

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Новомлинского Ивана Николаевича

«Платиновые электрокатализаторы на композиционных и оксидных носителях»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.05 – электрохимия

В настоящее время прогресс разнообразных автономных технических устройств и одновременный рост их энергопотребления требуют постоянного повышения мощности и энергоемкости систем их энергообеспечения. В этой связи, все большую значимость приобретают низкотемпературные водородо-воздушные и метанольные топливные элементы (ТЭ), демонстрирующие высокие мощностные характеристики в сочетании с быстрым запуском и низкими рабочими температурами. В настоящее время опубликовано большое количество работ посвященным электрокатализаторам на основе неуглеродных носителей, из которых очевидно, что платиновые электрокатализаторы на основе оксидных носителей представляют интерес (стабильность, трехграничный эффект и др.) и, в то же время, их использование ставит ряд проблем, требующих решения. В числе этих проблем а) необходимость обеспечения высокой электронной проводимости носителя, минимизация количества наночастиц (НЧ) платины, «выключенных» из электрокатализа; б) обеспечение высокой площади поверхности носителя, пригодной для равномерного закрепления неагрегированных (предотвращение агрегации) НЧ платины; в) обеспечение высокой микропористости каталитического слоя в мембранно-электродном блоке (МЭБ), необходимое для эффективного подвода реагентов и отвода продуктов (H_2O и CO_2) к/от НЧ платины; г) равномерное размещение макромолекул нафiona в сформированном каталитическом слое. Попытки решить эти проблемы связаны как с повышением электронной проводимости частиц самого носителя, так и с формированием углеродсодержащих композитов, в которых углерод играет роль электропроводящей и порообразующей добавки. В последнем случае важно обеспечить оптимальные состав и структуру MO_x/C композитов, оценить влияние углерода на активность и стабильность таких материалов. Также очевидно, что развитие методик получения самих электрокатализаторов, оксидных или композиционных носителей расширяет возможности управления составом и структурой активных материалов и может быть весьма полезно для разработки технологичных методов их производства. Все это, без сомнения, обуславливает **актуальность** темы диссертационной работы И.Н. Новомлинского.

Цель и задачи исследования четко сформулированы и характеризуют основные разрабатываемые вопросы в рамках диссертационной работы.

Научная новизна диссертационной работы четко просматривается: разработан оригинальный метод синтеза дисперсных М/С и MO_x/C материалов, базирующийся на электроосаждении металлов из растворов их соединений на частицы углеродного носителя, находящиеся в суспензии; получены нанесенные на дисперсные неуглеродные носители (TiO_2 , SnO_2) наноструктурные платиновые электрокатализаторы, сочетающие повышенную, по сравнению с Pt/C аналогами, устойчивость к деградации; установлено, что увеличение электронной проводимости каталитически активных Pt/ SnO_2 и Pt/ TiO_2 материалов за счет их смешения с углеродной сажей позволяет повысить масс-активность электрокатализаторов; получены электрокатализаторы на основе оксидно-углеродного нанокompозита (SnO_2/C), обладающие повышенной активностью в реакции восстановления кислорода (РВК) и устойчивостью к деградации по сравнению с коммерческими аналогами; установлено, что использование композиционного оксидно-углеродного (SnO_2/C) носителя позволяет существенно увеличить активность платины в реакциях электроокисления спиртов и оксида углерода (II).

Работа отличается очевидной **теоретической значимостью**: развиты теоретические представления о влиянии состава и структуры платиносодержащих систем на основе оксидов металлов (олова и титана), и их композиций с углеродом, на электрохимическое поведение таких материалов при их использовании в качестве электрокатализаторов РВК, реакций электроокисления спиртов и СО.

Четко просматривается **практическая значимость** диссертационной работы: разработан оригинальный метод синтеза дисперсных М/С и MO_x/C материалов, базирующийся на электроосаждении металлов из растворов их соединений на находящиеся в суспензии частицы углеродного носителя. Наночастицы платины, нанесенные на данные носители, могут обладать повышенной активностью в токообразующих реакциях и устойчивостью к деградации по сравнению с коммерческими аналогами. Получены платиносодержащие электрокатализаторы на основе оксидных и композиционного (SnO_2/C) носителей, перспективные для применения в низкотемпературных топливных элементах (НТЭ).

