

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. № 19

О присуждении Невельской Алине Кирилловне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термическая обработка как способ улучшения структурных и электрохимических характеристик платиносодержащих электрокатализаторов» по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки) принята к защите 15 сентября 2023 г., протокол № 12, 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 Невельская Алина Кирилловна, 12 июля 1995 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:

**Козадеров Олег Александрович** доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»;

**Антипов Анатолий Евгеньевич** доктор химических наук, доцент, начальник управления аналитического сопровождения проектов в сфере научно-технологического развития ФГБУ «Российский центр научной информации»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, (г. Черноголовка) в своем положительном отзыве, подписанном Золотухиной Екатериной Викторовной, доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории электродных процессов в жидкостных системах, указала, что диссертация Невельской А.К. 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, Невельская Алина Кирилловна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе: числе 4 статьи в изданиях, реферируемых в б/д Scopus и Web of Science, и рекомендуемых ВАК РФ, 11 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских научных конференций. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. В публикациях соискателя рассмотрена возможность



применения термической обработки к различным типам платиносодержащих катализаторов для улучшения их электрохимических характеристик (Belenov S., Alekseenko A., Pavlets A., Nevelskaya A., Danilenko M. Architecture Evolution of Different Nanoparticles Types: Relationship between the Structure and Functional Properties of Catalysts for PEMFC // Catalysts. 2022. V. 12. № 6. P. 638.); влияния термической обработки на микроструктуру и электрохимическое поведение PtM/C (M = Cu, Co, Ni) катализаторов различного состава (Меньщиков В. С., Беленов С. В., Гутерман В. Е., Новомлинский И.Н., Невельская А.К., Никулин А.Ю. Электроокисление метанола на PtM/C (M = Ni, Co) и Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) катализаторах // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 11. С. 915–927; Невельская А.К., Беленов С.В., Гутерман В.Е., Никулин А.Ю., Топорков Н.В. Влияние термообработки на микроструктуру и функциональные характеристики PtCu/C катализаторов // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17. № 1. С. 46–56.); использования сочетания различных видов предобработки для улучшения электрохимических характеристик PtCu/C катализатора (Belenov S., Nevelskaya A., Nikulin A., Tolstunov M. The Effect of Pretreatment on a PtCu/C Catalyst's Structure and Functional Characteristics // International Journal of Molecular Sciences. 2023. V. 24. P. 2177).

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 положительные, в них отмечена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы, однако имеются замечания о необходимости некоторых пояснений относительно активности катализаторов с градиентной структурой наночастиц (ведущая организация, официальный оппонент д-р хим. наук Антипов А.Е., официальный оппонент д-р. хим. наук Козадеров О.А.), представлении графиков ЦВА (ведущая организация, канд. хим. наук

Арапова М.В.), возможности добавить расширенное обсуждение различных способов постобработки катализаторов и характеристики использованных коммерческих углеродных носителей (ведущая организация), проведении длительных ресурсных испытаний для PtCu/C катализаторов, полученных на допированном азотом носителе (д-р. техн. наук Нефедкин С.И.), о пояснении причин увеличения активности катализаторов после термической обработки (официальный оппонент д-р. хим. наук Козадеров О.А., официальный оппонент д-р хим. наук Антипов А.Е., канд. хим. наук Арапова М.В.), влиянии селективного растворения меди на активность катализатора (официальный оппонент д-р. хим. наук Козадеров О.А.), об обосновании вывода о трансформации структуры биметаллических наночастиц из градиентной в неупорядоченный твердый раствор (официальный оппонент д-р. хим. наук Козадеров О.А.), стабильности катализаторов (официальный оппонент д-р. хим. наук Антипов А.Е., д-р. техн. наук Нефедкин С.И.), структуре PtCo наночастиц и возможности образования интерметаллида (официальный оппонент д-р. хим. наук Антипов А.Е., канд. хим. наук Бауман Ю.И.), деталях методики электрохимического исследования (д-р. хим. наук Останина Т.Н.), агломерации PtM наночастиц на допированном азотом углеродном носителе после термообработки и пояснении преимуществ PtCu/C катализаторов (канд. хим. наук Бауман Ю.И.). Замечания также имеются по оформлению диссертации и используемым терминам (ведущая организация, официальный оппонент д-р. хим. наук Козадеров О.А., официальный оппонент д-р. хим. наук Антипов А.Е., канд. хим. наук Арапова М.В.).

