

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Павлец Ангелины Сергеевна

«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

В диссертационной работе рассматриваются вопросы получения высокоактивных и стабильных платиносодержащих катализаторов реакции электровосстановления кислорода (РВК). Замена Pt/C материалов более активными биметаллическими катализаторами - перспективное направление улучшения электродных характеристик и повышения мощности топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). При этом существует ряд проблем, связанных с использованием биметаллических PtM/C катализаторов, на изучение и решение которых направлено настоящее диссертационное исследование. Потребность в платинометаллических катализаторах с высокими функциональными характеристиками, необходимость в изучении особенностей их электрохимического поведения обуславливают актуальность работы.

Оценка новизны полученных результатов

В работе Павлец А.С. получен ряд новых научных результатов в области катализаторов для катода ПОМТЭ, к наиболее важным из которых можно отнести следующие:

- разработана новая методика получения PtCu/C материалов на основе платиновых ядер, которая позволяет повысить равномерность распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя, что в свою очередь приводит к повышению активности и стабильности катализатора;
- предложен протокол ускоренных электрохимических испытаний катализаторов на стабильность, который позволил установить оптимальное значение анодного потенциала циклирования около 1.0 В и корректно оценить скорость деградации биметаллических катализаторов;
- установлена зависимость активности в РВК PtCu/C катализаторов, подвергнутых электрохимической активации, от исходного состава биметаллических наночастиц. На основании полученных результатов

предложен простой метод синтеза высокоактивного и стабильного PtCu/C катализатора, включающий стадию химической обработки.

Полученные результаты развивают теоретические представления о влиянии состава и микроструктуры биметаллических PtCu/C катализаторов на их электрохимическое поведение и деградацию.

Практическая значимость результатов

Автором разработаны новые подходы к получению активных и стабильных биметаллических платиносодержащих электрокатализаторов, устойчивых к селективному растворению легирующего компонента и демонстрирующих более высокую активность в РВК по сравнению с коммерческим аналогом. Отмечу, что по результатам разработки технологии получения биметаллического катализатора автором получен патент РФ. В работе также установлены оптимальные условия эксплуатации таких катализаторов.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций соискателя, сформулированных в диссертации

Достоверность и обоснованность результатов исследования обусловлена применением комплекса современных физико-химических методов. Полученные результаты не противоречат друг другу и известным литературным данным. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров.

По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 8 статей в реферируемых журналах, входящих в системы цитирования Scopus и WoS, приравненных к категории K1 (на основании информационного письма Высшей аттестационной комиссии при Минобрнауки России от 6 декабря 2022 № 02-1198 "О категорировании Перечня рецензируемых научных изданий"). Отмечу, что исследование было выполнено в рамках программ, поддержанных Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.», Российским фондом фундаментальных исследований, Минобрнауки, Российским научным фондом, Южным федеральным университетом.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Содержание диссертации

Диссертационная работа Павлец А.С. изложена на 130 страницах и состоит из введения, списка использованных обозначений и символов, 5 глав, заключения и списка литературных источников, включающего 167 наименований. Работа содержит 48 рисунков и 9 таблиц. Работы автора, выполненные в соавторстве, процитированы в тексте диссертации.

Работа имеет классическую структуру и оформлена согласно требованиям, предъявляемым к диссертационным работам. В первой главе обоснована актуальность проблемы и приведен обзор современной литературы, посвященной разработке высокоэффективных и стабильных биметаллических катализаторов реакции восстановления кислорода. Во второй главе описаны методы получения и исследования катализаторов. В третьей главе представлен разработанный автором метод синтеза PtCu/C катализаторов, описаны их структурные и электрохимические характеристики, подтверждено преимущество по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом. В четвертой главе рассмотрено влияние химической и электрохимической обработки на структурные характеристики и электрохимическое поведение биметаллических катализаторов с различной структурой наночастиц. В пятой главе описано влияние исходного состава платиномедных наночастиц на свойства катализаторов, подвергнутых электрохимической обработке. Сделан вывод об оптимальном составе биметаллических наночастиц, получен высокоактивный и стабильный катализатор.

Общие замечания по диссертационной работе

Работа Павлец А.С. изложена логично, обладает внутренним единством, выдвинутые на защиту положения и сделанные заключения можно считать обоснованными. Работа выполнена на высоком научном уровне, однако имеется ряд замечаний:

1. В автореферате (в отличие от диссертации) автор использует избыточное количество аббревиатур и сокращений, что затрудняет прочтение текста. Некоторые сокращения, например ТР (по-видимому, твердый раствор) в автореферате не расшифрованы.

2. Из автореферата не понятно, какой углеродный материал использовался в качестве носителя для наночастиц PtM катализаторов (то, что это Vulcan XC-72, можно узнать только из текста диссертации).

3. В главе 3 представлен состав для материала PC1 — PtCu0.79. Содержание в нем Pt составляет 22.2%, а содержание Cu — 5.7% по массе. Как рассчитывается количество атомов химических элементов в химической формуле?

4. В главе 3 длительность вольтамперометрического стресс-тестирования катализаторов составляла 5 000 циклов. Известны рекомендации по оценке стабильности после выполнения 30000 циклов стресс-теста. Относительно небольшое число циклов стресс-теста может быть недостаточным для обоснованного заключения о стабильности катализаторов.

5. На стр. 55 диссертации указано, что по данным РФА средний размер кристаллитов Pt в материале P3 составил 1.4 нм. По результатам ПЭМ (рис. 3.4) основной размер НЧ Pt в P3 составил 2.0-2.5 нм, а доля НЧ с размером 1.4 нм мала. Средний размер кристаллитов PC3 по данным РФА составил 2.6 нм (табл.3.1), а по данным ПЭМ 3-4 нм, а доля кристаллитов PC3 с размером 2.5 нм мала (рис.3.4).

6. Для чего нужна была разработка сложного многоэтапного синтеза катализатора на основе луковичных наночастиц, характеристики которых, в итоге, уступают таковым у катализаторов на основе частиц со структурой «твердый раствор»? Кроме того, по результатам ПЭМ исследования (рисунок 3.4) очевидно, что добиться равномерного распределения биметаллических наночастиц по поверхности носителя удалось не в полной мере.

7. Не ясно, чем обусловлен выбор условий кислотной обработки катализаторов, а именно тип кислоты, ее концентрация, температура и продолжительность обработки?

8. Число электронов, участвующих в реакции представлено только в главе 3. В таблице 3.2 число электронов для материала PC2 больше 4. Какой доверительный интервал для этих значений? Далее данный параметр не приводится вовсе.

9. В работе имеются опечатки, орфографические и синтаксические ошибки.

10. Автор диссертационной работы приводит монолитное заключение (без номеров), что не очень удобно для рецензирования. Выводы диссертации хорошо обоснованы и достаточно значимы, хотя их можно было бы сформулировать более компактно.

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на основные теоретические и практические результаты диссертации, не влияют на выводы, сделанные по результатам 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 на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для разработки электрокатализаторов для твердополимерных топливных элементов.

Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пп. 4 и 10, а ее автор Павлец Ангелина Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия)
 Главный научный сотрудник лаборатории электрокатализа
 ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
 Российской академии наук»
 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
 +7 (495) 955 46 01, dir@phycche.ac.ru

02 сентября 2024 года

Емец Виктор Владимирович

Контактная информация:

Тел.: 8-967-207-92-21

e-mail: Victoremets@mail.ru

Подпись В.В. Емца заверяю
 Секретарь Ученого Совета Института физической химии и
 электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
 к.х.н. И.Г. Варшавская



Я, Емец Виктор Владимирович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

В.В. Емец