

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Работа посвящена разработке новых платиносодержащих электрокатализаторов, которые характеризуются повышенной активностью и большей стабильностью в реакции восстановления кислорода по сравнению с коммерческим Pt/C-катализатором. В качестве основы для таких катализаторов была выбрана биметаллическая система PtCu и в работе были поставлены задачи получить наночастицы со структурой двух типов: луковичная PtCu-структура с платиновым ядром и твёрдый раствор. Была рассмотрена активация полученных катализаторов химическим и электрохимическим способом и показано значительное увеличение активности катализаторов за счёт растворения меди из поверхностного слоя наночастиц и образования стабильных структур ядро-оболочка. Разработка и изучение новых биметаллических катализаторов для катодов топливных элементов с протонообменной мембраной является безусловно актуальным направлением в свете перехода к «зелёной энергетике».

Оценка новизны полученных результатов

В диссертационной работе Павлец А.С. получены новые научные результаты в области катализаторов реакции восстановления кислорода, к наиболее важным из которых можно отнести следующие:

- определены оптимальные параметры получения и предложен механизм образования PtCu-наночастиц с луковичной структурой на платиновых ядрах и платиновой оболочке, для которых показана существенно большая масс-активность в реакции восстановления кислорода по сравнению с коммерческим катализатором JM20;

- помимо луковичных структур получены наночастицы со структурой твёрдого раствора PtCu различного состава и изучено влияние химической и электрохимической обработки на активность катализаторов. Установлено, что обработка катализаторов приводит к стабилизации состава наночастиц катализатора, который демонстрирует высокую активность в реакции восстановления кислорода по сравнению с коммерческим катализатором;

- стресс-тестирование таких катализаторов показало меньшую степень деградации по сравнению с коммерческим, которая проявлялась в меньшем уменьшении площади поверхности и масс-активности катализатора;

- изучено влияние исходного состава катализаторов на их активность после электрохимической обработки и установлено, что наибольшей активностью обладают образцы с максимальным исходным содержанием меди. Показано, что обработка кислотой образца с высоким содержанием меди позволяет поучить катализатор с масс-активностью в 2.5 раза выше, чем у коммерческого Pt/C-катализатора.

Результаты работы могут быть использованы для разработки новых активных и стабильных биметаллических платиносодержащих катализаторов для применения их в топливных элементах с протонообменной мембраной.

Практическая значимость результатов

Автором разработаны новые методы получения высокоактивных и стабильных катализаторов восстановления кислорода на основе системы платина-медь. Методический подход, заключающийся в обработке кислотой наночастиц с высоким исходным содержанием меди, может быть распространён и на другие биметаллические катализаторы, что будет способствовать созданию новых электрокатализаторов для топливных элементов. Следует отметить, что авторами зарегистрирован патент на изобретение «Способ получения биметаллического электрокатализатора на основе платиновых ядер».

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

Достоверность и обоснованность результатов исследования обусловлена применением комплекса современных физических и 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, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, входящих в категорию K1 (на основании информационного письма Высшей аттестационной комиссии при Минобрнауки России от 6 декабря 2022 № 02-1198 "О категорировании Перечня рецензируемых научных изданий"). Работа выполнена при поддержке грантами Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда, Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К», Минобрнауки, Южного федерального университета.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Содержание диссертации

Диссертационная работа изложена на 130 страницах, состоит из введения, 5 глав и заключения. Работа содержит 48 рисунков, 9 таблиц, список литературы, включающий 167 наименований. Работы автора выполнены в соавторстве и процитированы в тексте диссертации.

Работа имеет классическую структуру и оформлена согласно требованиям, предъявляемым к диссертационным работам. Во введении обосновывается актуальность исследования, формулируется цель и основные задачи работы, даётся оценка степени новизны полученных результатов и теоретической и практической значимости работы, описывается предлагаемый автором подход к решению поставленных задач. В первой главе приведён обширный обзор литературы, посвящённой актуальному описанию получения и использования эффективных биметаллических катализаторов реакции восстановления кислорода, а также вопросам стабильности таких систем. Во второй главе приведена методика синтеза и постобработки катализаторов на платиновых ядрах и наночастиц сплава PtCu, а также описаны методы характеристики и исследования каталитической активности полученных материалов. В третьей главе описаны схема получения и механизм образования PtCu-наночастиц с луковичной структурой на платиновых ядрах, приведены их структурно-морфологические и электрохимические характеристики. Показана существенно большая масс-активность полученных катализаторов в реакции восстановления кислорода по сравнению с коммерческим катализатором JM20 и продемонстрировано увеличение активности с ростом размера

