

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Могучих Елизаветы Антоновны** на тему **"Методы повышения коррозионно-морфологической стабильности платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов"**, представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки)

В работе рассматриваются вопросы влияния состава и морфологии металлической и углеродной фазы платиносодержащих катализаторов на углеродных носителях, их активности в реакции восстановления кислорода и стабильности при стресс-тестированиях в различных режимах, имеющие важное значение для развития электрохимии материалов низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной в качестве электролита. Деградация катодного слоя и катодного катализатора в таких устройствах обуславливает острый интерес к вопросам повышения стабилизации этих материалов за счет введения дополнительных компонентов или химической модификации носителя. Таким образом, поставленная в работе цель и выбранная тематика являются **актуальными**.

В рамках поставленной цели Могучих Е.А. был получен ряд новых результатов, дающих вклад в развитие представлений об электрохимии катодных катализаторов в низкотемпературных топливных элементах с протонообменной мембраной. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести следующие:

1. Предложены способы получения платиномедных катализаторов со структурой, позволяющей увеличить стабильность катализатора в сравнении с коммерческими платина-углеродными катализаторами и платина-медными катализаторами, известными ранее.
2. Получены доказательства важной роли допирования азотом углеродного носителя определенной структуры в получении высокоактивных платиносодержащих катализаторов с повышенной в сравнении с классическими аналогами стабильностью.
3. Показано, что полученный при допировании азотом углеродного носителя эффект, связан с механизмом формирования катализатора на поверхности углеродного носителя и повышением стабильности последнего к окислению.
4. Предложены варианты стресс-тестирования, позволяющие получить дополнительную количественную информацию о степени деградации катализаторов.

Проделанные в работе эксперименты и сделанные по полученным результатам заключения развивают представления о влиянии структуры катализаторов на их электрохимические свойства, в частности, активность в реакции восстановления кислорода, и устойчивость, что является **теоретическим вкладом** данной работы в электрохимию материалов для низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной. Попытки автора создать оптимальные по структуре и составу, морфологии катализаторы, а также обосновать применимость тех или иных протоколов стресс-тестирования, на мой взгляд, подтверждают **практическую значимость** исследования.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа, согласованностью полученных результатов с известными из литературы. Работа прошла

неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня, довольно полно опубликована в реферируемых журналах.

По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 6 статей в реферируемых журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus, 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").

Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка и 17 таблиц, список цитируемой литературы насчитывает 182 библиографических наименования. Работы автора, выполненные в соавторстве, процитированы в тексте диссертации. Автореферат в достаточной степени отражает основное содержание работы.

Структура работы является классической, состоит из 5 основных глав. Во *введении* обосновываются актуальность и степень разработанности темы, цель и задачи работы, излагаются новые результаты и положения, выносимые на защиту. Отмечается плановый характер работы, поддержанной различными фондами. *Первая глава* представляет собой обзор современной литературы, основной упор в ней сделан на вопросы стабильности катализаторов, методы их оценки и пути повышения. *Вторая глава* включает описание методов, используемых в работе, материалов и способов их получения, и протоколов, используемых автором для стресс-тестирования. *Третья, четвертая и пятая главы* посвящены изложению и обсуждению полученных в работе результатов. В третьей главе основной упор сделан на характеристику морфологии и структуры платина-медных катализаторов на саже в сравнении с платина-углеродными катализаторами, в том числе, коммерческими. Автор пытается провести сопоставление структуры и свойств таких катализаторов, в частности, по электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП), активности в реакции электровосстановления кислорода (РВК), стабильности. В четвертой главе рассматривается влияние структуры и химического состава поверхности углеродного носителя на те же вопросы. В пятой главе автор использует коммерческие платина-углеродные катализаторы для сопоставления различных подходов/протоколов ускоренной деградации (так называемое стресс-тестирование), предлагая оригинальный собственный подход. В *заключении* суммированы основные результаты и сделаны выводы по работе.

