

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке, инновациям
и цифровизации ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный
университет», доктор физико-
математических наук, доцент



Д.В. Костин

«30» октября 2023 года

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Могучих Елизаветы Антоновны на тему «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 исследования. Твердополимерные топливные элементы находят все более широкое применение в процессах преобразования энергии, являясь одной из важнейших составляющих альтернативной энергетики. Существенный научно-практический интерес к электрохимическим технологиям энергоконверсии обусловлен возможностью автономного получения электроэнергии, в том числе при сравнительно невысоких температурах, экологичностью и высокой производительностью.

Развитию технологий топливных элементов с протонообменной мембраной способствует решение проблемы деградации компонентов мембранно-электродного блока, прежде всего электрокатализаторов, способствующих протеканию токообразующих реакций с высокой скоростью. Наиболее эффективными материалами для изготовления электрокатализаторов являются наночастицы платины и ее сплавов, распределенные на поверхности частиц углеродного носителя, которые должны сочетать высокую стабильность и активность, чтобы обеспечить высокий уровень функциональных характеристик работы энергоконверсионного устройства.

Таким образом, создание высокостабильных Pt-содержащих электрокаталитических материалов на основе устойчивых углеродных носителей, в том числе с использованием биметаллических наночастиц с оптимальной структурой, является актуальной научной задачей электрохимии и предполагает разработку новых способов управления их коррозионно-электрохимической и морфологической стабильностью. Диссертационное исследование Могучих Е.А. направлено на решение этой задачи, поскольку целью работы является, согласно тексту диссертации, «поиск оптимальной микроструктуры платиносодержащих электрокатализаторов на основе различных углеродных носителей, в том числе допированных атомами азота, для повышения коррозионно-морфологической стабильности катодных электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов».

Исследования Могучих Е.А. были поддержаны грантами, т.е. прошли многократную оценку экспертным сообществом по различным программам, в том числе Фонда содействия инновациям (УМНИК №18212ГУ/2022) Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-33-90135), Минобрнауки (соглашение №13.3005.2017/ПЧ; соглашение № БАЗ0110/20-1-04ФХ) и Российского научного фонда (грант № РНФ 20-79-10211, грант № РНФ 213.01-03/2016-7).

Общая характеристика работы. Представленная диссертационная работа, изложенная на 142 страницах, состоит из введения, списка использованных обозначений и символов, 5 глав, заключения, списка литературных источников из 182 наименований, содержит 54 рисунка, 17 таблиц. Автором выполнен обстоятельный обзор литературных публикаций по теме диссертации, в котором обоснована актуальность темы исследований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Могучих Елизаветы Антоновны представляет собой логично выстроенное, завершённое научное исследование, посвящённое получению Pt/C электрокатализаторов на основе разных углеродных носителей (в том числе допированных атомами азота) и биметаллических PtCu наночастиц, а также установлению взаимосвязи между составом, структурой и электрохимическим поведением полученных электрокатализаторов в токообразующих реакциях твердополимерного топливного элемента.

Оценка новизны полученных результатов. Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые научные результаты, наиболее значимые из которых следующие.

Синтезированы новые высокостабильные PtCu/C электрокатализаторы с различной структурой биметаллических наночастиц. Показано, что совместное использование двух факторов - легирования Pt/C катализатора медью и допирования углеродного носителя атомами азота - способствует получению устойчивого к деградации электрокатализатора с высокими значениями функциональных характеристик.

Предложен и протестирован подход для оценки стабильности электрокатализаторов в условиях многократного наложения на электрод прямоугольных импульсов потенциала: расчет количества электричества, затраченного на протекание электрохимических процессов за время стресс-тестирования, позволяет получить дополнительную информацию об эффективности каталитических систем и кинетике их деградации.

Показано, что оценка степени деградации электрокатализаторов в условиях стресс-тестирования должна быть комплексной и включать как изучение электрохимического поведения материалов, так и оценку изменения их структурно-морфологических характеристик, поскольку снижение устойчивости электрокатализаторов связано не только с уменьшением их электрохимически активной поверхности, но и со снижением доли наиболее активных в реакции восстановления кислорода граней платины.

Достоверность полученных результатов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса современных физико-химических методов исследования синтезированных электрокатализаторов и процессов их получения. Электрохимическое поведение исследуемых материалов охарактеризовано методами циклической и импульсной вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на вращающемся дисковом электроде. Состав, структуру и морфологию исследовали с применением физических методов, включая гравиметрический, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый анализ, просвечивающую электронную микроскопию, метод Брунауэра-Эммета-Теллера, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. Достоверность проведенных исследований подтверждается соответствием результатов, полученных в работе, опубликованным в ведущих научных изданиях 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.