платинового ядра. Четвёртая глава посвящена изучению влияния химической и электрохимической обработки на каталитическую активность луковичных частиц и наночастиц со структурой твёрдого раствора PtCu различного состава. Важно отметить, что обработка катализаторов приводит к стабилизации состава наночастиц катализаторов, которые демонстрируют высокую активность в реакции восстановления кислорода по сравнению с коммерческим катализатором. В пятой главе рассмотрено влияние исходного состава катализаторов на их активность после электрохимической обработки и в результате показано, что наибольшей активностью обладают образцы с максимальным исходным содержанием меди.

Общие замечания по диссертационной работе

Диссертационная работа Павлец А.С. является законченным исследованием, нацеленным на решение актуальных задач, объединенных общим подходом, обеспечивающим возможность преодоления проблем разработки активных и стабильных катализаторов восстановления кислорода для топливных элементов с одновременным удешевлением их за счёт уменьшения содержания платины. Выдвинутые на защиту положения и сделанные заключения обоснованы. Работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. К содержанию работы могут быть сделаны следующие замечания:

1. При анализе вольтамперограмм, полученных на вращающемся дисковом электроде, по уравнению Коутецкого-Левича величина рассчитанного кинетического тока очень чувствительна к наклону зависимостей, построенных в координатах Коутецкого-Левича, так как при экстраполяции к бесконечной скорости вращения электрода на оси ординат отсекается обратная величина тока. Возможно, стоило оценить погрешность определения величины кинетического тока.

2. Потенциал полувольты восстановления кислорода для изученных катализаторов отличается на десятки милливольт, однако масс-активность оценивалась для всех образцов при потенциале 0.9 В. Очевидно, что чем выше потенциал полувольты, тем при большем перенапряжении протекает реакция и больший кинетический ток будет наблюдаться при 0.9 В. Следовало обсудить в работе этот вопрос и привести оценку кинетического тока также при потенциалах полувольты.

3. Имея в распоряжении уникальный и мощный программный продукт для обработки вольтамперных зависимостей, было бы интересным рассчитать число электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода при различных потенциалах и привести n, E -зависимости для PtCu/C-катализаторов до и после химической и электрохимической обработки. Это могло дать дополнительную информацию о влиянии обработки катализаторов на их активность.

4. В тексте имеется незначительное количество опечаток и дублирование одного абзаца в литературном обзоре на стр. 29.

Приведённые замечания не влияют на значимость полученных результатов и сделанных выводов и не сказываются на общей положительной оценке диссертационного исследования Павлец А.С.

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 экспериментальном и научном уровне, направлена на решение задачи создания активных и стабильных катализаторов восстановления кислорода для топливных элементов с протонообменной мембраной.

Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что диссертационная работа соответствует критериям, установленным Положением 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:**

п.4. Динамика процессов на межфазных границах (кинетика элементарных стадий электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ. Электрохимические процессы на пористых электродах, макрокинетика электродных процессов. Трехмерные проточные электроды;

п.10. Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран. Теория, исследование и моделирование химических источников тока (первичных элементов, аккумуляторов, топливных элементов, суперконденсаторов, проточных редокс-батарей). Устройства для преобразования и временного запасаания электрической энергии; и её автор Павлец Ангелина Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент, кандидат химических наук
(02.00.05 – Электрохимия),
ведущий научный сотрудник лаборатории лазерной
электрохимии
ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии Российской
академии наук

Манжос

Манжос Роман Алексеевич
30 августа 2024 года

Контактная информация:

Адрес: пр-т академика Семёнова, 1, 142432 Черноголовка

Тел.: +7(926)584-87-46

e-mail: rmanzhos@yandex.ru

Подпись Манжоса Р.А. заверяю

Ученый секретарь Федерального исследовательского центра проблем химической физики
и медицинской химии РАН

д.х.н.



Б.Л. Психа