

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Невельской Алины Кирилловны «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

Тема диссертационной работы Невельской А.К., посвященная изучению влияния термической обработки на структурные и электрохимические характеристики платиносодержащих электрокатализаторов, безусловно, является актуальной. Низкотемпературные топливные элементы находят все более широкое применение в различных областях, и важной задачей является повышение их эффективности за счет улучшения характеристик, используемых в них электрокатализаторов. Одним из перспективных путей для этого является оптимизация условий термической обработки электрокатализаторов разного состава и структуры, описание которой и выступает лейтмотивом для данной работы.

Общая характеристика работы

Работа выполнена на кафедре электрохимии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет». Диссертация изложена на 119 листах, содержит 33 рисунка и 13 таблиц, состоит из введения, перечня условных обозначений и символов, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов проведённых исследований, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 138 наименований, приложений и благодарностей.

Во введении обоснована актуальность темы работы, чётко сформулированы цель и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы, степень достоверности представленных результатов. Приведены данные по апробации и публикации материалов диссертации.

В литературном обзоре, представленном **в первой главе**, описаны ключевые аспекты функционирования низкотемпературных топливных элементов и характеристики разных видов наноструктур платиновых электрокатализаторов, используемых в таких элементах. Был осуществлен детальный разбор способов оптимизации свойств электрокатализаторов, среди которых выделяется термическая обработка. Собраны и систематизированы данные о термической обработке разнообразных электрокатализаторов, включая те, что базируются на стандартных и допированных

азотом углеродных основах. На основе этого материала были сформулированы предложения о потенциальных методах улучшения работы электрокатализаторов через их термообработку, и определены параметры этой обработки.

Во второй главе описаны методики синтеза Pt/C и PtM (M = Cu, Ni, Co)/C электрокатализаторов и процедура их термической обработки. Представлены методы исследования их химического состава, структуры и морфологии. Описаны методики оценки электрокаталитической активности и стабильности полученных катализаторов.

В третьей главе изучено влияние термической обработки на морфологию и электрохимические характеристики Pt/C катализаторов. Показано, что обработка приводит к укрупнению наночастиц платины, изменению их распределения по поверхности носителя и в некоторых случаях к росту активности в реакции восстановления O₂.

В четвертой главе исследовано влияние термообработки на свойства биметаллических PtM/C катализаторов. Определены оптимальные условия обработки в зависимости от состава и структуры катализатора.

В пятой главе изучен эффект термообработки PtCu/C катализаторов на стандартном и допированном азотом углеродном носителе. Показано, что обработка приводит к росту активности катализаторов в реакции восстановления O₂ независимо от типа носителя.

Научная новизна

В диссертационной работе получен ряд новых научных результатов, позволивших установить закономерности влияния термической обработки на структуру и электрокаталитические свойства платиносодержащих катализаторов различного состава. Впервые показано, что термическая обработка при 350°C приводит к трансформации PtCu наночастиц с градиентной структурой в неупорядоченный твердый раствор. Выявлено формирование агломератов наночастиц платины в катализаторах с ее неравномерным распределением по поверхности носителя после обработки при T > 300°C. Обнаружено, что термическая обработка PtCu/C катализаторов на допированном азотом углеродном носителе приводит к улучшению их структурных характеристик и активности вне зависимости от типа структуры наночастиц.

Достоверность и обоснованность результатов работы

Научные положения и выводы диссертационной работы основаны на достаточно большом объеме экспериментального материала, полученного с использованием современных физико-химических методов исследования. Автором проведены систематические исследования влияния термической обработки в широком интервале

температур на структурные и электрохимические характеристики различных по составу платиносодержащих катализаторов. Полученные экспериментальные данные проанализированы и обобщены. На их основании сформулированы практические рекомендации по выбору оптимальных условий термической обработки электрокатализаторов. Положения, выносимые на защиту, теоретически и экспериментально обоснованы. Результаты работы прошли апробацию на многочисленных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых журналах.

Практическая значимость работы

Практическая ценность работы заключается в разработке рекомендаций по оптимальным температурным режимам термообработки платиносодержащих катализаторов различного состава, обеспечивающим максимальную электрокаталитическую активность и стабильность. Показана возможность существенного (в 6,4 раза) повышения активности в реакции электровосстановления кислорода PtCu/C катализатора на допированном азотом носителе после термообработки. Результаты работы могут быть использованы при создании нового поколения высокоэффективных электрокатализаторов для топливных элементов.

Выводы охватывают все выносимые на защиту положения и объективно отражают полученные научные результаты.

Основные вопросы, замечания и пожелания.

1. В работе недостаточно конкретно представлены данные о величине повышения электрокаталитической активности исследованных материалов после оптимизации условий термообработки. Желательно было бы привести эти данные для наиболее перспективных катализаторов в явном сравнении.
2. Автором установлено, что в процессе термической обработки т PtCu/C катализаторов происходит формирование интерметаллического соединения металлов. В то же время для PtCo/C материалов образования интерметаллических соединений в аналогичных условиях не происходит, хотя для этой системы известны интерметаллиды разного состава. В чем причины таких различий в поведении двух этих биметаллических систем (материалов)?
3. Установлено, что PtCu/C катализаторы, содержащие «градиентные» наночастицы, более активны в РВК, чем катализаторы, содержащие близкие по составу НЧ твердого раствора. Непонятно, почему после термической обработки, когда градиентная структура превращается структуру твердого раствора, активность катализатора еще более возрастает?

4. В явном виде не указано насколько стабильны во времени достигнутые после термообработки улучшения характеристик катализаторов. Было бы полезно привести данные об их долговременной стабильности.
5. В тексте автореферата встречаются стилистические и грамматические ошибки.

Отмеченные недостатки не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, которая является законченным научным исследованием, выполненным на хорошем научном уровне.

Заключение

Диссертационная работа Невельской Алины Кирилловны на тему «Термическая обработка как способ улучшения структурных и электрохимических характеристик платиносодержащих электрокатализаторов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача по оптимизации условий термической обработки платиносодержащих электрокатализаторов различного состава. Диссертация выполнена в рамках паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия в пп 4, 8, 10. По актуальности, новизне полученных результатов, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11, 13-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми последующими изменениями), а ее автор Невельская Алина Кирилловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия)
начальник управления аналитического
сопровождения проектов в сфере
научно-технологического развития
ФГБУ «Российский центр научной информации»

Антипов Анатолий Евгеньевич
23.10.2023

Телефон: +7(963) 694-19-63

Электронная почта: 89636941963antipov@gmail.com

Адрес места работы:

Федеральное Государственное бюджетное учреждение «Российский центр научной информации»

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 32А

Телефон: +7(499) 978-97-18

Подпись Антипова А.Е. заверяю

Начальник отдела кадров федерального государственного бюджетного учреждения «Российский центр научной информации» (РЦНИ)

Н.А.Метлицкая
23.10.2023