Результаты диссертации изложены в 15 печатных работах. Основные результаты изложены в 6 работах, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science и рекомендуемых ВАК РФ, и неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Практическая значимость диссертации и рекомендации по ее использованию. Практическая значимость результатов диссертационного исследования подтверждается получением в работе новых платиносодержащих электрокатализаторов, превосходящих коммерческие аналоги по стабильности и активности. Проведено сравнение и дана оценка применимости различных лабораторных протоколов стресс-тестирования для оценки стабильности Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов. При получении высокостабильных электрокаталитических материалов могут быть использованы предложенные и апробированные автором подходы, основанные на оптимизации структуры биметаллических наночастиц и использовании углеродных носителей, допированных азотом.

Общие замечания и вопросы по диссертационной работе:

Принципиальных замечаний нет. При чтении диссертации и автореферата возникают некоторые вопросы:

1. Под «стабильностью» автор понимает «способность катализатора сохранять площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и масс-активность в РВК» (стр. 8 диссертации). Насколько обоснованно использование в одном понятии геометрического и кинетического факторов? Коррелируют ли они между собой при формировании стабильности электрокатализатора? Что автор подразумевает под «коррозионно-морфологической стабильностью»?

2. Почему «изменение вида потенциодинамической поляризационной кривой после стресс-тестирования в *диффузионной* области образца Pt(Cu)/C может быть связано с изменением *морфологии* слоя катализатора (углеродного носителя) в процессе теста на стабильность» (стр. 68-69 диссертации)? Каким образом «проблемы *массопереноса* реагента могут обуславливать также и низкую *активность* в РВК катализатора Pt/C1» (стр. 92)?

3. Какую роль играет селективное растворение меди из биметаллических электрокатализаторов в ходе циклирования при стресс-тестировании исследуемых материалов? Насколько наблюдаемые при этом явления деградации соотносятся с реализуемыми в процессе

функционирования низкотемпературного элемента? Как развитие поверхности наночастиц, сопровождающее селективное растворение меди, влияет на стабильность и активность электрокатализатора? Учитывалось такое развитие поверхности при оценке площади электрохимически активной поверхности и, соответственно, «стабильности» электрокатализатора?

4. Целью работы являлся «поиск *оптимальной* микроструктуры платиносодержащих электрокатализаторов...». Каким образом проводилась оптимизация, какие критерии были положены в основу процедуры оптимизации, что принималось за оптимум?

5. Согласно первому выводу, «...катализатор, содержащий наночастицы с «луковичной» структурой, сохраняет большее количество легирующего компонента, чем биметаллический катализатор на основе НЧ сплава (твердого раствора)». Каким образом подтверждена структура наночастиц, например, образование твердого раствора?

6. Учитывая тему диссертационного исследования, автору следовало более четко сформулировать задачи и соответствующие результаты/выводы, отражающие такой аспект работы, как *методы* повышения коррозионно-морфологической стабильности электрокатализаторов.

7. Стр. 10 диссертации: «Причиной повышения функциональных характеристик послужило прочное закрепление НЧ на поверхности УН, обусловленное изменением электронного строения носителя в результате его допирования атомами азота». На чем основан вывод о том, что допирование углерода азотом усиливает адгезию наночастиц платины к носителю? Какие данные подтверждают увеличение сил связывания?

8. Диссертация и автореферат не лишены опечаток. Имеются неудачные выражения и словосочетания, например, «электрокатализаторы с улучшенными электрохимическими характеристиками», «приводит к улучшению электрохимического поведения».

Отмеченные недостатки не снижают общей высокой теоретической и практической значимости выполненных Могучих Е.А. исследований, а вопросы и замечания могут быть использованы при развитии данного направления исследований.

Заключение

В целом диссертация Могучих Елизаветы Антоновны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для электрокатализа, электрохимического материаловедения и в более общем плане для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы. По актуальности

изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов работа Могучих Елизаветы Антоновны 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) и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пп. 4, 8, 10, а ее автор Могучих Елизавета Антоновна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (протокол № 12 от 30.10.2023).

Отзыв составил:

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

 Козадеров Олег Александрович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Сайт организации: <https://www.vsu.ru>

Электронная почта: ok@chem.vsu.ru

Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1

Телефон: +7 (473) 220-85-46

Подпись Козадерова О.А. заверяю

Ученый секретарь

Ученого совета ФГБОУ ВО «ВГУ»



Лопаева Мария Артуровна