

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.320.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело N _____
решение диссертационного совета от 21 ноября 2023 г. № 17

О присуждении Могучих Елизавете Антоновне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Методы повышения коррозионно-морфологической стабильности платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов» по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки) принята к защите 15 сентября 2023 г., протокол № 10, диссертационным советом 24.2.320.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, приказы о создании № 352/нк от 19.06.2014 г., об установлении полномочий №561/нк от 03.06.2021.

Соискатель Могучих Елизавета Антоновна, 23 мая 1996 года рождения, в 2018 г. окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В 2022 г. окончила аспирантуру ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки». В настоящий момент работает младшим научным сотрудником кафедры электрохимии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена на кафедре электрохимии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Гутерман Владимир Ефимович, главный научный сотрудник кафедры электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Официальные оппоненты:

Золотухина Екатерина Викторовна - доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории электродных процессов в жидкостных системах ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН;

Ульянкина Анна Александровна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИЛ "Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами" ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (г. Воронеж) в своем положительном отзыве, подписанном Козадеровым Олегом Александровичем, доктором химических наук, доцентом, заведующим кафедрой физической химии, указала, что диссертация Могучих Е.А. соответствует паспорту научной специальности 1.4.6. Электрохимия, отвечает предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям и соответствует пп. 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Могучих Елизавета Антоновна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе: числе 6 статей в изданиях, реферируемых в б/д Scopus и Web of Science, и рекомендуемых ВАК РФ, 9 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских научных конференций. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. В публикациях соискателя рассмотрено влияние микроструктуры PtCu/C электрокатализаторов на стабильность в различных условиях стресс-тестирования (Moguchikh E.A., Alekseenko A.A., Guterman V.E., Tabachkova N.Y., Menshchikov V.S. Effect of the Composition and Structure of Pt(Cu)/C Electrocatalysts on Their Stability under Different Stress Test Conditions // Russian Journal of Electrochemistry. 2018. V. 54, № 11. P. 979-989.); влияние природы углеродного носителя, в том числе носителей, модифицированных атомами азота, на стабильность и активность платиновых электрокатализаторов в реакции электровосстановления кислорода (Moguchikh E.A., Paperj K.O., Alekseenko A.A., Gribov E. N., Tabachkova N. Yu., Maltseva N. V., Tkachev A. G., Neskromnaya E. A., Melezhik A. V., Butova V. V., Safronenko O. I., Guterman V. E. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction // Journal of Applied Electrochemistry. 2022. V. 52. № 2. P. 231-246; Moguchikh E.A., Paperj K.O., Alekseenko A.A., Gribov E. N., Guterman V. E. Activity and Stability of a Platinum Nanostructured Catalyst Deposited onto a Nitrogen-Doped Carbonaceous Support // Russian Journal of Electrochemistry. 2022. V. 58. № 6. P. 502-518.); изучено сочетание совместного влияния модификации носителя атомами азота и легирования наночастиц платины медью на стабильность электрокатализатора (Alekseenko A.A., Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Gribov E. N., Tolstunov M.I., Belenov S.V., Guterman V. E. Platinum-Containing Nanoparticles on N-Doped Carbon Supports as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction // Catalysts. 2022. V. 12. № 4. P. 414-428.); проведено комплексное изучение процессов деградации платиносодержащих электрокатализаторов, базирующееся на оценке

изменения структурных и электрохимических характеристик в результате стресс-тестов (Paperzh K.O., Moguchikh E.A., Pankov I.V., Belenov S.V., Alekseenko A.A. Effect of AST Atmosphere on Pt/C Electrocatalyst Degradation // *Inorganics*. 2023. V.11. № 6. P. 237-250.). Оценка эффективности электрокатализаторов дополнена учетом количества электричества, прошедшего через исследуемый электрод за время стресс-тестирования (Moguchikh E.A., Paperzh K.O., Pankov I. V., Belenov S.V., Alekseenko A.A. Durability of Commercial Catalysts within Relevant Stress Testing Protocols // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 6. P. 923-936).

Основные результаты диссертационного исследования обсуждены на профильных конференциях международного и всероссийского уровней. Анализ литературных данных, экспериментальная часть работы выполнены соискателем самостоятельно, научная интерпретация результатов исследований проведена совместно с научным руководителем. Все работы опубликованы в соавторстве, на все статьи по теме работы в тексте диссертации имеются ссылки.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы. Все отзывы положительные, в них отмечена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы, в ряде из них имеются замечания и вопросы, связанные с влиянием кислотной обработки на микроструктуру платиномедных электрокатализаторов (ведущая организация, официальный оппонент к.х.н. Ульянкина А.А.); влиянием селективного растворения меди на поведение катализаторов процессе стресс-тестирования (ведущая организация, к.х.н. Бауман Ю.И.); обоснованием выбора микроструктуры PtCu наночастиц при изучении стабильности катализаторов (ведущая организация, официальный оппонент к.х.н. Ульянкина А.А., к.х.н. Бауман Ю.И.); используемой в работе терминологией (ведущая организация, официальный оппонент д.х.н. Золотухина Е.В.); изучением кинетики реакции электровосстановления кислорода (ведущая организация, официальный оппонент д.х.н. Золотухина Е.В.); критериями, положенными в основу

