТЗЫВ**

ведущей организации на диссертационную работу

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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

### **Актуальность темы диссертации**

Развитие технологий водородной энергетики во всем мире во многом определяется успехами в создании наиболее эффективных устройств для преобразования химической энергии водорода в электрическую энергию – топливных элементов. Топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) применяются при производстве легкового и грузового автотранспорта, беспилотных летательных аппаратов, автономных источников электроэнергии, портативных зарядных устройств. Важнейшим компонентом водородо-воздушных ПОМТЭ является электрокатализатор, обеспечивающий протекание токогенерирующих реакций на электродах ПОМТЭ. Сегодня в качестве катализаторов используются платиноуглеродные катализаторы. Снижение содержания драгоценного металла и повышение каталитической активности и стабильности катализаторов обусловят повышение коммерческой эффективности ПОМТЭ, что будет способствовать внедрению современных СО-нейтральных технологий в энергетику.

Диссертационная работа Павлец А.С. направлена на решение **актуальной проблемы** повышения удельных характеристик ПОМТЭ, продления срока их службы при снижении стоимости вырабатываемой электроэнергии.

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа Павлец Ангелины Сергеевны выполнена на кафедре электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Представленная диссертационная работа состоит из содержания, введения, 5 глав, заключения, списка цитируемых литературных источников (167 ссылок, включая отечественные и иностранные издания). Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, включая 48 рисунков и 9 таблиц.

Диссертационная работа Павлец Ангелины Сергеевны представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, посвящённую получению и электрохимическим исследованиям свойств PtCu/C катализаторов для катода топливного элемента с протонообменной мембраной.

Во **введении** диссертантом представлены цель и задачи исследования, сформулирована актуальность и степень разработанность диссертационной работы, описывается научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методы и методология исследования, представлены положения, выносимые на защиту и степень достоверности полученных результатов.

**Первая глава** представляет собой подробный литературный обзор, в котором рассмотрены особенности функционирования топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ); изложены требования к катализаторам для катодов ПОМТЭ; обсуждены проблемы применения биметаллических катализаторов в ПОМТЭ; рассмотрены различные способы получения и обработки платиноуглеродных и биметаллических катализаторов с различной структурой, обеспечивающие повышение их каталитической активности и стабильности в протекающей на катоде ПОМТЭ реакции восстановления кислорода.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования. Подробно описаны способы получения PtCu/C материалов с различной структурой. Приведены методики физико-химических исследований состава (гравиметрический анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) и морфологии (рентгеновская дифрактометрия; электронная микроскопия) получаемых материалов, а также методики исследований электрохимических свойств катализаторов, в том числе их электрохимически активной площади поверхности, каталитической активности в РВК и стабильности в условиях долговременного стресс-тестирования.

**Третья глава** посвящена разработке нового подхода к синтезу биметаллических PtCu/C электрокатализаторов – получению PtCu/C катализаторов на платиновых ядрах в результате ступенчатого осаждения металлов из растворов их соединений, характеризующихся неравномерным

распределением компонентов в наночастице и упорядоченным распределением частиц по поверхности углеродного носителя. Изучены структурно-морфологические характеристики PtCu/C катализаторов на платиновых ядрах с различным соотношением содержания металлов в НЧ; их распределение по поверхности носителя. Представлены результаты исследований электрохимического поведения PtCu/C катализаторов на платиновых ядрах, в том числе их ЭХАП и каталитическая активность в РВК.

В четвертой главе приведены результаты исследования особенностей структурных характеристик и электрохимического поведения de-alloyed PtCu/C катализаторов. Изучено влияние кислотной обработки PtCu/C катализаторов с различной структурой НЧ: сплава, полученного совместным восстановлением прекурсоров меди и платины, и НЧ с луковичной структурой, полученных разработанным методом ступенчатого осаждения металлов. Исследованы их структурные характеристики до и после кислотной обработки, а также их электрокаталитическая активность в РВК.

В пятой главе описаны результаты исследований влияния исходного состава PtCu/C катализаторов на функциональные характеристики de-alloyed материалов (активности и стабильности) в условиях стресс-тестирования.

#### **Оценка новизны и достоверности полученных результатов**

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

– разработана эффективная технология получения PtCu/C электрокатализаторов, основанная на формировании биметаллических НЧ с луковичной структурой - Pt-ядро, покрытое твердым раствором Pt-Cu и оболочкой из Pt, которая обуславливает высокую стабильность и активность электрокатализаторов в РВК за счет равномерности распределения НЧ по размеру и по поверхности, а также за счет промотирующего эффекта лиганда (меди).

– доказано, что кислотная обработка PtCu/C приводит к снижению содержания меди без существенной потери эффекта легирования, что выражается в сохранении у de-alloyed электрокатализаторов высокой активности в РВК в сочетании со стабильностью состава;

– установлено оптимальное соотношение Pt:Cu в электрокатализаторах-предшественниках со структурой наночастиц типа твердый раствор, позволяющее получать после кислотной обработки высокоактивные de-alloyed PtCu/C электрокатализаторы;

– разработана новая методика электрохимических испытаний, позволяющая быстро оценить относительную стабильность биметаллических электрокатализаторов;

– определены условия эксплуатации PtCu/C электрокатализаторов в ПОМТЭ, которые позволят существенно продлить ресурс их эффективной работы.

