

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

на диссертацию Невельской Алины Кирилловны на тему  
«ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КАК СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ  
СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.6. Электрохимия

### Актуальность темы диссертации

Синтез электрокаталитически активных материалов для катодов твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) является важной задачей современной электрохимии. Биметаллические катализаторы зачастую характеризуются относительно высокой активностью в реакции восстановления кислорода и представляют интерес с точки зрения возможности снижения содержания платины в каталитическом слое электродов ТПТЭ. При этом перспективы их широкого внедрения в немалой степени определяются таким свойством, как стабильность, особенно в условиях функционирования энергоконверсионного устройства. Варьировать уровень стабильности платиносодержащего катализатора позволяет его предварительная термическая обработка. При этом нерешенной остается проблема по установлению условий такой обработки для получения материала с оптимальными структурой, морфологией, составом наночастиц катализатора, их распределением по поверхности углеродного носителя. Как следствие, научно не обоснованы подходы к температурной модификации катодных катализаторов ТПТЭ для направленного увеличения их коррозионно-морфологической стабильности и электрохимической активности, что делает диссертационное исследование Невельской А.К. актуальным.

Указанные факторы определили формулировку конкретной цели данного диссертационного исследования, которая состоит, согласно тексту диссертации, в разработке научных основ модификации структуры и улучшения электрохимических характеристик платиносодержащих Pt/C и PtM (M = Cu, Co, Ni)/C электрокатализаторов для катодов низкотемпературных топливных элементов путем их термической обработки.

### Общая характеристика работы

Диссертационная работа Невельской А.К., изложенная на 119 страницах, состоит из введения, списка обозначений, пяти глав, заключения и списка использованных источников.

В первой главе приведен обзор источников литературы, посвященных методам модификации функциональных характеристик электрокатализаторов, с акцентом на особенности проведения термической обработки и ее перспективы. Вторая глава посвящена описанию методик синтеза исследованных электрокатализаторов, процедуры термической обработки, методов

характеризации образцов. В третьей главе показано, что термическая обработка Pt/C электрокатализаторов способствует увеличению среднего размера наночастиц и снижению площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП). Наблюдаемый в ряде случаев рост стабильности и электрохимической активности связывается автором с возможным упорядочением поверхности наночастиц и изменением доли разных граней платины. В четвертой главе на примере систем PtCu/C, PtNi/C, PtCo/C выявлена роль термической обработки в формировании структурных и электрохимических характеристик биметаллических электрокатализаторов. Найдено, что независимо от природы легирующего компонента средний размер кристаллитов увеличивается. Если в случае PtNi/C-систем термическая обработка не приводит к увеличению их электрохимической активности, то особенностью PtCo/C катализаторов, напротив, является рост как активности в реакции восстановления кислорода, так и их устойчивости, а для PtCu/C-систем установлено кратное увеличение показателя стабильности и предположительно выявлен эффект перестройки структуры наночастиц. Пятая глава посвящена изучению влияния термообработки на характеристики PtCu/C катализаторов с разной структурой наночастиц, которое предположительно сводится к трансформации градиентной биметаллической структуры в неупорядоченный твердый раствор.

В диссертации 33 рисунка и 13 таблиц. Список использованных источников насчитывает 138 наименований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком.

### **Оценка новизны полученных результатов**

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

– Установлено, что под воздействием высокой температуры (350 °С) наночастицы PtCu подвергаются структурным изменениям, причем независимо от типа углеродного носителя. В совокупности с варьированием состава поверхности наночастиц это способствует повышению основных электрохимических характеристик катализаторов данного типа;

– При использовании допированного азотом углеродного носителя термической обработкой PtCu/C катализаторов (при 350 °С) можно добиться повышения их активности в реакции восстановления кислорода;

– Термическая обработка катализаторов с неравномерным распределением наночастиц платины по поверхности углеродного носителя при температурах выше 300 °С приводит к агломерации наночастиц.

В целом полученные автором результаты являются новыми знаниями в области электрохимического материаловедения и вносят вклад в развитие электрохимии топливных элементов с биметаллическими платиносодержащими катализаторами.