Соискатель ответила на вопросы и замечания по диссертации и автореферату, сделанные ведущей организацией, официальными оппонентами и специалистами в данной области, привела собственную аргументацию в интерпретации полученных результатов, а также согласилась 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 учеными, являющимися ведущими специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработан** подход, сочетающий использование допированного атомами азота углеродного носителя и термической обработки в инертной атмосфере, позволяющий повысить удельные характеристики катализатора, активность которого в реакции электровосстановления кислорода в 6.4 раза превысила активность коммерческого Pt/C катализатора;

**впервые показано**, что термическая обработка PtCu наночастиц, имеющих градиентную структуру, при 350 °C приводит к трансформации их структуры в неупорядоченный твердый раствор, независимо от типа используемого углеродного носителя;

**доказано**, что

- термическая обработка при 350 °C PtCu/C катализаторов, полученных с использованием допированного азотом углеродного носителя, независимо от структуры биметаллических наночастиц приводит к улучшению их структурных характеристик и повышению активности в реакции электровосстановления кислорода,

- для катализаторов с неравномерным распределением наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя термическая обработка при температурах выше 300 °C приводит к формированию крупных агломератов наночастиц.

**Теоретическая значимость** исследования обоснована тем, что:

**доказано**, что термическая обработка при 350 °C в инертной атмосфере приводит к изменению состава поверхности платинородных наночастиц за счет трансформации их структуры из градиентной в неупорядоченный твердый раствор;

**применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс современных физико-химических методов исследования и измерительных приборов, в числе которых циклическая вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, тестирование в мембранно-электродном блоке, обеспечивающих детальное изучение электрохимического поведения платиносодержащих катализаторов. Методы порошковой дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного анализа, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с элементным картированием поверхности, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, позволяют детально исследовать состав, структуру и морфологию полученных катализаторов.

**изложены:**

- результаты влияния термической обработки в инертной атмосфере при температурах от 250 до 400 °С Pt/C катализаторов с различным содержанием платины и типом используемого углеродного носителя на их структурные характеристики и электрохимическое поведение в кислых средах;

- сведения о влиянии термической обработки биметаллических PtM (M = Cu, Co, Ni)/C катализаторов различного состава при различных температурах на их структуру, морфологию, величину площади электрохимически активной поверхности, активность в реакции электровосстановления кислорода и стабильность;

**раскрыты** факторы влияния режима термообработки на структуру и электрохимическое поведение платиносодержащих катализаторов;

**выявлено**, что обработка катализатора PtCo/C при 350 °С в инертной атмосфере не вызывает заметного изменения его морфологии, но приводит к увеличению активности в реакции электровосстановления кислорода;

**разработаны** практические рекомендации по условиям термической обработки биметаллических платиносодержащих катализаторов в зависимости от природы легирующего компонента.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:



**разработаны и внедрены** оптимальные температурные режимы обработки платиносодержащих катализаторов различных составов и структур в инертной атмосфере, обеспечивающие их максимальную стабильность и активность в реакции электровосстановления кислорода;

**определены перспективы** использования нового поколения электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов;

**показано**, что благодаря сочетанию термической обработки при 350 °С и использованию азотсодержащего углеродного носителя масс-активность PtCu/C катализатора в реакции электровосстановления в 6.4 раза превышает активность коммерческого Pt/C катализатора с тем же содержанием платины.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

**для экспериментальных работ** результаты получены с использованием современного сертифицированного и поверенного оборудования, запатентованных методик, методов статистической обработки, показана воспроизводимость результатов исследования;

