

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Федерального
исследовательского центра проблем
химической физики и медицинской
химии Российской академии наук
доктор химических наук



Э.Р. Бадамшина

«22» сентября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра проблем химической физики и медицинской
химии Российской академии наук на диссертационную работу

Невельской Алины Кирилловны

на тему "**Термическая обработка как способ улучшения структурных и электрохимических характеристик платиносодержащих электрокатализаторов**", представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки)

Актуальность темы. Работа посвящена разработке и апробации катодных электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов на основе платины. Выбранная тема исследования является весьма актуальной с точки зрения создания каталитических материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками и высокой стабильностью при работе. Значительное количество современных работ, посвященных разработке новых электрокатализаторов на основе платины рассматривают различные би- и триметаллические системы, использование композитных носителей и т.п. Одним из важных вопросов, поднимаемых в таких работах, является стабильность катализаторов, зависящая, в частности, от условий синтеза. Однако до сих пор комплексных исследований влияния условий синтеза или подготовки катализаторов на их электрохимические свойства и активность не предпринималось. В связи с этим цель, поставленная в работе Невельской А.К. – разработка научных основ модификации структуры и улучшения платиносодержащих Pt/C и PtM (M = Cu, Co, Ni)/C электрокатализаторов для катодов низкотемпературных топливных элементов

путем их термической обработки, - представляется обоснованной и актуальной.

В работе Невельской А.К. получен ряд **новых научных результатов**, имеющих теоретическую и практическую ценность:

1. Получены комплексные представления о влиянии термической обработки на структуру, состав и электрохимические свойства платиносодержащих Pt/C и PtM (M = Cu, Co, Ni)/C электрокатализаторов для катодов низкотемпературных топливных элементов.
2. Предложены составы и условия синтеза и последующей термической обработки таких катализаторов, позволяющие достичь высокой активности и стабильности при осуществлении реакции восстановления кислорода и 15% увеличение мощности при их использовании в топливном элементе
3. Получены сравнительные данные электрохимической активности выбранных катализаторов на углеродных подложках разного состава (допированных и недопированных азотом), что позволило получить материалы с повышенной активностью в сравнении с коммерческими аналогами.

Полученные результаты развивают **теоретические** представления о влиянии структуры, состава и условий синтеза и обработки на электрохимическую активность и стабильность электрохимического отклика электрокатализаторов для катодов низкотемпературных топливных элементов. **Практическая ценность** результатов работы заключается в предложенных методах синтеза и последующей термической обработки, апробированных составах высокоактивных и стабильных электрокатализаторов на основе платины для низкотемпературных топливных элементов.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в научных учреждениях и коммерческих компаниях, занимающихся разработкой и созданием материалов электрокатализаторов для химических источников тока и водородной энергетики: ИФХЭ РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ЮРГПУ, ТПУ, МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ООО «Инэнерджи», ФГУП "ЦНИИ СЭТ", ООО «Прометей РД», ООО Центр водородных технологий, ООО «ЭРИС» и другие.

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 15 печатных работ, из них 4 статьи в реферируемых журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus (приравнены к классификатору K1) и рекомендуемых ВАК РФ для публикации результатов диссертаций по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Работа написана аккуратно, достаточно хорошо структурирована, изложена на 119 страницах, содержит аккуратно оформленные иллюстрации, рисунки и таблицы и включает 138 библиографических наименований в списке цитируемых работ.

Во *введении* к диссертации обоснована практическая и научная актуальность исследуемой темы и показана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, выделены новые научные результаты, полученные в работе, их теоретическая и практическая значимость, достоверность, личный вклад автора и суммированы основные положения работы, выдвигаемые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором большое внимание автор уделяет типам платиносодержащих катализаторов, методам их обработки и изменению структуры и свойств после такой обработки. Приводятся сравнительные данные разных работ по влиянию типа обработки на электрохимические свойства катализаторов. Кратко рассматривается вопрос о роли допированного углеродного носителя.

Вторая глава содержит описание материалов, используемых в работе, методов их синтеза и постобработки, аттестации их структуры, состава и морфологии, и электрохимических характеристик.

В *третьей* главе рассматривается роль термической обработки в изменении морфологии и электрохимических свойств классических платина-углеродных катализаторов. Автор приходит к выводу, что термическая обработка таких материалов приводит в основном к укрупнению среднего размера частиц платины и снижению величины электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП). При этом, закономерно, что этот эффект в большей степени проявляется для образцов с высоким содержанием платины.