**Достоверность полученных результатов** обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса современных физико-химических методов исследования электрокаталитических материалов. Проведенные исследования отличаются новизной, а их достоверность подтверждается соответствием результатов опубликованным в научной литературе и корректно принятыми допущениями. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электрокатализа.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 18 печатных работах, в том числе основные результаты в 7 статьях в изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России, и в периодических изданиях, индексируемых в международных базах цитирования (Web of Science и Scopus), 1 патенте, и многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

### **Практическая значимость диссертации**

Автором предложен способ получения биметаллических PtCu/C электрокатализаторов, которые после обработки (активации) обладают более высокими стабильностью и активностью в РВК по сравнению с ранее синтезированными PtCu/C и коммерческими Pt/C электрокатализаторами мирового уровня. Разработана масштабируемая методика синтеза de-alloyed PtCu/C материалов, состав которых устойчив к селективному растворению меди.

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».

### **Вопросы и замечания по диссертационной работе**

Квалификационная работа Павлец Ангелины Сергеевны производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Для описания разработанного подхода к синтезу PtCu/C катализатора с луковичной структурой автор использует термины «технология», «метод», «методика» и «способ», не делая разницы между ними, что, безусловно, не корректно.

2. Изучая электрохимическое поведение PtCu/C катализаторов на платиновых ядрах с неравномерным распределением компонентов по объему НЧ в РВК (глава 3), автор пишет «Потенциал полуволны для всех платиномедных катализаторов выше, чем для Pt/C, что свидетельствует о более высокой активности биметаллических материалов». Однако приведённые в таблице 3.2 (стр.65) данные показывают, что потенциал полуволны для PtCu/C и коммерческого Pt/C катализаторов одинаков 0,92-0,93 В. Разница между значениями 10 мВ лежит в пределах ошибки электрохимических измерений.

3. В работе установлена резкая зависимость активности de-alloyed PtCu/C катализаторов от содержания меди в исходном катализаторе. При практически одинаковом содержании платины от 22,4 до 24,3 %, очень близких значениях ЭХАП после электрохимической активации - 43-50 м<sup>2</sup>/г Pt активность в РВК отличается на почти на 50%. Автору следовало бы уделить большее внимание выяснению причин столь существенного каталитического эффекта.

4. При исследовании электрохимических характеристик PtCu/C катализаторов с луковичной структурой НЧ установлена их существенно более высокая устойчивость к деградации в условиях стресс-тестирования по сравнению с коммерческими Pt/C катализаторами. Селективное растворение меди с поверхности биметаллических НЧ приводит к существенному увеличению дефектности поверхности НЧ. Известно, что дефектные структуры являются термодинамически нестабильными, но согласно

приведенным данным стабильность таких катализаторов повышается. Автор не приводит объяснения данному явлению.

5. Исследуя особенности деградации PtCu/C и Pt/C катализаторов в ходе химической обработки материалов в азотной кислоте (раздел 5.4) для определения межплоскостного расстояния в наночастицах, автор использует метод просвечивающей электронной микроскопии. Точность определения параметров элементарной ячейки металлов методом ПЭМ более чем на порядок ниже, чем при использовании метода рентгеновской дифрактометрии. Также не совсем понятно выражение «Расчитанное межплоскостное расстояние в наночастицах Pt/C материала – 0.225 нм, указывает на присутствие грани платины (111).» Понятие «грань» относится к поверхности, тогда как на рис. 5.8 выделена область внутри частицы. Вероятно, автор имел в виду плоскость (111).

6. Имеются следующие замечания к оформлению диссертации:

– При описании Pt(Cu)/C электрокатализаторов с неравномерным распределением металлов встречается выражение «... со структурой наночастиц типа луковица...», «...«луковичных» (в кавычках) НЧ», (в разделе Задачи исследования п.п. 1 и 2) и просто «луковица» (по тексту).

– Для обозначения одного и того же - грани (111) в наночастицах платины и PtCu автор использует разные обозначения - Pt (111) и Pt{111} (стр. 100).

– Некоторые рисунки слишком мелки и содержат множество дополнительной информации на поле рисунка, что затрудняет их восприятие.

– Встречаются неудачные выражения, например явно полученное транслитерацией выражение «оксигенированный адсорбат» (с. 89), что в русскоязычной литературе принято называть «адсорбированные кислородсодержащие частицы».

Отмеченные выше замечания не оказывают существенного влияния на оценку теоретических и практических результатов диссертации и не снижают достоинств исследования.

## **Заключение**

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).

Диссертация рассмотрена и отзыв одобрен на заседании кафедры «Химические технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», протокол № 2 от 5 сентября 2024 года.

Зав. кафедрой «Химические технологии»  
Южно-Российского государственного  
политехнического университета (НПИ)  
имени М.И. Платова, д.т.н., доцент

М.С. Липкин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова», ЮРГПУ (НПИ), 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, тел. 8-8635-255394, rektorat@npi-tu.ru, <https://www.npi-tu.ru>

Подпись М.С. Липкин заверяю  
Начальник управления персоналом  
ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова»  
Г.Г. Иванченко  
« 05 » 09 20 24 г.