Работа выполнена с использованием комплекса **современных** физико-химических методов анализа и измерительных приборов: рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием поверхности, рентгенофазовый анализ, циклическая вольтамперометрия, вращающийся дисковый электрод.

Основные положения, выносимые на защиту, отражают наиболее важные аспекты работы, составляющие ее новизну:

1. Способ электрохимического осаждения металлов на поверхность находящегося в суспензии углеродного носителя, позволяет формировать равномерные наноструктурные композиты М/С или MO_x/C .

2. Использование наночастиц диоксида олова и диоксида титана в качестве носителя позволяет увеличить стабильность электрокатализаторов по сравнению с Pt/C.

3. Использование композиционного носителя SnO_2/C , полученного методом электрохимического осаждения, вместо углеродной сажи (Vulcan XC72) позволяет повысить активность платины в РВК и устойчивость катализатора к деградации за счет влияния SnO_2 .

4. Платиновые электрокатализаторы на основе композиционных носителей SnO_2/C обладают более высокой активностью в реакциях электроокисления спиртов и СО по сравнению со стандартными Pt/C образцами.

Четко просматривается **личный вклад соискателя**, заслуга которого состоит в разработке оригинальной методики получения композиционных носителей и электрокатализаторов, в изучении их состава, структуры и электрохимического поведения. Автором сформулированы задачи и выбраны методы исследования, получены Pt/C, SnO_2/C , Pt/(SnO_2/C) материалы, изучены структурные характеристики трехкомпонентных катализаторов, кинетика реакций электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов, выполнены коррозионно-морфологические испытания, а также произведена интерпретация полученных результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физических и физико-химических методов исследования и согласованием результатов, полученных этими методами. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров. В ряде аспектов полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе И.Н. Новомлинского, прошли серьезную **апробацию**: соискателем сделаны доклады на ряде Международных конференций: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2017, 2019); VI и VII Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах – ФАГРАН» (Воронеж, 2015; 2018); Международной конференции молодых ученых «Менделеев-2017» (СПб, 2017); 14-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, 2018); Международной научно-технической конференции "Нанотехнологии функциональных материалов - 16" (СПб, 2016), 14-ой Конференции «Физико – химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2018); 10-ой Конференции «Физико – химические проблемы возобновляемой энергетики» (СПб, 2013).

Основное содержание диссертационной работы изложено в 5 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК. По результатам исследования получены 3 авторских свидетельства: 2 патента на изобретения и 1 программа для ЭВМ.

Структура диссертации И.Н. Новомлинского включает: введение, 7 глав, выводы. Диссертация изложена на 129 страницах, содержит 39 рисунков, 7 таблиц и список литературы (157 наименований).

Основные результаты диссертационного исследования И.Н. Новомлинского четко и емко сформулированы в **выводах**, которые адекватно отражают содержание диссертации. Целесообразно вкратце их обозначить.

1. Разработан оригинальный метод получения дисперсных М/С (М=Cu, Ag, Pt) и MO_x/C (М=Sn, Cu) материалов посредством электроосаждения металла на находящиеся в суспензии частицы углеродного носителя. Методом электрокристаллизации из углеродной суспензии получены Pt/C электрокатализаторы, содержащие 9-14% масс. Pt, а также

наноструктурные SnO₂/C материалы, содержащие до 42% масс. оксида олова (IV) в виде наночастиц размером ~ 2.9 нм.

2. Синтезированы оксидные наноструктурные материалы SnO₂ и TiO₂, характеризующиеся площадью поверхности и средним размером кристаллитов 122 м²/г / 3-4 нм и 104 м²/г / 21 нм, соответственно. Нанесением наночастиц Pt на поверхность этих материалов получены электрокатализаторы, проявляющие высокую коррозионно-морфологическую стабильность, существенно превышающую стабильность Pt/C аналогов, особенно в режиме «жесткого» стресс-тестирования (диапазон потенциалов 0.6 – 1.4 В). Добавление углеродной сажи к Pt/MO₂ (M = Sn, Ti) катализаторам приводит к увеличению доли электроактивных частиц платины и, как следствие, к повышению значений ЭХАП и масс-активности в РВК. При этом добавка углеродного носителя не приводит к снижению устойчивости к деградации.

