

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Могучих Елизаветы Антоновны
«Методы повышения коррозионно-морфологической стабильности
платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных
топливных элементов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

В настоящее время технология преобразования химической энергии топлива в электрическую в топливных элементах – одна из наиболее конкурентноспособных технологий водородной энергетики с энергетической, экологической и экономической точек зрения. Ключевым направлением повышения ресурса работы низкотемпературных топливных элементов, среди которых основную роль играют водородо-воздушные топливные элементы с протонообменной мембраной (ТЭПОМ), является разработка электрокатализаторов, обеспечивающих наряду с высокой активностью в токообразующих реакциях высокую коррозионно-морфологическую стабильность.

К наиболее используемым и эффективным катализаторам ТЭПОМ относят наночастицы платины, распределенные по поверхности углеродного носителя. Однако высокая стоимость драгоценного металла препятствует широкому внедрению устройств на основе ТЭПОМ. Создание Pt-содержащих катализаторов с пониженным содержанием платины путем ее частичной замены на неблагородные металлы с образованием биметаллических структур, сохраняющих свою активность и стабильность в процессах, протекающих в ТЭПОМ, является актуальной задачей. С другой стороны, эффективность использования платины может быть повышена путем увеличения устойчивости углеродных носителей к различным процессам деградации.

В диссертационной работе Могучих Е.А. осуществлен поиск оптимальной микроструктуры биметаллических Pt-содержащих электрокатализаторов, нанесенных на различные углеродные носители, в том числе допированные атомами азота, с целью повышения их коррозионно-морфологической стабильности в катодных процессах ТЭПОМ. Кроме того, показано влияние условий оценки стабильности Pt-содержащих электрокатализаторов на механизмы их деградации, что несомненно расширяет возможности решения актуальной задачи, направленной на

оптимизацию состава, структуры и функциональных характеристик электроактивных материалов ТЭПОМ.

Актуальность работы также подтверждается тем, что исследование было выполнено в рамках ряда программ, поддержанных Фондом содействия инновациям (УМНИК №18212ГУ/2022) Российским фондом фундаментальных исследований (грант №20-33-90135), Минобрнауки (соглашение №13.3005.2017/ПЧ; соглашение № БА30110/20-1-04ФХ) и Российским научным фондом (грант № РНФ 20-79-10211, грант № РНФ 213.01-03/2016-7).

Оценка новизны полученных результатов

В работе Могучих Е.А. получен ряд новых научных результатов, к наиболее важным из которых можно отнести следующие:

- получены новые PtCu/C электрокатализаторы с различной структурой наночастиц, демонстрирующие более высокую стабильность по сравнению с коммерческими Pt/C катализаторами;
- показано, что использование углерода, модифицированного атомами азота, в качестве носителя для Pt и PtCu наночастиц позволяет улучшить электрохимические характеристики получаемых электрокатализаторов и повысить их коррозионно-морфологическую стабильность в реакции восстановления кислорода в кислой среде;
- предложен подход к оценке эффективности каталитических систем и кинетики их деградации, основанный на исследовании стабильности электрокатализаторов в условиях многократного наложения на электрод прямоугольных импульсов потенциала.

Полученные результаты развивают теоретические представления о влиянии микроструктуры биметаллических PtCu НЧ и интеркаляции азота в углеродный носитель на электрохимическое поведение и деградацию электрокатализаторов на их основе.

Практическая значимость результатов

Автором развиты новые подходы к получению стабильных электрокатализаторов, основанные на оптимизации структуры биметаллических частиц и использовании допированных азотом углеродных носителей. Применение таких подходов к получению платиносодержащих катализаторов позволило повысить их стабильность и активность по сравнению с коммерчески доступными аналогами.

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

Достоверность и обоснованность результатов исследований обусловлена грамотным применением комплекса современных инструментальных методов исследования и согласованием результатов, полученных этими методами. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров. Полученные в работе результаты соответствуют результатам, опубликованным в научной литературе и корректно принятым допущениям. 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 электрохимии.

Основные научные результаты исследования прошли апробацию на ряде российских и международных конференций и достаточно полно изложены в 6 публикациях в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Всего по теме диссертации опубликовано 15 печатных работ.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Содержание диссертации

Представленная диссертация Могучих Е.А. изложена на 142 страницах и состоит из введения, списка использованных обозначений и символов, 5 глав, заключения, списка литературных источников из 182 наименований. Работа содержит 54 рисунка, 17 таблиц.

