

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 20 апреля 2023 г. № 3

О присуждении Мауэру Дмитрию Константиновичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Платиносодержащие катализаторы на основе композитных носителей, полученных методами электроосаждения» по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки) принята к защите 10 февраля 2023 г., протокол № 2, 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, приказ о создании № 352/нк от 19.06.2014 г., об установлении полномочий №561/нк от 03.06.2021.

Соискатель Мауэр Дмитрий Константинович, 16 ноября 1993 года рождения, в 2016 г. окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В 2020 г. соискатель окончил аспирантуру ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки». В настоящее время работает младшим научным сотрудником кафедры электрохимии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена на кафедре электрохимии федерального государственного бюджетного 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 химического факультета ФГБОУ ВО «Южный федеральный университет».

Официальные оппоненты:

Козадеров Олег Александрович – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии (проректор по науке, инновациям и цифровизации до 03.04.2023) ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»;

Куриганова Александра Борисовна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии» 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 «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», (г. Саратов) в своем положительном отзыве, подписанном Казариновым Иваном Алексеевичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой физической химии, указала, что диссертация Мауэра Д.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, Мауэр Дмитрий Константинович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе: 4 статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК и реферируемых в б/д Scopus и Web of Science, 2 патента РФ на изобретения и 9 тезисов докладов на профильных научных конференциях. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. В наиболее значимых публикациях соискателя рассмотрено влияние добавки капролактама на процессы электроосаждения металлов (Влияние органических кислот в присутствии циклических лактамов на кинетику электроосаждения и морфологию никелевых покрытий, модифицированных полимером / Л.М. Скибина, Д.К. Мауэр, А.И. Соколенко, О.А. Дуран Дельгадо // Физикохимия поверхности и защита материалов. Т.55 №3. 2019. С. 1–10); электроосаждение композитных SnO_2/C и SnNi/C носителей и характеристики $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ и PtSnNi/C катализаторов, полученных на их основе (Композиционные $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ и PtSnNi/C катализаторы в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов / Д.К. Мауэр, С.В. Беленов, Л.М. Скибина, В.Е. Гутерман // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 492–506); комплексное изучение процесса электроосаждения кобальта на углеродный носитель, синтез и изучение характеристик платиносодержащих катализаторов на основе таких носителей (Gram-Scale Synthesis of CoO/C as Base for PtCo/C High-Performance Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction / D.K. Mauer, S.V. Belenov, V.E. Guterman, A.V. Nikolsky, A. Kozakov, A.Y. Nikulin, D.V. Alexeenko, O.I. Safronenko // Catalysts. 2021. V. 11, № 12. P. 1539; Дисперсные кобальтсодержащие углеродные носители и платиновые электрокатализаторы на их основе / Д.К. Мауэр, Л.М. Скибина, В.А. Волочаев, В.Е. Гутерман // Электрохимия. Т. 55. № 4. 2019. С. 424–435). Разработанные методики электроосаждения металлов на углеродные носители изложены в патентах РФ на изобретения (Пат. 2656914 РФ МПК С 25 D 3/30. Способ получения наноструктурного материала оксида олова на углеродном носителе / В.Е. Гутерман, И.Н. Новомлинский, Л.М. Скибина, Д.К. Мауэр; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Южный федеральный университет", 07.06.2018, Бюл. № 16; Пат. 2723558 РФ МПК С 01 G 51/04. Способ получения наноструктурного оксида кобальта на углеродном носителе / Д.К. Мауэр, И.Н.

