

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

1. Актуальность темы исследования

Наиболее эффективным катализатором для процессов, протекающих в топливных элементах с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) являются наноразмерные частицы платины закреплённые на поверхности углеродного носителя (Pt/C), и многочисленные попытки замены платины на неблагородные металлы к успеху так и не привели. В этой связи внимание исследователей направлено на повышение эффективности использования платины. Одним из направлений повышения эффективности использования платины в катализаторах является уменьшение размеров наночастиц платины с целью увеличения электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) катализатора, а также обеспечение равномерности распределения наночастиц платины по поверхности углеродного носителя, что обеспечивает устойчивость такого катализатора к деградации в процессе функционирования ПОМТЭ. Достижение баланса между размером наночастиц и равномерностью их распределения возможно достичь в условиях жидкофазного синтеза Pt/C катализаторов, в виду относительно большого ряда параметров синтеза, которые можно варьировать: тип восстанавливающего агента, температура и скорость нагрева реакционной среды, предобработка углеродного носителя и постобработка уже готового катализатора.

В диссертационной работе Папержа К.О. установлены закономерности формирования наночастиц Pt в условиях жидкофазного синтеза в зависимости от типа восстанавливающего агента, температуры реакционной среды, наличия УФ-облучения реакционной среды, а также равномерности как размерных характеристик наночастиц Pt, так и их распределения по поверхности углеродного носителя на электрокаталитические свойства и стабильность катализатора в процессах стресс-тестирования. В этой связи, диссертационное исследование Папержа Кирилла Олеговича, направленное на разработку стратегий управления структурно-морфологическими и, как следствие, функциональными характеристиками Pt/C катализаторов для

ПОМТЭ является несомненно актуальным и представляет интерес, как с академической, так и с практической точек зрения.

Актуальность работы также подтверждается тем, что исследование выполнялось в рамках грантовой поддержки Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 0852-2020-0019, FENW-2023-0016, при поддержке Российского научного фонда (Соглашения №№ 23-79-00058, 21-79-00258), Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета (№ 122022200332-1) и программы «Умник» Фонда содействия инновациям (№ 15325ГУ/2020)

2. Научная новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций:

- впервые показано, что ультрафиолетовое облучение углеродного носителя в процессе жидкофазного синтеза позволяет получать Pt/C катализаторы с узким распределением наночастиц Pt по размерам и равномерным распределением по поверхности углеродного носителя, что обусловлено активацией или формированием новых центров на поверхности углеродного носителя, необходимых для сорбции соединений-предшественников платины и нуклеации частиц;
- установлено, что повышение равномерности распределения наночастиц Pt, а также узкое распределение наночастиц по размерам повышает стабильность Pt/C катализатора, выражаемую в изменении значений электрохимически активной площади поверхности катализатора и его электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода, что обусловлено замедлением агломерации платины, вследствие ее растворения и переосаждения;
- предложен способ оценки пространственной равномерности распределения наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя основанный на учете числа пересечений изображений наночастиц на микрофотографиях катализатора, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, позволяющий прогнозировать стабильность Pt/C катализаторов в катодных процессах.

3. Практическая значимость результатов

Автором разработаны подходы к увеличению электрокаталитической активности Pt/C в реакции электровосстановления кислорода и стабильности в процессе стресс-тестирования, заключающиеся в оптимизации жидкофазного Pt/C синтеза катализатора за счет применения УФ-облучения реакционной смеси при одновременном выборе в качестве

восстанавливающего агента формальдегида. Автором показана возможность масштабирования такого метода синтеза катализаторов: получен 1 грамм катализатора за один производственный цикл с функциональными характеристиками близкими к характеристикам лабораторного образца катализатора, полученного в аналогичных условиях и сопоставимыми с характеристиками коммерческого аналога, как в модельных условиях (трехэлектродная ячейка), так и в составе мембранно-электродного блока ПОМТЭ. Способ получения катализатора запатентован (Патент на изобретение RU 2775979 C1 от 12 июля 2022 года).

4. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Выявленные Автором в диссертационном исследовании взаимосвязи между условиями жидкофазного синтеза, в частности: типа восстанавливающего агента, температуры реакционной среды, наличия УФ-облучения реакционной среды и структурно-морфологическими особенностями и функциональными характеристиками Pt/C катализаторов представляют несомненный интерес для специалистов в области получения и исследования каталитически активных материалов для устройств получения водорода (электролизеры) и преобразования его в электроэнергию (топливные элементы). Предложенный в диссертации способ оценки пространственной равномерности распределения наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя может быть адаптирован и для других систем «наночастица-носитель». Представленные в диссертационной работе результаты могут быть использованы в учебном процессе подготовки бакалавров, магистров и аспирантов в вузах химического и химико-технологического профилей.

4. Достоверность и обоснованность результатов исследования

Достоверность и обоснованность результатов исследований обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса электрохимических методов исследования кинетики химических процессов (циклическая вольтамперометрия, метод вращающегося дискового электрода) и современных физических методов исследования морфологии и состава каталитических материалов (просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота (метод БЭТ), рентгенофазовый анализ).