**теория** основана на учете влияния термической обработки на процессы агрегации металлических наночастиц, нанесенных на поверхность углеродного носителя, и ускорении взаимодиффузии атомов металлов в двухкомпонентных наночастицах;

**идея** состоит в нахождении оптимальных состава и условий формирования Pt/C и PtM/C (M = Cu, Co, Ni) электрокатализаторов с повышенной стабильностью и активностью в реакции электровосстановления кислорода, реализуемой в водородо-воздушных топливных элементах с протонообменной мембраной;

**использовано** сравнение авторских данных с литературными, ранее полученными по рассматриваемой тематике 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 заключается в проведении анализа литературных данных по тематике исследования, выполнении

экспериментальной части работы по термической обработке Pt/C и PtM (M = Cu, Co, Ni)/C катализаторов, изучению их морфологии, структуры и электрохимического поведения, в том числе активности в реакции электровосстановления кислорода и стабильности. Интерпретация полученных результатов по влиянию термической обработки на характеристики исследуемых катализаторов, постановка задач, выбор необходимых методов исследования, представление результатов, формулирование выводов по проделанной работе выполнены совместно с научным руководителем, а также подготовлены совместные научные публикации.

В ходе защиты диссертации высказаны критические замечания по методологии проведения предобработки катализаторов, возможности стабилизации структуры других систем путем термической обработки, состоянию азота, входящего в структуру углеродного носителя, после термической обработки (д-р. хим. наук Кушхов Х.Б.); пояснению термина «степень сплавления» и её расчету (д-р. хим. наук Кушхов Х.Б., д-р. хим. наук Буков Н.Н.); причинам повышения каталитической активности и изменения структуры наночастиц после термической обработки (д-р. хим. наук Буков Н.Н., д-р. хим. наук Темердашев З.А.) и степени окисления металлических компонентов (д-р. хим. наук Темердашев З.А.); изменению состава образца (д-р. хим. наук Гусев А.Н., д-р. хим. наук Заболоцкий В.И.), обоснованности выбора коммерческих катализаторов для сравнения электрохимических характеристик (д-р. хим. наук Кононенко Н.А.), способу определения кинетического тока (д-р. хим. наук Заболоцкий В.И.).

Соискатель, Невельская Алина Кирилловна, ответила на критические замечания (объяснила особенности проведения эксперимента, возможность применения термической обработки для стабилизации структуры других систем на основании начальной структуры катализатора, пояснила состояние интеркалированного азота после термической обработки и термин «степень сплавления»); объяснила причины повышения каталитической активности в зависимости от состава поверхности катализаторов, пояснила изменение состава и структуры наночастиц; обосновала выбор коммерческих

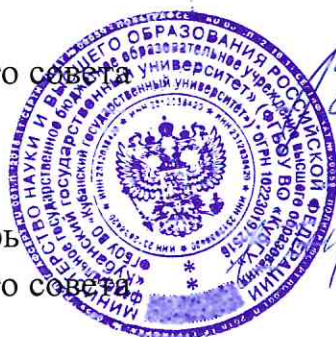


катализаторов для сравнения в связи с различной массовой долей платины в образцах, пояснила особенности расчета каталитической активности и положения, выносимые на защиту) и заданные ей в ходе заседания вопросы, привела собственную аргументацию в интерпретации данных о влиянии термической обработки на электрохимическое поведение различных платиносодержащих электрокатализаторов, а также согласилась с рядом замечаний и рекомендаций.

На заседании 21 ноября 2023 г. диссертационный совет принял решение: за выполнение важной научной задачи в электрохимии – исследование термической обработки, в том числе в сочетании с допированием углеродного носителя атомами азота, как способа повышения активности в реакции электровосстановления кислорода и стабильности с целью улучшения электрохимических характеристик Pt/C и PtM/C (M = Cu, Co, Ni) электрокатализаторов, присудить Невельской АLINE Кирилловне 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  
21.11.2023

С.А. Шкирская