Новомлинский, Л.М Скибина; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Южный федеральный университет", 16.06.2020, Бюл. № 17). 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 ряде из них имеются замечания и вопросы по возможности определения активности катализаторов при 0,9 В и обоснование выбора данного потенциала для анализа зависимости Коутецкого-Левича (ведущая организация, д-р техн. наук Липкин М.С.); обоснованию выбора одного композиционного носителя и капролактама в качестве добавки к электролитам электроосаждения, (официальный оппонент канд. техн. наук Куриганова А.Б., д-р техн. наук Бурлакова В.Э.); подтверждению роли адсорбции капролактама (официальный оппонент д-р. хим. наук Козадеров О.А.); закономерностям, исследованным в процессе электроосаждения кобальта на частицы углерода в пасте, и их использование при разработке данной методики (официальный оппонент д-р. хим. наук Козадеров О.А.); устойчивости к дальнейшему окислению полученного композиционного носителя, контроль этого параметра, его влияние на функциональные характеристики катализатора (официальный оппонент д-р. хим. наук Козадеров О.А.); механизмам действия капролактама, ПВДФ, различных растворителей на процессы формирования металлической компоненты или композита, возможности образования системы «оболочка-ядро» за счет окисления поверхностных атомов кобальта (официальный оппонент канд. техн. наук Куриганова А.Б.); причинах менее положительных потенциалах окисления СО для биметаллических катализаторов (официальный оппонент канд. техн. наук Куриганова А.Б.); необходимости испытаний полученных катализаторов в мембранно-электродных блоках топливных элементов (д-р техн. наук Григорьев С.А.) о причинах выбора фторидно-аммониевого электролита для осаждения

металлов (д-р техн. наук Липкин М.С.); необходимости определения электрохимически активной площади поверхности методом окисления монослоя хемосорбированного СО (д-р техн. наук Бурлакова В.Э.), структуре биметаллических PtCo/C катализаторов по данным ПЭМ (д-р техн. наук Григорьев С.А.), устойчивости никеля и кобальта к коррозии в условиях работы топливного элемента (д-р техн. наук Липкин М.С.); меньшему изучению структуры носителей по сравнению со структурой катализаторов (д-р хим. наук Антипов А.Е.). Замечания по оформлению диссертации, недостаточному обоснованию актуальности темы диссертации, формулировке положений, выносимых на защиту, содержанию раздела Заключение, обозначению материалов и представлению результатов (ведущая организация, официальный оппонент д-р. хим. наук Козадеров О.А., официальный оппонент канд. техн. наук Куриганова А.Б., д-р физ.-мат. наук Гуревич С.А., д-р техн. наук Липкин М.С.).

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. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области электрохимии и электрохимической энергетики, имеет ученых, являющихся ведущими специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая методика электроосаждения кобальта на дисперсные частицы углерода в пасте, использующая сульфатные электролиты кобальтирования и позволяющая получать оксиды кобальта II или III на углеродном носителе с массовой долей оксида кобальта от 4.5 до 38.2 %

предложен новый подход к синтезу дисперсного SnO₂/C наноструктурного материала с меньшим размером наночастиц за счет добавки в электролит капролактама, по сравнению с аналогичным SnO₂/C материалом полученным без добавки, что позволяет повысить каталитическую активность платиносодержащих катализаторов, полученных на его основе, в реакции электровосстановления кислорода

доказаны:

- высокая каталитическая активность в реакциях окисления этанола и восстановления кислорода для Pt/(SnO₂/C) и PtSnNi/C материалов, полученных на композитных носителях, в реакциях окисления спиртов
- повышенная стабильность синтезированных PtCo/C катализаторов по сравнению с коммерческими Pt/C катализаторами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны:

- влияние токового режима, концентрации используемого электролита и состава углеродной пасты на характеристики получаемых композитных носителей и Pt-катализаторов на их основе;
- позитивная роль капролактама для снижения размера и увеличения равномерности пространственного распределения по поверхности носителя образующихся наночастиц SnO₂;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных физических и электрохимических методов исследования: циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала на вращающемся дисковом электроде и хроноамперометрия (Ametek VersaSTAT3), просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием поверхности (JEM-2100 или FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP), рентгенофазовый анализ (ARL X'TRA ЮФУ), рентгенофлуоресцентный анализ (РФС-001 НИИ физики ЮФУ) сканирующая электронная микроскопия (FE-SEM Zeiss SUPRA 25);

изложены:

- основные принципы получения би- и триметаллических катализаторов, на основе композитных оксидноуглеродных и металлуглеродных носителей;

- сведения о функциональных характеристиках полученных би- и триметаллических катализаторов: величинах площади электрохимически активной поверхности, стабильности, активности в реакциях электроокисления метанола и этанола и электровосстановления кислорода; **раскрыты** факторы, определяющие влияние режима электролиза и состава электролита на процесс электроосаждения олова на углерод, находящийся в суспензии;

изучена зависимость массовой доли осаждаемого металла от токового режима и концентрации электролита для оригинальной методики электроосаждения металлов на дисперсный углерод, нанесенный на катод в виде пасты;

проведена модернизация методов электроосаждения с целью получения композитных наноструктурированных металлуглеродных и оксидноуглеродных материалов для синтеза на их основе платиносодержащих катализаторов.

