

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу

Папержа Кирилла Олеговича

«Повышение электрохимических характеристик платиноуглеродных катализаторов для катода водородо-воздушного топливного элемента путем управления их микроструктурой»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

### **Актуальность темы диссертации**

Диссертационная работа Папержа К.О. посвящена вопросам разработки методов синтеза платиносодержащих высокодисперсных углеродных электрокатализаторов (Pt/C) для низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной и выявлению связи их электрохимического поведения с микроструктурой. Задача повышения как активности Pt/C материалов в реакции электровосстановления кислорода, так и их стабильности в процессе функционирования не теряет своей актуальности. Размер и форма наночастиц платины, характер их размерного и пространственного распределений, прочность адгезии к носителю оказывают влияние на функциональные характеристики катализаторов и в свою очередь зависят от метода получения Pt/C материала. Поэтому разработка методов получения катализаторов с контролируемой микроструктурой и изучение влияния исходных структурно-морфологических характеристик на их электрохимическое поведение безусловно являются актуальными направлениями повышения эффективности топливных элементов.

Актуальность темы диссертационного исследования подтверждается грантовой поддержкой от Фонда содействия инновациям («УМНИК»)

№ 15325ГУ/2020), Российского научного фонда (грант № 23-79-00058 и 21-79-00258), Министерства науки и высшего образования РФ № 0852-2020-0019 и FENW-2023-0016, Программы стратегического академического лидерства ЮФУ (№ 122022200332-1).

### **Оценка новизны полученных результатов**

Соискателем в ходе выполнения диссертационного исследования получены новые результаты, имеющие теоретическую и практическую значимость. К наиболее важным можно отнести:

- разработан способ получения Pt/C катализаторов, включающий стадию облучения углеродного носителя ультрафиолетом в реакционной среде непосредственно в процессе жидкофазного синтеза, которая позволяет уменьшить размерную дисперсию и повысить равномерность пространственного распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя, что приводит к увеличению площади электрохимически активной поверхности и активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода;

- показано, как условия стресс-тестирования влияют на скорость деградации и характер изменений структуры и морфологии Pt/C электрокатализаторов;

- установлено, что одновременное уменьшение размерной дисперсии и повышение равномерности распределения наночастиц по поверхности носителя позволяют увеличить стабильность Pt/C катализаторов;

- предложен метод оценки равномерности распределения наночастиц металлов по поверхности носителя, базирующийся на учете числа пересечений изображений наночастиц на фотографиях просвечивающей электронной микроскопии.

Полученные автором результаты формируют новые знания в области синтеза наноструктурных электрохимически активных материалов, имеют

теоретическую значимость и вносят вклад в развитие понимания взаимосвязи условий синтеза, структуры и электрохимической активностью.

Результаты работы могут быть использованы для разработки новых активных и устойчивых к деградации платиносодержащих электрокатализаторов, для их применения в низкотемпературных топливных элементах с протонообменной мембраной.

### **Практическая значимость результатов**

Автором разработаны новые подходы к синтезу высокоактивных платиносодержащих высокодисперсных углеродных электрокатализаторов, демонстрирующих более высокую активность в реакции восстановления кислорода по сравнению с коммерческим аналогом и сопоставимую с ним стабильность как в условиях испытания в трехэлектродной электрохимической ячейке, так и в составе мембранно-электродного блока в условиях работы низкотемпературного водород-воздушного топливного элемента. Предложены способы повышения и прогнозирования устойчивости катализаторов к деградации. Способ получения Pt/C материалов с использованием ультрафиолетового излучения, разработанный автором, защищен патентом РФ (патент на изобретение № RU2775979C1).

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

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов обеспечивается применением комплекса современных физических и физико-химических, включая электрохимические, методов анализа. Полученные результаты не противоречат друг другу и согласуются с известными из литературы. В работе описаны погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров.

По материалам диссертации опубликовано 24 печатных работы, из них 6 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (список ВАК). Работа прошла апробацию в докладах на всероссийских и международных научных конференциях.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

### **Содержание диссертации**

Диссертационная работа Папержа К.О. изложена на 148 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературных источников, включающего 177 наименований. Она содержит 46 рисунков и 15 таблиц. Работы автора, выполненные в соавторстве, процитированы в тексте диссертации.