Практическая значимость диссертации обусловлена разработкой режимов

и рекомендаций по проведению термической обработки биметаллических платиносодержащих катализаторов для достижения их наибольшей стабильности и активности в реакции восстановления кислорода. Показано, что сочетая термическую обработку при 350°C и использование азотсодержащего углеродного носителя, можно получить PtCu/C-катализатор с активностью в реакции восстановления кислорода, кратно превышающей активность коммерческого Pt/C-катализатора с тем же содержанием платины. Найдено, что использование термической обработки PtCu/C-катализатора позволяет увеличить максимальную мощность мембранно-электродного блока ТПТЭ на 15% и превысить характеристики коммерческих аналогов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых эффективных электрокатализаторов для низкотемпературных ТПТЭ.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации**

Обоснованность результатов, полученных соискателем, основывается на корректности использованных в работе экспериментальных методик, согласованности данных эксперимента и строгих научных выводах.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных физических, физико-химических и электрохимических методов исследования (включая вольтамперометрию, вращающийся дисковый электрод, порошковую дифрактометрию, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающую электронную микроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, тестовые испытания мембранно-электродного блока) и согласованием результатов, полученных этими методами. В целом полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Результаты диссертации обсуждались на международных и всероссийских конференциях и достаточно полно изложены в 15 печатных работах, в том числе 4 статьях в журналах, реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science, входящих в Перечень ВАК.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

### **Общие замечания по диссертационной работе**

Квалификационная работа Невельской А.К. производит благоприятное впечатление, при этом имеется несколько вопросов и замечаний:

1. Термическая обработка различных исследованных Pt-содержащих катализаторов ожидаемо приводит к укрупнению среднего размера наночастиц и соответственно снижению площади электрохимически активной поверхности. При этом массовая и удельная активность термически обработанных материалов может увеличиться. Как автор объясняет наблюдаемый эффект для электрокатализаторов различного типа, изученных в работе? Насколько общим является данный вывод для наночастиц разного химического и фазового состава и структуры?

2. Стр. 74 диссертации: «... на ЦВА всех термически обработанных

образцов заметен анодный пик при потенциале  $\sim 0.75$  В, связанный с растворением меди из фазы твердого раствора. В процессе повторения циклов развертки потенциала интенсивность этого пика снижается». Очевидно, наблюдаемый в ходе стандартизации поверхности PtCu/C-катализатора эффект связан с селективным растворением меди, а указанный потенциал по физическому смыслу близок к критическому потенциалу, при котором наблюдается морфологическое развитие поверхности и фазовое превращение с выделением собственной фазы электроположительного компонента. Каким образом селективное растворение на этапе стандартизации оказывает влияние на показатели стабильности и активности PtCu/C-катализатора?

3. Стр. 16 автореферата: «...показано, что термическая обработка PtCu/C катализаторов может приводить к улучшению их функциональных характеристик, таких как удельная активность в РВК и стабильность по результатам ускоренного стресс-тестирования. Эти эффекты обусловлены обогащением биметаллических наночастиц легирующим компонентом и формированием упорядоченного твердого раствора». Формулировка является не очень удачной, так как складывается впечатление, что именно термическая обработка приводит к обогащению наночастиц медью, тогда как имеется в виду, что количество растворяющейся меди в процессе электрохимических измерений уменьшается после термической обработки катализатора вследствие перераспределения медной компоненты.

4. Стр. 100 диссертации: «...термическая обработка PtCu/C катализаторов приводит к трансформации структуры биметаллических наночастиц из градиентной в неупорядоченный твердый раствор...». Следует дать более подробное обоснование вывода о трансформации структуры.

5. Диссертация и автореферат не лишены опечаток.

Имеющиеся замечания не оказывают существенного влияния на основные результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

### **Заключение**

В целом диссертация Невельской А.К. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для развития научных основ получения электрокаталитических материалов, используемых при создании низкотемпературных топливных элементов. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

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:

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;

а ее автор Невельская Алина Кирилловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (специальность 02.00.04 «Физическая химия»),  
доцент, заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «ВГУ»

Козадеров Олег Александрович

30.10.2023

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)  
Адрес: Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1  
Телефон: +7(473)2208546  
E-mail: ok@chem.vsu.ru

Подпись Козадерова О.А. заверяю

Ученый секретарь  
Ученого совета ФГБОУ ВО «ВГУ»



Лопаева Мария Артуровна