Диссертация оформлена согласно требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, хорошо структурирована. В первой главе обоснована актуальность проблемы и приведен обзор современной литературы, посвященной разработке высокоэффективных и стабильных катализаторов реакции восстановления кислорода. Во второй главе приведены методики получения и анализа катализаторов. Третья глава посвящена исследованию влияния состава и микроструктуры биметаллических катализаторов на их стабильность в различных режимах стресс-тестирования. В четвертой главе исследовано влияние модификации углеродного носителя атомами азота и сочетания модифицированного носителя с биметаллическими частицами на активность и стабильность катализаторов. В пятой главе описаны результаты исследования механизмов деградации во время стресс-тестирования.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Могучих Е.А. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже вопросов и замечаний:

1. В литературном обзоре выделены несколько типов структур биметаллических частиц, таких как твердый раствор (сплав), оболочка-ядро, послойные (типа «луковица») и градиентные (постепенное изменение числа атомов компонентов от ядра к оболочке) частицы. В главе 2 «Материалы и методы экспериментальных исследований» описаны методики синтеза PtCu материалов с градиентной структурой и со структурой сплав, тогда как в главе 3 приведены результаты исследования платинородных материалов со структурой «твердый раствор» и сложной «луковичной» структурой. Необходимы пояснения. Также возникает вопрос, на основании каких данных был сделан вывод о формировании той или иной структуры PtCu частиц?

2. Соотношение металлов в исходном составе платинородных катализаторов, характеризующихся разными типами структур, составило 1:1. Чем обусловлен выбор такого соотношения Pt:Cu? Проводились ли исследования влияния состава платинородного катализатора на его электрохимическую активность?

3. В главе 2 «Материалы и методы экспериментальных исследований» описана методика кислотной обработки PtCu электрокатализаторов, которую проводили для всех полученных платинородных катализаторов. Необходимо пояснить, как такая обработка повлияла на их состав и структуру.

4. Не ясно, каким образом строили график линейной зависимости степени деградации (%) PtCu/C и Pt/C катализаторов от числа циклов (Рисунок 3.3). Если степень деградации обратная величина стабильности, то эта зависимость на графике не прослеживается.

5. Автором изучено влияние природы допированного азотом углеродного носителя на стабильность платинородных электрокатализаторов, в том числе биметаллического катализатора PtCu/C со структурой твердый раствор (сплав), который на основании полученных результатов обладает меньшей стабильностью. Чем обусловлен выбор этого катализатора для дальнейшего исследования?

6. Автор делает вывод, что удельная активность биметаллического платинородного катализатора значительно превосходит таковую у других Pt/C материалов, что связано с промотирующим действием легирующего компонента в структуре биметаллических НЧ. Стоило бы подробнее описать

в тексте диссертации возможные причины многократного увеличения электроактивности биметаллических частиц.

7. Работа не лишена ряда неточностей, опечаток и ошибок (например, «...на неподвижном электроде регистрировали 2 циклические вольтамперограммы... при вращении 50 об/мин», не верно указаны диапазоны потенциалов в подписи к рисунку 4.14 и др.).

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

Заключение

В целом, диссертация Могучих Елизаветы Антоновны «Методы повышения коррозионно-морфологической стабильности платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов» 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 топливных элементов, и в целом для электрохимии. 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.3. Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Адсорбционные явления. Электрохимия двумерных систем. Квантохимическое и молекулярно-статистическое моделирование;

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-батареи). Устройства для преобразования и временного запасаания электрической энергии; а ее автор Могучих Елизавета Антоновна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент, кандидат химических наук
(02.00.05 – электрохимия),

Старший научный сотрудник НИЛ «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами»
ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»



Ульянкина Анна Александровна

30 октября 2023 года

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова»

Адрес: 346428 Новочеркасск, ул. Просвещения, д.132

Тел.: 8(86352)55341

e-mail: anya-barbashova@yandex.ru

Подпись Ульянкиной А.А. заверяю
Ученый секретарь Совета вуза




Н.Н. Холодкова

Я, Ульянкина Анна Александровна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



А.А.Ульянкина