Четвертая глава посвящена оценке влияния термической обработки на морфологию, структуру, состав и электрохимические свойства катализаторов с платина-металлическими частицами на саже. В качестве металлов автор рассматривает никель, медь и кобальт. При этом показывается разница во влиянии термообработки на катализаторы в зависимости от природы второго металла: для платина-кобальтовых образцов, несмотря на снижение ЭХАП, активность и стабильность образцов после термообработки возрастает, тогда как для платина-никелевых образцов термообработка не сказывается на величине активности. В качестве объяснения этому эффекту автор

предполагает несовершенство подобранных условий обработки катализаторов. Однако, следовало бы сравнить и каталитические свойства легирующих металлов в реакции восстановления кислорода (РВК) и обсудить возможные изменения в поверхностной энергии Гиббса. Наиболее подробно в главе 4 обсуждается изменение свойств катализаторов с медью, поскольку для них роль термообработки сказалась наиболее существенно. Отмечается, что активность таких катализаторов вне зависимости от состава снижается в РВК после термообработки. В то же время удельная активность на ед. площади поверхности увеличивается. Стресс-тестирование таких материалов показало их более высокую стабильность в сравнении с необработанными термически катализаторами.

В *пятой главе* автор дополнительно рассматривает для платина-медных катализаторов влияние состава углеродного носителя, а именно, роль допирования углеродного носителя азотом. Автором показано, что свойства углеродного носителя заметно изменяют электрохимические свойства катализаторов как в РВК, так и при электродесорбции СО, а термическая обработка приводит к изменению электрохимических откликов и повышению остаточной (после стресс-тестирования) активности катализаторов на допированном углеродом носителе. Помимо тестов в трехэлектродной ячейке, автор проводит сравнение полученных и термообработанных материалов с коммерческими в ячейке водородно-воздушного топливного элемента.

В *заключении* суммированы основные результаты и сделаны выводы по работе.

Стоит отметить, что работа Невельской А.К. обладает внутренним единством, логикой, отличается тщательной обработкой и глубоким анализом полученных разными методами результатов, содержит обоснованные заключение и положения, выполнена на высоком научном уровне. Автореферат полностью отражает основные результаты диссертации. Тем не менее, по работе есть ряд **замечаний**:

1. Во введении к диссертации сложилось некоторое противоречие между данными, которые получены в работах Алексеенко А.А. в отношении более активных катализаторов с градиентной структурой распределения металла в наночастицах (раздел степень разработанности темы) и результатами, полученными в работе автора (разделы новизна результатов и практическая значимость), когда термическая обработка приводит к изменению градиентной структуры катализатора на структуру твердого раствора и активность за счет этого повышается в 6.4 раза. Анализ работ Алексеенко А.А. и диссертации автора показывает, что, вероятно речь идет о совершенно разных образцах катализаторов, но автору бы следовало не поскушаться на пояснение в этом случае.

2. В обзоре литературы очень скупо обсуждается вопрос о влиянии различных способов постобработки катализаторов на их электрохимические свойства. Помимо сведения известных данных из разных источников, хотелось бы видеть и некоторое расширенное обсуждение.

3. В работе нигде не приведены характеристики использованных коммерческих углеродных носителей.

4. В работе представлено довольно много циклических вольтамперограмм, демонстрирующих изменение свойств образцов в ходе различных воздействий (термообработка, стресс-тестирование и т.п.). Кажется, что такое сравнение было бы более наглядным, если строить разностные ЦВА (разность или относительная разность токов или зарядов) до и после обработки/воздействия, тогда можно было бы сравнивать разные образцы между собой, используя меньшее количество графиков.

5. Работа не лишена некоторого количества терминологических неточностей и избыточных англицизмов. Например, не расшифровывается термин «коррозионная стабильность», под которым явно понимается что-то специфическое, поскольку коррозионные процессы автор не изучает; используется термин двуслойный вместо двойнослойный для описания емкостных токов двойного электрического слоя; используется quaternary для названия четвертичного (кватернизованного) азота и др.

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

Заключение. Диссертация Невельской Алины Кирилловны на тему "Термическая обработка как способ улучшения структурных и электрохимических характеристик платиносодержащих электрокатализаторов" является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача по установлению влияния термической обработки синтезированных платиносодержащих катализаторов на состав, структуру, морфологию и электрохимические свойства, в том числе, активность в реакции восстановления кислорода, что имеет важное значение для практического применения таких материалов в качестве катодных катализаторов низкотемпературных топливных элементов. Работа полностью соответствует критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. со всеми последующими изменениями, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пп. 4, 10, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании секции №6 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН (протокол № 7 от 22.09.2023 г.)

Составитель:

Главный научный сотрудник лаборатории электродных процессов в жидкостных системах отдела функциональных материалов для химических источников энергии ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия)



Золотухина Екатерина Викторовна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Адрес: 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

www.icp.ac.ru

тел. (49652)21681

E-mail: zolek@icp.ac.ru