В целом работа Могучих Е.А. изложена логично, обладает внутренним единством, **выдвинутые на защиту положения и сделанные заключения выглядят вполне обоснованными**. Работа, несомненно, выполнена на высоком научном уровне, но при ее прочтении возникает ряд **замечаний**:

1. Автор в качестве новизны и выдвинутого положения предлагает новый подход/методику оценки устойчивости катализаторов методом стресс-тестирования при многократном наложении на электрод прямоугольных импульсов потенциала. При этом сравнение в работе идет с другими протоколами тестирования, но нет сравнения с европейскими протоколами или протоколами американского департамента энергетики, которые используются для тестирования катализаторов в мире. Следовало бы хотя бы описать отличие или сходство рассматриваемых в работе протоколов тестирования от вышеупомянутых.
2. Автор подробно излагает методики приготовления каталитических чернил, их нанесения на вращающийся дисковый электрод, методики определения ЭХАП, оценки стабильности по электрохимическим процедурам ускоренной деградации. Тем не менее, выбор конкретных параметров, например, время ультразвуковой обработки, перемешивание,

продолжительность продувки аргоном, скорость развертки, отличие скоростей развертки для разных протоколов, выбор диапазонов потенциалов или времени стационарной поляризации никак не обоснованы, хотя самим же автором в работе в различных разделах упоминается, что изменение этих параметров приводит к различным результатам при формировании слоя катализатора на электроде, скорости и глубине деградации катализатора и т.п.

3. Вызывает удивление, что только в третьей главе помимо потенциала полуволны и токов РВК дано число электронов для различных исследуемых катализаторов (таблица 3.2) в остальных главах при исследовании активности катализаторов в РВК приводятся только потенциалы полуволн и токи (таблицы 4.9, 5.1, 5.2). При этом в таблице 3.2 ток в А/г платины обозначен как удельный, а в А/м² как массовый, а в остальных таблицах наоборот. В добавок, автор игнорирует факт, что число электронов для PtCu/C в таблице 3.2 получилось больше 4, что выше теоретически возможного. Возникает вопрос об ошибке определения.

4. При исследовании стабильности углеродных носителей, глава 4, на циклических вольтамперограммах после циклирования появляются волны псевдоемкости (рисунок 4.10), которые обычно соответствуют обратимым редокс-переходам кислородных групп на поверхности углерода. Эти волны плохо различимы для образцов С1-N и С2-N, но они есть, и хорошо различимы для С1, и, если бы автор увеличил скорость развертки, их, возможно, стало бы лучше видно. Однако автор утверждает, что «отсутствуют пики, которые бы соответствовали процессам превращения хинон/гидрохинонных групп ...». Не понятно, с чем в таком случае автор связывает увеличение емкостных токов для образца С2-N, где емкостные токи увеличиваются преимущественно в области данного обратимого редокс-перехода.

5. Не понятно, как из данных таблицы 4.9, где все катализаторы демонстрируют падение активности после стресс-тестирования, следует вывод «о наиболее высокой стабильности платинового и биметаллического катализаторов, полученных с использованием С1-N носителя». Почему такой же вывод не справедлив в отношении коммерческого катализатора JM20, остается загадкой.

6. Работа содержит довольно большое количество опечаток, пунктуационных ошибок, переставленных букв в словах, неоконченных фраз, рисунки на двух языках (см., например, рис. 2.11), очень мелкие рисунки с неразличимой информацией (см., например, рис. 3.3), то верхние, то нижние индексы в номере цикла ЭХАП, встречаются ошибки в именных формулах (Кутецкого-Левия вместо Коутецкого-Левича, см. подпись к рис. 5.5) и т.п. Но особое внимание автору следует уделить, конечно, своей терминологической небрежности. Автор повсеместно использует жаргонизмы в тексте работы, такие, как загрузка платины в катализаторе вместо массовое содержание платины, коррозионная стабильность вместо устойчивость к окислению, что может вводить неспециалистов в тематику работы в заблуждение. Следовало бы в диссертационной работе избегать использования жаргонизмов, даже если они повсеместно используются в научных публикациях для данных систем.

Несмотря на высказанные замечания, стоит признать, что они не влияют на общую положительную оценку данной работы и носят в основном рекомендательный характер.

В **заключение** отмечу, что диссертация Могучих Елизаветы Антоновны на тему "Методы повышения коррозионно-морфологической стабильности платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов" является

