

**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**

**Актуальность темы диссертации**

Оптимизация химического состава, нано- и микроструктуры, морфологии поверхности платиносодержащих электродных материалов с целью получения наиболее активных и устойчивых к деградации катализаторов является важной задачей современной электрохимии низкотемпературных топливных элементов. Использование альтернативных по отношению к традиционным углеродным носителям неорганических оксидов, характеризующихся более высокой коррозионной стойкостью и стабильной морфологией, позволяет увеличивать срок функционирования катализаторов. Синтезируемые композиционные материалы достаточно универсальны, поскольку проявляют высокую активность в отношении не только катодной реакции восстановления кислорода, но и анодного процесса с участием различных восстановителей, а также могут быть относительно толерантными к продуктам их окисления. В то же время необходимость решения задачи одновременного обеспечения достаточно высоких электропроводности, удельной поверхности и каталитической активности синтезируемых электродных материалов требует развития электрохимии топливных элементов с платиновыми катализаторами, а потому делает диссертационное исследование Новомлинского И.Н. актуальным.

Указанные факторы определили формулировку конкретной цели данного диссертационного исследования, которая состоит, согласно тексту диссертации, в получении платиновых наноструктурных катализаторов на основе оксидных  $MO_2$  ( $M=Sn, Ti$ ) и композиционных ( $SnO_2/C$ ) носителей, демонстрирующих высокие функциональные характеристики, а именно стабильность и активность в реакциях электровосстановления кислорода, электроокисления спиртов и монооксида углерода.

Диссертационная работа выполнена в рамках проекта Минобрнауки РФ (соглашение № 13.3005.2017/ПЧ), а также поддержана грантами Российского Научного Фонда (№16-19-10115) и Южного федерального университета (№ 213.01-07.2014/ПЧВГ).

## **Общая характеристика работы**

**Структура диссертации.** Диссертация И.Н. Новомлинского состоит из введения, семи глав, выводов, списка использованных литературных источников из 157 наименований. Материал диссертации изложен на 129 страницах машинописного текста, включая 39 рисунков и 7 таблиц.

Во **введении** кратко обоснована актуальность темы диссертации, определены цели работы, сформулирована научная новизна результатов, их теоретическая и практическая значимость, а также выносимые на защиту научные положения. Приведены сведения о личном вкладе автора работы, достоверности полученных результатов, их публикации и апробации на международных и всероссийских конференциях.

**Глава 1** посвящена обзору работ, посвященных различным типам катализаторов для водородо-воздушных и спиртовых низкотемпературных топливных элементов. Показано, что совершенствование каталитически активных электродных материалов, методов их синтеза, а также использование альтернативных углеродным оксидным носителей предполагает оптимизацию таких важнейших характеристик, как размер наночастиц и площадь электрохимически активной поверхности платины, удельная активность в катодной и анодной реакциях, а также устойчивость к деградации в процессе функционирования устройства. Автором проведен сравнительный анализ методов синтеза платиносодержащих электрокатализаторов, описаны основные способы получения неуглеродных носителей и нанесения наночастиц платины на их поверхность. Обзор литературы дает достаточно полное представление о современном состоянии науки в рассматриваемой области.

**В главе 2** описаны методики химического и электрохимического получения платиносодержащих электрокаталитических материалов на основе углеродного, оксидных SnO<sub>2</sub>- и TiO<sub>2</sub>-, а также композиционного SnO<sub>2</sub>/C-носителей. Проведено подробное описание методик определения химического состава, структуры, электрохимически активной поверхности, каталитической активности и степени деградации синтезированных электрокатализаторов с использованием методов гравиметрии, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также электрохимических методов.

**В 3-й главе** приведено описание оригинального метода электрохимического осаждения металлов (Cu, Ag, Pt, Sn) на микрочастицы углеродного носителя в суспензии. Показано, что синтезируемые материалы являются макрооднородными по составу, причем в результате последующего окисления нанокристаллов олова может быть получен композиционный SnO<sub>2</sub>/C-материал, являющийся перспективным для получения трехкомпонентных Pt/SnO<sub>2</sub>/C-электрокатализаторов.

**В 4-й и 5-й главах** описано получение электрокаталитических материалов Pt/SnO<sub>2</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub> нанесением наночастиц платины на безуглеродные наноструктурные SnO<sub>2</sub>- и TiO<sub>2</sub>-носители, синтезированные химическим осаждением и гидротермальным методом, соответственно. Механическим смешением полученных материалов с сажей удалось получить стабильные к деградации катализаторы, характеризующиеся сравнительно высокой электрохимически активной поверхностью.

**В главах 6 и 7** описываются структурные характеристики и электрохимическое поведение оригинальных трехкомпонентных Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)-электрокатализаторов, полученных химическим осаждением наночастиц платины на оксидно-углеродные композиты SnO<sub>2</sub>/C с различным содержанием оксида олова. Установлено, что оптимальными с точки зрения стабильности и каталитической активности в отношении реакции восстановления кислорода являются материалы, содержащие 25-30% SnO<sub>2</sub>. Кроме того, показано, что использование SnO<sub>2</sub>/C-носителя приводит к росту активности Pt-содержащих катализаторов в реакциях электроокисления метанола и этанола, а также повышению толерантности по отношению к продуктам их окисления, включая монооксид углерода.

**Выводы**, сделанные автором по материалам диссертации, являются логичными, подтверждаются экспериментами, полностью раскрывают содержание работы, не противоречат известным в настоящее время научным фактам по данной тематике.

