

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.
Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08; E-mail: dir@phyche.ac.ru; http://www.phyche.ac.ru
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
член-корреспондент РАН
доктор химических наук, профессор

А.К. Буряк

2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Папержа Кирилла Олеговича «Повышение электрохимических характеристик платиноуглеродных катализаторов для катода водородо-воздушного топливного элемента путём управления их микроструктурой», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность и основное направление исследований. Водородо-воздушные топливные элементы представляют наиболее важные и распространенный тип топливных элементов, предназначенных как для стационарных энергоустановок, так и для электротранспорта. Общеизвестно, что основные фундаментальные проблемы, определяющие характеристики таких устройств, связаны с работой кислородного (воздушного) электрода. Диссертационная работа К.О. Папержа посвящена исследованиям и разработке электрокатализаторов кислородного электрода, работоспособных в кислых электролитах, основанных на использовании платины, как лучшего электрокатализатора. С учётом дороговизны платины её используют в виде микроосадков на инертных (как правило, углеродных) носителях. Снижение расхода платины приводит к снижению устойчивости электрокатализаторов к деградации, что сильно осложняет оптимизацию таких электрокатализаторов. Основная цель диссертационной работы К.О. Папержа состоит в выяснении корреляции между методикой синтеза катализаторов на основе наночастиц платины на

углеродном носителе, с одной стороны, и их микроструктурой и электрохимическими характеристиками, а также устойчивостью к деградации в процессе восстановления кислорода, с другой стороны. В этой связи работа К.О. Папержа несомненно, **актуальна**. Актуальность и важность рассматриваемой работы подтверждаются тем, что эта работа выполнялась при поддержке 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, а также Программы стратегического академического лидерства ЮФУ (№ 122022200332-1).

Структура диссертационной работы К.О. Папержа традиционна. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы из 177 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 148 страницах, включает 46 рисунков и 15 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, описана степень её разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, изложены научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, степень достоверности и апробация результатов, описаны методология и методы исследования, сформулированы личный вклад диссертанта, а также основные положения, выносимые на защиту,

Первая глава представляет обстоятельный литературный обзор, в котором приведены основные сведения о топливных элементах с протонообменной мембраной, изложены основные особенности электрокатализаторов на основе наночастиц платины на углеродных носителях, рассмотрена связь между микроструктурой и площадью электрохимически активной поверхности и электрохимической активностью электрокатализаторов в конкретной реакции катодного восстановления кислорода, а также рассмотрены вопросы деградации электрокатализаторов и особенности их стресс-тестирования; отдельно рассмотрен вопрос о контроле размера наночастиц платины и их пространственного распределения по поверхности углеродного носителя при синтезе электрокатализаторов. В общем, литературный обзор позволяет обосновать выбор целей диссертационного исследования и основных направлений экспериментальной работы, а также свидетельствует о достаточной подготовленности автора к самостоятельной научно-исследовательской работе.

Во второй главе подробно описана методика экспериментальных исследований, в том числе, охарактеризованы используемые в работе реактивы и материалы, описаны методики синтеза нанесенных электрокатализаторов с использованием различных восстановителей, описаны методики характеристики состава, морфологии и структуры полученных электрокатализаторов, подробно рассмотрены особенности электрохимических методов исследования электрокатализаторов, мембранно-электродных блоков и макетов топливных элементов. Глава

позволяет составить точное представление об уровне (достаточно высоком) экспериментальных исследований и оценить надёжность полученных результатов.

Третья глава посвящена описанию результатов исследований морфологии, структуры и пространственного распределения наночастиц платины, нанесенных на углеродный носитель с использованием монооксида углерода в качестве восстановителя, а также электрохимических характеристик соответствующих электрокатализаторов в реакции катодного восстановления кислорода.