Работа имеет классическую структуру и оформлена согласно требованиям, предъявляемым к диссертационным работам. В первой главе обоснована актуальность проблемы и приведен обзор современной литературы, посвященной разработке высокоэффективных и стабильных платиноуглеродных катализаторов реакции электровосстановления кислорода. Во второй главе описаны методы получения и исследования катализаторов. В третьей главе представлен разработанный автором метод оценки равномерности пространственного распределения наночастиц платины по поверхности углеродного носителя и выявлены основные структурно-морфологические характеристики, обеспечивающие высокую активность Pt/C материалов, содержащих от 20 до 40 % платины. В четвертой главе описан последовательный процесс оптимизации способов синтеза (разработки метода получения) Pt/C катализаторов, описаны их структурные и электрохимические характеристики, подтверждено преимущество по

сравнению с коммерческим Pt/C аналогом. В пятой главе описано влияние исходной микроструктуры Pt/C катализаторов на их стабильность в различных условиях стресс-тестирования. Представлены характеристики Pt/C электрокатализатора, позволившего получить большие мощностные характеристики в единичном топливном элементе до и после стресс-тестирования по сравнению с коммерческим катализатором HiSPEC 4000.

### **Общие замечания по диссертационной работе**

Работа Папержа К.О. изложена логично, обладает внутренним единством, выдвинутые на защиту положения и сделанные заключения обоснованы. Работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Тем не менее, имеются некоторые незначительные замечания к автореферату и комментарии к работе в целом:

1. В своей работе автор исследовал влияние УФ-облучение в процессе синтеза на основные структурные параметры электрокатализаторов, в частности, на размер и количество наночастиц и их распределение на поверхности углеродного материала. В каком диапазоне волн использовалось УФ-излучение? Проводилась ли работа по исследованию влияния длин волн УФ-излучения на структурные параметры электрокатализаторов? Если проводилось, то какая длина волны или диапазон волн УФ-облучения применяли как оптимальное?

2. Почему автор в качестве сравнения использовал труднодоступный и менее активный коммерческий катализатор производства компании Johnson Matthey и не проводил сравнение с более доступным и более активным катализатором производства компании Tanaka Kikinzoку?

3. Представленные результаты в данной работе показывают, что использование УФ-излучения в синтезе электрокатализатора позволяет регулировать размер частиц платины за счет более равномерного их распределения на поверхности углеродного материала, т.е. концентрация

частиц с размером менее 2,5 нм возрастает. Однако, такие частицы менее стабильны и более активно агломерируют в результате тепловой миграции атомов платины в условиях работы водород-воздушных низкотемпературных топливных элементов, и это приводит к снижению рабочего ресурса. Какой размер частиц платины исследуемых электрокатализаторов является оптимальным с точки зрения скорости агломерации частиц платины на поверхности углеродного материал?

4. В водород-воздушных низкотемпературных топливных элементах в основном применяются электрокатализаторы с содержанием платины 40 % мас. и более. Возможно ли получение электрокатализаторов с содержанием платины более 40 % мас., высокой активностью и низкой скоростью деградации при использовании разработанных методов синтеза и применении углеродных носителей с более развитой поверхностью по сравнению с поверхностью сажи Vulcan XC72?

5. В тексте имеется незначительное количество опечаток.

Приведенные замечания и комментарии не влияют на значимость полученных результатов и содержание сделанных выводов, и не сказываются на общей положительной оценке диссертационной работы Папержа К.О.

### **Заключение**

Диссертационная работа Папержа Кирилла Олеговича «Повышение электрохимических характеристик платиноуглеродных катализаторов для катода водородо-воздушного топливного элемента путем управления их микроструктурой» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей

существенное значение для разработки электрокатализаторов для твердополимерных топливных элементов.

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 в пп. 4 и 10, а ее автор Паперж Кирилл Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент, доктор химических наук

(02.00.04 – физическая химия)

генеральный директор ООО «Центр водородной энергетики»



Добровольский Юрий Анатольевич

9 июня 2025 года

Я, Добровольский Юрий Анатольевич, даю свое согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Генеральный директор



Ю.А. Добровольский

Общество с ограниченной ответственностью «Центр водородной энергетики»  
142432, Московская область, г.о. Черноголовка, г. Черноголовка, пр-кт Академика  
Семенова д. 3, помещение 3

Тел.: + 7(495) 129 12 00

Эл. почта: info@h2ru.pro