процедуры оптимизации микроструктуры платиносодержащих катализаторов (официальный оппонент д.х.н. Золотухина Е.В.); подтверждением структуры биметаллических наночастиц (официальный оппонент д.х.н. Золотухина Е.В.); подтверждением усиления адгезии платиносодержащих наночастиц на поверхности допированного азотом углеродного носителя (ведущая организация); обоснованием выбора условий стресс-тестирования (официальный оппонент д.х.н. Золотухина Е.В., д.х.н. Григорьев С.А.); необходимостью более четкой формулировки задач и результатов/выводов из работы, связанных с методами повышения коррозионно-морфологической стабильности катализаторов (ведущая организация, официальный оппонент д.х.н. Золотухина Е.В.); обоснованием выбора методики приготовления каталитических чернил (официальный оппонент д.х.н. Золотухина Е.В.); методами оценки и сравнения стабильности (официальные оппоненты д.х.н. Золотухина Е.В. и к.х.н. Ульянкина А.А.); изменением площади поверхности носителя С1 после его допирования азотом (к.х.н. Шубникова Е.В.); отсутствием комментария о наличии псевдоёмкостных пиков носителя С2-N (официальный оппонент д.х.н. Золотухина Е.В.). В большинстве отзывов на диссертацию и автореферат имеются замечания по оформлению диссертации и обозначениям, используемым для наименования материалов.

Соискатель ответил на вопросы и замечания по диссертации и автореферату, сделанные ведущей организацией, официальными оппонентами и специалистами в данной области, привел собственную аргументацию в интерпретации полученных результатов, а также согласился с рядом замечаний терминологического, стилистического и оформительского характера.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в области электрохимии, электрохимической энергетики и получения композитных материалов для химических источников тока, наличием профильных публикаций в высокорейтинговых научных изданиях, в том числе 1-го квартиля. Ведущая организация

удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области электрохимии и электрохимической энергетики, представлена учёными, являющимися ведущими специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан подход к повышению стабильности платиносодержащих электрокатализаторов, основанный на сочетании легирования наночастиц платины медью и использовании в качестве носителя углерода, модифицированного атомами азота;

предложена комплексная методика ускоренной оценки стабильности катодных платиносодержащих электрокатализаторов, базирующаяся на оценке изменения их структурных и электрохимических характеристик. В качестве дополнительного параметра оценки эффективности катализаторов предложено сравнивать количество электричества, затраченное на фарадеевские и нефарадеевские процессы, протекающие во время стресс-тестирования электродов;

доказаны:

- влияние микроструктуры платиномедных катализаторов на их стабильность и активность в реакции электровосстановления кислорода,

-перспективность использования PtCu/C, Pt(Cu)/C, Pt/C1-N, PtCu/C1-N катализаторов для электровосстановления кислорода вместо коммерческих Pt/C катализаторов,

- повышенная стабильность синтезированных Pt(Cu)/C, Pt/C1-N, PtCu/C1-N катализаторов по сравнению с коммерческими Pt/C аналогами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

доказано, что при использовании углеродного носителя допированного атомами азота (3% ат. масс) возрастает равномерность распределения нанесенных платиносодержащих наночастиц, что повышает активность

катализаторов в реакции восстановления кислорода и устойчивость к деградации в различных режимах стресс-тестирования;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных физико-химических методов исследования и измерительных приборов. Для исследования электрохимического поведения использована циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, и многократное наложение прямоугольных импульсов различных потенциалов;

изложены:

- основные принципы получения моно- и биметаллических катализаторов на основе углеродных и модифицированных атомами азота (3% масс.) углеродных носителей;

- сведения о микроструктуре и функциональных характеристиках, полученных катализаторов: средний размер кристаллитов и наночастиц, состав, величина площади электрохимически активной поверхности, активность в реакции электровосстановления кислорода, стабильность в различных режимах стресс-тестирования;

раскрыты особенности влияния состава и микроструктуры платинотитановых наночастиц, а также природы и морфологии углеродных носителей на электрохимическое поведение катализаторов;

изучена зависимость коррозионно-морфологической стабильности катализаторов от их состава, микроструктуры и режима ускоренного стресс-тестирования;

показано, что использование платинотитановых наночастиц со сложной «луковичной» структурой приводит не только к увеличению коррозионно-морфологической стабильности электрокатализатора, но и уменьшает количество меди, растворенной в процессе стресс-тестирования за счет образования на наночастицах сплошной платиновой оболочки;

проведена модернизация состава катализаторов, нанесенных на углеродные носители, допированные атомами азота. В частности, автором

получен биметаллический PtCu катализатор на азотсодержащем носителе C1-N, обладающий высокими стабильностью и активностью в реакции электровосстановления кислорода.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

предложено дополнить оценку стабильности платиносодержащих электрокатализаторов учетом количества электричества, протекающего через исследуемый электрод за время стресс-теста;