Таким образом, в ходе выполнения диссертационного исследования автор достиг поставленных целей.

#### **Научная новизна исследования и полученных результатов**

1) Разработан оригинальный метод получения наноструктурных металл-углеродных и оксидно-углеродных материалов, основанный на электрохимическом осаждении металлов из водных растворов их соединений на частицы углеродного носителя, находящиеся в суспензии.

2) Показано, что наноструктурные Pt-содержащие электрокатализаторы, синтезированные нанесением платины на дисперсные оксидные TiO<sub>2</sub>- и SnO<sub>2</sub>-носители, характеризуются повышенной стабильностью к деградации в сравнении с аналогичными Pt/C-материалами.

3) Найдено, что механическое смешение Pt/SnO<sub>2</sub>- и Pt/TiO<sub>2</sub>-материалов с углеродной сажей позволяет получать электрокатализаторы, характеризующиеся относительно высокими электронной проводимостью и масс-активностью в реакции восстановления кислорода.

4) Установлено, что синтезированные трехкомпонентные электрокаталитически активные платиносодержащие материалы на основе оксидно-углеродного нанокompозита SnO<sub>2</sub>/C обладают повышенной активностью в реакциях восстановления кислорода,

электроокисления метанола, этанола, монооксида углерода, а также более устойчивы к деградации по сравнению с коммерческими аналогами.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Развиты представления о роли химического состава и наноструктуры платино-содержащих материалов на основе  $\text{SnO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , а также оксидно-углеродных композитов в электрокаталитических реакциях восстановления кислорода, электроокисления спиртов и оксида углерода (II). Установлено, что на всех синтезированных в работе материалах электровосстановление кислорода протекает по четырехэлектронному механизму.

Разработан оригинальный метод синтеза высокодисперсных металл-углеродных и оксидно-углеродных материалов электрохимическим осаждением металлов на находящиеся в суспензии частицы углеродного носителя. Показано, что нанесенные на данные носители наночастицы Pt могут обладать повышенной активностью в анодной и катодной реакциях, а в сравнении с коммерческими аналогами полученные в работе электрокаталитические композиционные материалы обладают повышенной стабильностью. Обоснована перспективность использования синтезированных автором Pt-содержащих каталитических материалов на основе оксидных и композиционного ( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) носителей в водородо-воздушных и спиртовых низкотемпературных топливных элементах при условии оптимизации их химического состава и структуры.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации**

Обоснованность результатов, полученных соискателем, основывается на корректности использованных в работе экспериментальных методик, согласованности данных эксперимента и строгих научных выводах.

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

### **Замечания и вопросы по диссертационной работе**

Принципиальных замечаний нет, однако при чтении диссертации и автореферата возникают некоторые замечания и вопросы:

1. Во введении не сформулированы задачи диссертационного исследования. В обзоре литературы отсутствует заключение, в котором логично было бы сформулировать нерешенные вопросы, определяющие поставленные в работе цели исследования.

2. Насколько велика, по мнению автора, вероятность осаждения платины на поверхности наночастиц диоксида олова по пути, обозначенном на рис. 6.2Б, учитывая его полупроводниковый характер?

3. В разделе 7.3 «Влияние состава ...» на самом деле отсутствуют данные о роли состава оксидно-углеродного носителя на потенциалы начала электроокисления спиртов, так как эти потенциалы не определены.

4. На чем основывается хроноамперометрическая методика оценки толерантности катализаторов к продуктам электроокисления спиртов? Чем обусловлен наблюдаемый спад тока? На рис. 7.2 и 7.4 отсутствуют доверительные интервалы, что не позволяет достоверно сравнить значения  $I_{\tau=1800}$ . При этом разброс значений  $I_{\tau=1800}$  для этанола составляет  $\approx 0.4$  А/м<sup>2</sup>, для метанола  $\approx 0.2$  А/м<sup>2</sup>, однако автор делает вывод, что в отличие от СН<sub>3</sub>ОН, в случае С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН токи по окончании исследования толерантности к продуктам электроокисления одинаковы для всех образцов.

5. В работе имеются неточные выражения и опечатки, например:

- «реакции восстановления формальдегида» (с. 21), «электросажение» (с. 23), «гидрооксид» (несколько раз по тексту), «массовая доля патины» (с. 35), «монооксид углерода» (с. 35), «в течении» (с. 37), «для проведение» (с. 44), «равномерные композиции» (с. 9), «для определение среднего размера» (с. 42);

- в таблицах 6.2 и 6.3 дублируются данные, их следовало объединить. Главы 4 и 5, 6 и 7 также следовало, по мнению оппонента, попарно объединить, поскольку концептуально они посвящены решению одних и тех же задач, но для разных материалов;

- на с. 35 - цитата «Для синтеза Pt/C и PtCu/C...», однако по тексту диссертации не удалось найти, где в работе использовался материал PtCu/C;

- на рис. 6.6Б не обозначены столбцы голубого цвета;

- на рис. 7.2 приведены отрицательные значения на оси времени;

- подписи к рис. 7.2 и 7.4 совпадают;

- на с. 89 и 99 упоминаются отсутствующие в диссертации главы 3.1, 3.2 и 3.3.

Указанные замечания могут рассматриваться как пожелания в дальнейшей работе, не умаляют достоинств диссертационной работы И.Н. Новомлинского, выполненной им на высоком научном уровне.

### **Заключение**

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 5 статей - в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 4 статьи - в журналах, индексируемых в между-