Проведённые исследования отличаются новизной, а их достоверность подтверждается соответствием результатов, опубликованных в научной литературе и корректно принятыми допущениями. 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.

Основные научные результаты диссертации достаточно полно изложены в 6 публикациях в изданиях, рекомендованных Минобрнауки России и 1 патенте РФ на изобретение и неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях. Всего по теме диссертации опубликовано 24 печатных работы.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

5. Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Папержа К.О. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание Автора на ряд представленных ниже вопросов и замечаний:

1. В качестве одного из пунктов научной новизны диссертационного исследования был заявлен оригинальный способ оценки равномерности пространственного распределения наночастиц платины по поверхности углеродного носителя, путем анализа микрофотографий катализаторов. Автор предлагает использовать упрощенную геометрическую модель для описания распределения наночастиц платины по поверхности носителя, вводит параметры «R» и «λ», а также понятие «число наночастиц в пересечении». Учитывая тот факт, что стабильность катализатора в процессе стресс-тестирования определяется пространственной равномерностью (упорядоченностью) распределения наночастиц, оценку степени деградации катализаторов следовало бы осуществлять не только как соотношение значений электрохимически активных площадей поверхности катализатора и масс-активностей до и после стресс-тестирования (Таблица 3.3), но и как зависимости изменения значений ЭХАП и масс-активности после стресс-тестирования от параметров «R» или «λ» или числа индивидуальных наночастиц, определенного в результате анализа ПЭМ-изображений катализатора. Это позволило бы наглядно продемонстрировать возможность применения такого комплексного подхода к охарактеризованию Pt/C катализаторов с точки зрения стабильности их каталитической активности в процессе функционирования, а также подтвердить утверждение «Теоретической значимости» (страница 13): «Разработаны способы оценки равномерности распределения наночастиц и прогнозирования стабильности катализаторов» именно в части прогнозирования стабильности.
2. На странице 70 диссертации Автор указывает: «...общая площадь поверхности НЧ в результате реорганизации структуры меняется не очень

сильно...». Не ясно, что Автор здесь понимает под реорганизацией структуры. Изменяются ли кристаллографические свойства наночастиц Pt в процессе стресс-тестирования, что несомненно бы оказало влияние и на кинетику процесса электровосстановления кислорода?

3. Цель работы заявлена как: «выявление связи между методом синтеза наночастиц платины и Pt/C катализаторов...». Однако, фактически Автор рассматривает один метод синтеза – жидкофазный, варьируя его некоторые параметры.
4. В тексте диссертации встречаются неудачные выражения и некорректные обозначения, например:
 - страница 52: «Значения ЭХАП определяли методом адсорбции/десорбции водорода...». Корректно было бы указать: «Значения ЭХАП определяли по заряду, пошедшему на адсорбцию и десорбцию водорода...»;
 - страница 67: на рисунке 3.5б и в подписи к рисунку 3.5 параметр «J» является не силой тока, а плотностью тока.
 - также на рисунках 3.6, 3.8, 4.3, 4.7, 4.11а и других ось ординат должна была быть обозначена как «J» (плотность тока), а не «I» (сила тока);

Считаю, что отмеченные вопросы и замечания не затрагивают существа теоретических и практических результатов работы, не снижают ее ценности как серьезного научного исследования.

6. Заключение

Диссертация Папержа Кирилла Олеговича «Повышение электрохимических характеристик платиноуглеродных катализаторов для катода водородо-воздушного топливного элемента путем управления их микроструктурой» соответствует паспорту специальности **1.4.6.**

Электрохимия:

п.3. Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Адсорбционные явления. Электрохимия двумерных систем. Квантохимическое и молекулярно-статистическое моделирование;

п.4. Динамика процессов на межфазных границах (кинетика элементарных стадий электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электродкатализ. Электрохимические процессы на пористых электродах, макрокинетика электродных процессов. Трехмерные проточные электроды;

п.10. Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран. Теория, исследование и моделирование химических источников тока (первичных элементов, аккумуляторов, топливных элементов,

суперконденсаторов, проточных редокс-батареи). Устройства для преобразования и временного запаса электрической энергии.

Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что диссертация Папержа Кирилла Олеговича «Повышение электрохимических характеристик платиноуглеродных катализаторов для катода водородо-воздушного топливного элемента путем управления их микроструктурой» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей значение для развития электрохимии, в том числе при разработке электрокатализаторов топливных элементов. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Диссертация 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, а ее автор Паперж Кирилл Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент, доктор технических наук
(2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии),
профессор кафедры «Химические технологии»
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Куриганова Александра Борисовна

2 июня 2025 года

Я, Куриганова Александра Борисовна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

А.Б. Куриганова

Подпись Куригановой А.Б. заверяю
Ученый секретарь Совета вуза



Н.Н. Холодкова

Контактная информация:

Адрес: 346428 Новочеркасск, ул. Просвещения, д.132

Тел.: 8(86352)55341, e-mail: kuriganova_@mail.ru