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

разработаны методики электроосаждения металлов на дисперсные углеродные носители, легко масштабируемые и апробированные при получении граммовых количеств композиционных носителей и платиносодержащих катализаторов различного состава;

определены перспективы применения разработанных би- и триметаллических катализаторов в каталитических слоях низкотемпературных топливных элементов с протонпроводящей мембраной;

представлены экспериментальные результаты, подтверждающие влияние состава и концентрации электролита, плотности тока, продолжительности пропускания тока в процессе электроосаждения на микроструктуру и электрохимическое поведение платиносодержащих катализаторов.

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 известных подходах и принципах электроосаждения в качестве способа получения композитных носителей;

идея базируется на использовании электролитических методов получения композитных носителей сложного состава и последующего химического нанесения на них платины с целью синтеза электрокатализаторов с высокими функциональными характеристиками;

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 выполнении экспериментальной части работы: разработка методики электроосаждения металлов на высокодисперсный углерод в виде суспензии или слоя пасты для получения композитных носителей, комплексное исследование состава, структуры и электрохимических характеристик платиносодержащих катализаторов, полученных на их основе, интерпретации полученных данных; в постановке задач и выборе необходимых методов исследования (совместно с научным руководителем); в обработке и представлении результатов, формулировании выводов и подготовке публикаций и патентов (совместно с соавторами).

В ходе защиты диссертации высказаны замечания о недостаточно подробном описании деталей процесса электроосаждения, границ применимости методов и обоснования выбора конкретных условий при использовании методики электроосаждения на углерод, находящийся в суспензии (д-р хим. наук Заболоцкий В.И., д-р хим. наук Никоненко В.В.), причинах изменения характеристик материалов полученных в присутствии капролактама, обосновании его выбора в качестве добавки и его возможное присутствие в материале после синтеза (д-р хим. наук Смирнова Н.В., д-р хим. наук Гусев А.Н.), особенностях определения массовой доли металлической компоненты и фазового состава носителей (д-р хим. наук Лисневская И.В.), степени оригинальности методики электроосаждения, границах ее применимости и перспективах дальнейшего развития (д-р хим. наук

Заболоцкий В.И., д-р хим. наук Буков Н.Н.), влиянии токового режима на процессы электроосаждения на углеродные носители (д-р хим. наук Шельдешов Н.В.), природе связи частиц металлов с поверхностью углерода (д-р хим. наук Буков Н.Н.), возможности масштабирования процессов электроосаждения (д-р хим. наук Никоненко В.В.).

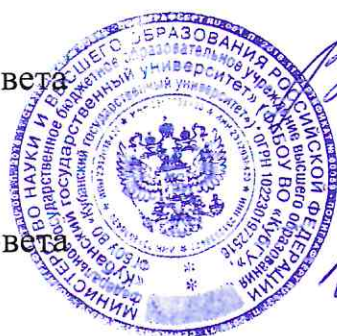
Соискатель, Мауэр Дмитрий Константинович, ответил на критические замечания: обосновал выбор условий и границы применимости электроосаждения и использование метода РФА для определения фазового состава носителей, конкретизировал причины изменения свойств материалов в присутствии капролактама и объяснил его выбор, и заданные ему в ходе заседания вопросы, привел собственную аргументацию в интерпретации данных, а также согласился с рядом замечаний и рекомендаций.

На заседании от 20 апреля 2023 г. диссертационный совет принял решение: за выполнение важной научной задачи в электрохимии – разработку и усовершенствование методик электроосаждения металлов на высокодисперсный углерод в виде суспензии или слоя пасты для получения композитных носителей и комплексное исследование состава, структуры и электрохимических характеристик платиносодержащих катализаторов, полученных на их основе, присудить Мауэру Дмитрию Константиновичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 12, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.И. Заболоцкий

С.А. Шкирская
20.04.2023