на основе экспериментальных данных о взаимосвязи состава, микроструктуры и электрохимического поведения **определены перспективы** практического использования исследованных катализаторов, при этом биметаллический катализатор на основе C-N носителя выбран в качестве наиболее перспективного для применения на кислородном электроде низкотемпературных топливных элементов с протонпроводящей мембраной;

представлены разработанные методики и подходы, использованные при изучении свойств платиносодержащих катализаторов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты **экспериментальной работы** получены с использованием современного сертифицированного и поверенного оборудования, запатентованных методик, методов статистической обработки, показана их воспроизводимость;

идея работы состоит в оптимизации микроструктуры платиносодержащих электрокатализаторов, связанной как с микроструктурой двухкомпонентных наночастиц, так и с использованием углеродных носителей, допированных атомами азота, приводящей к повышению активности и коррозионно-морфологической стабильности катодных электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов;

использовано сравнение авторских данных с литературными данными по рассматриваемой тематике, ранее полученными другими исследователями;

установлено, что полученные в диссертационном исследовании

результаты не противоречат данным, представленным в независимых источниках по данной тематике, и согласуются с результатами, полученными в работах других авторов.

Личный вклад соискателя состоит в выяснении взаимосвязи между составом, микроструктурой и электрохимическим поведением платиносодержащих электрокатализаторов в реакции электровосстановления кислорода, исследовании электрохимического поведения Pt/C и PtCu/C-N катализаторов на основе разных углеродных носителей, в том числе допированных атомами азота, изучении влияния природы углеродного носителя на функциональные характеристики электрокатализаторов, выяснении характера влияния микроструктуры биметаллических PtCu наночастиц на стабильность катализаторов, оценке эффективности электрокатализаторов по результатам ускоренных стресс-тестов. Постановка цели и задач исследования, анализ полученных результатов, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем, а также подготовлены совместные научные публикации.

В ходе защиты диссертации высказаны критические замечания о влиянии легирующего компонента на толерантность катализатора в реакции восстановления кислорода, о количественном и качественном содержании азота в структуре углерода и о его влиянии на электропроводность носителя, о возможности образования каркасных структур в процессе «de-alloyed» биметаллических катализаторов, о механизме реакции восстановления кислорода и определении продуктов этой реакции (д-р. хим. наук Кушхов Х.Б.); о способе допирования углеродного носителя атомами азота (д-р. хим. наук Доценко В.В.); о представлении «луковичной» структуры биметаллических наночастиц, о механизме влияния легирующего компонента на активность катализаторов в реакции восстановления кислорода, о механизме увеличения среднего размера наночастиц после стресс-тестирования (д-р. хим. наук Шельдешов Н.В.); о необходимости использования интегрального измерения количества электричества, прошедшего за время стресс-тестирования

(д-р. хим. наук Фалина И.В.); о выборе меди в качестве легирующего компонента (д-р. хим. наук Доценко В.В.); о перспективах повышения стабильности платиносодержащих электрокатализаторов (д-р хим. наук Никоненко В.В.); о влиянии растворения легирующего компонента на работу топливного элемента и о том, что было ли проведено тестирование полученных материалов в мембранно-электродных блоках (д-р хим. наук Заболоцкий В.И.).

Соискатель, Могучих Елизавета Антоновна, ответил на критические замечания: (пояснила влияние легирующего компонента на активность катализаторов в реакции восстановления кислорода за счет промотирующего действия меди на структуру платины; объяснила, что атомы азота содержатся в виде пиридиновых групп и иминовых комплексов, с общим составом азота 3 ат. %, которые не влияют на электропроводность носителя; объяснила, что в процессе растворения легирующего компонента происходит изменение морфологии наночастиц; рассказала о механизме реакции восстановления кислорода и обосновала получившиеся продукты этой реакции; пояснила способ модифицирования углеродного носителя ацетонитрилом; объяснила морфологию наночастиц «луковичной» структуры; интерпретировала механизм увеличения среднего размера наночастиц; обосновал необходимость расчета количества электричества; обосновала выбор меди в качестве легирующего компонента; рассказала о способах повышения стабильности платиносодержащих электрокатализаторов за счет использования легирующего компонента и модификации носителя; объяснила особенности использования катализаторов на основе биметаллических наночастиц в мембранно-электродном блоке), а также на заданные ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию в интерпретации данных о методах повышения активности в реакции восстановления кислорода и стабильности платиносодержащих электрокатализаторов и согласилась с рядом замечаний и рекомендаций.

На заседании 21 ноября 2023 г. диссертационный совет принял решение: за выполнение важной научной задачи в электрохимии – разработку платиносодержащих электрокатализаторов, имеющих высокие

функциональные характеристики и высокую стабильность в различных режимах стресс-тестирования, развитие методов исследования деградации электрокатализаторов и применение комплексного подхода при оценке их стабильности в трёхэлектродной ячейке, присудить Могучих Елизавете Антоновне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 13, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



В.И. Заболоцкий

Ученый секретарь
диссертационного совета

С.А. Шкирская

21.11.2023