В четвёртой главе представлено сопоставление разных методик синтеза электрокатализаторов на основе наночастиц платины на углеродных носителях с использованием разных восстановителей (формальдегид, муравьиная и молочная кислоты), а также различной последовательности приведения в контакт углеродного носителя и реакционной среды. Здесь приведены важные и интересные результаты сравнения гомогенного и гетерогенно-гомогенного синтезов. Наиболее интересный раздел этой главы посвящён исследованиям влияния ультрафиолетового облучения на процесс синтеза электрокатализаторов и их структурные, морфологические и электрохимические характеристики. По сути, эта глава посвящена оптимизации методики синтеза электрокатализаторов для кислородной реакции.

Пятая глава посвящена проблемам деградации электрокатализаторов в процессе работы топливного элемента и различным аспектам их стресс-тестирования. В этой же главе приводятся результаты исследования мембранно-электродных блоков, на электродах которых используются оптимальные электрокатализаторы.

В заключении приводятся общие выводы, позволяющие уяснить смысл и результаты диссертационной работы.

Научная новизна работы определяется прежде всего разработкой оригинальной методики жидкофазного синтеза электрокатализаторов на основе наночастиц платины на углеродном носителе, в которой используется ультрафиолетовое облучение этого носителя в реакционной среде непосредственно в процессе синтеза. Убедительно показано, что ультрафиолетовое облучение позволяет сузить размерную дисперсию и повысить равномерность пространственного распределения наночастиц платины по поверхности носителя, что, в свою очередь, приводит к увеличению площади электрохимически активной поверхности и электрокаталитической активности электрокатализаторов. Кроме того, в работе был предложен интересный способ оценки равномерности пространственного распределения наночастиц платины по поверхности носителя, основанный на подсчёте числа пересечений изображений этих наночастиц по результатам просвечивающей электронной микроскопии.

Теоретическая значимость работы определяется именно указанными новыми результатами. Кроме того, в диссертационной работе К.О. Папержа было установлено влияние

особенностей микроструктуры нанесенных электрокатализаторов на их каталитическую активность в реакции катодного восстановления кислорода и устойчивость к деградации, а также подчеркнута влияние условий стресс-тестирования электрокатализаторов на изменение их структуры, морфологии и электрохимической активности.

Практическая значимость работы К.О. Папержа, как любого фундаментального исследования, в полной мере будет определена в будущем. Однако уже сейчас в практике может быть использован метод синтеза электрокатализаторов с применением ультрафиолетового облучения, защищённый патентом на изобретение № RU2775979, созданным в ходе выполнения диссертационной работы.

Обоснованность научных положений и выводов. Положения и выводы диссертационной работы достаточно обоснованы; исследования проведены на высоком научном уровне. Достоверность результатов диссертации обеспечивается тщательной разработкой экспериментальных методик, использованием современных приборов, а также согласованностью полученных в работе данных с сопоставимыми литературными данными.

Диссертация К.О. Папержа представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на высоком научном и методическом уровне, а её результаты представляют существенную научную значимость и могут быть использованы в научной работе широкого круга организаций, занимающихся исследованиями в области электрокатализа и топливных элементов (в частности, производства группы компаний «ИнЭнерджи» и НИЦ «Топаз» (г. Москва), ООО «Прометей РД» (г. Ростов-наДону), ПАО «КАМАЗ» (г. Набережные Челны), Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка), Институт высокотемпературной электрохимии РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск)). Кроме того, результаты диссертации могут быть использованы в различных учебных курсах в высших учебных заведениях.

Основные результаты диссертационного исследования К.О. Папержа успешно прошли апробацию на 18 международных и российских конференциях и опубликованы в открытой печати в 6 статьях в изданиях, рекомендуемых ВАК (категория К1), индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science.

Диссертация написана хорошим языком, оформлена в соответствии с ГОСТ Р 7.0.11–2011, автореферат соответствует содержанию диссертации.

Замечания по диссертационной работе К.О. Папержа

1. В разделе 3.1 декларируется, что «была предложена оригинальная методика оценки упорядоченности (равномерности) пространственного распределения наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя». Однако модель по рис. 3.3е предполагает идеальное равномерное распределение, то есть постоянство параметра λ . Где же здесь оценка равномерности?