3. Химическим восстановлением Pt(IV) на частицах электролитически полученного SnO₂/C носителя синтезированы Pt/(SnO₂/C) катализаторы, в которых НЧ платины сохраняют электрический контакт с углеродом благодаря малому размеру НЧ диоксида олова. Площадь электрохимически активной поверхности платины в большинстве Pt/(SnO₂/C) катализаторов, содержащих 20% масс. Pt, близка к 90 м²/г(Pt). Модификация углеродного носителя наночастицами оксида олова позволила повысить коррозионно-морфологическую стабильность катализаторов в условиях вольтамперометрического стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.4 В и позитивно повлияла на активность в РВК при использовании носителей, содержащих 25-29% масс. SnO₂.

4. По сравнению с Pt/C аналогами, Pt/(SnO₂/C) катализаторы демонстрируют более высокую активность при электроокислении метилового и этилового спиртов, и оксида углерода (II). При этом потенциал начала окисления спиртов и СО сдвигается в область меньших потенциалов по сравнению с Pt/C материалами.

Диссертация хорошо оформлена и иллюстрирована.

Замечания по диссертации:

1. Целесообразно было бы расширить вводную часть как автореферата, так и диссертации, дополнив их кратким обзором современного состояния электрохимической

энергетики и роли, которая отводится в ней топливным элементам, в которых используются исследуемые в работе электрокатализаторы.

2. В литературном обзоре диссертации указано, что при получении Pt-содержащих электрокатализаторов в форме наночастиц на носителе из оксидов переходных металлов достаточно остро встает проблема электропроводности носителя. Собственная электропроводность оксидов, как правило, невелика, однако она может быть заметно повышена созданием дефектов в структуре оксидов. К сожалению, данный очень интересный аспект не получил развития в диссертации и не был проверен экспериментально. Вместо этого автор сосредоточился на разработке композитов на основе оксидов металлов и различных углеродных материалов, а также получении сплошных слоев наночастиц электрокатализаторов. В этой связи можно задать автору вопрос: проводилось ли сравнение эффективности различных подходов к повышению электропроводности – путем создания дефектной структуры оксидов, создания углеродсодержащих композитов и сплошных слоев наночастиц по литературным или своим собственным экспериментальным данным?

3. Одним из наиболее информативных методов исследования электрохимических характеристик электродных материалов является метод спектроскопии электродного импеданса. В то же время, автор не воспользовался этим методом в своей работе. Между тем, его использование позволило бы оценить вклады различных контактов между компонентами композитных электродных материалов в общую электропроводность композита. Такое исследование могло бы послужить дополнительным способом оценки эффективности различных способов создания электрокаталитических материалов на различных носителях.

Сделанные замечания не умаляют высокой теоретической и практической значимости работы, и не влияют на ее общую высокую оценку.

Диссертационная работа Новомлинского Ивана Николаевича «Платиновые электрокатализаторы на композиционных и оксидных носителях» удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 02.08.2016); она представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, либо изложены новые

научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие значение для развития теоретических основ и экспериментальной реализации методов получения платиновых наноструктурных катализаторов на основе оксидных MO_2 ($M=Sn, Ti$) и композиционных (SnO_2/C) носителей, демонстрирующих высокие функциональные характеристики – стабильность и активность в реакциях электровосстановления кислорода, электроокисления спиртов и оксида углерода II. По актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине и значимости выводов эта работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и может служить основанием для присуждения ее автору, Новомлинскому Ивану Николаевичу ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), профессор кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012 г. Саратов, ул. Астраханская, 83

e-mail: ivanischevav@inbox.ru



Иванищев Александр Викторович

Подпись д.х.н., профессора Иванищева А.В. удостоверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»

к.х.н., доцент



Федусенко И.В.