2. Нетривиальный вывод о независимости уд. тока (в расчёте на 1 см^2) от размера наночастиц платины требует особого обсуждения. Присуще ли это только кислородной реакции? Из рис. 3.6 видно различие в кинетике кислородной и водородной реакций на одном и том же электрокатализаторе.

3. При сопоставлении размеров наночастиц, полученных в разных условиях, часто используется их разность («больше на столько-то нанометров»), хотя показательнее было бы отношение («больше во столько-то раз или на столько-то процентов»)

4. Трудно согласиться с утверждениями, что уширение двойнослойной области на вольтамперограммах связано с увеличением пористости носителя, а также что на вольтамперограммах появляются псевдоемкостные пики в области потенциалов 0.5–0.7 В после стресс-теста в кислородной атмосфере (стр. 112–113).

5. В разделе 5.1.2 приводятся рассуждения о влиянии пористого каталитического слоя на условия массопереноса к вращающемуся дисковому электроду. В этом случае следует сравнивать толщину диффузионного слоя (зависящую только от скорости вращения, коэффициента диффузии реагирующей частицы и вязкости раствора) и характерный размер шероховатости электрода. В данном случае толщина диффузионного слоя имеет порядок 10 мкм, а характерный размер шероховатости – порядок 10 нм. Так что электрод можно считать плоским.

6. К сожалению, в диссертации не сформулированы выводы по главам 1, 3–5. Кроме того, было бы желательно указать, в каких именно статьях опубликованы результаты каждой их глав.

7. Хотя диссертация написана и оформлена очень хорошо, всё же встречаются редакционные и оформительские погрешности:

а) используются неудачные термины и выражения, например, «углеродная сажа», «сила тока» (вместо «ток»), «уменьшение или увеличение потенциала» вместо «сдвиг потенциала в отрицательную или положительную сторону» (потенциал измеряется относительно произвольного электрода сравнения и его абсолютное значение не является показателем), «положительное сканирование» вместо «сканирование в положительную (или анодную) сторону»

б) встречаются численные значения с неоправданно завышенной точностью, например, площадь дискового электрода на стр. 51 имеет 5 значащих цифр;

в) встречаются невыправленные опечатки («мкС» вместо «мкКл» стр. 53, опечатка в подписи к рис. 5.1)

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Папержа К.О. является завершённой научно-исследовательской работой, в которой решена актуальная задача в области электрохимической

энергетики по разработке способов получения Pt/C электрокатализаторов для реакции восстановления кислорода, в частности, по повышению их устойчивости к деградации.

Диссертационная работа К.О. Папержа соответствует паспорту специальности 1.4.6 Электрохимия (пп. 4, 9, 10), и полностью удовлетворяет требованиям, установленным пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Паперж Кирилл Олегович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 Электрохимия.

Отзыв на диссертационную работу обсужден и утвержден на заседании секции «Электрохимия» при Учёном совете ИФХЭ РАН 29 апреля 2025 г., протокол № 3. Присутствовало на заседании 17 членов секции Учёного совета. Итоги голосования: «за» - 17 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Отзыв на диссертацию подготовили:

Главный научный сотрудник лаборатории процессов в химических источниках тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), доктор химических наук (специальность 02.00.05 Электрохимия), профессор Скундин Александр Мордухаевич.

(Скундин А. М.)

Главный научный сотрудник, заведующий лабораторией электрокатализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), доктор химических наук (специальность 02.00.05 Электрохимия) Андреев Владимир Николаевич.

(Андреев В.Н.)

15 мая 2025 г.

Юридический адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

www.phyche.ac.ru

Тел.: +7(495)955-45-93; +7 (495)952-14-38

E-mail: dir@phyche.ac.ru

Личные подписи А.М. Скундина и В.Н. Андреева заверяю.

Секретарь Учёного совета ИФХЭ РАН

кандидат химических наук

15 мая 2025 г.



Варшавская И.Г.