

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Мауэра Дмитрия Константиновича на тему
«ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

Создание новых высокоактивных и стабильных электрокатализаторов для твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) является важной задачей современного электрохимического материаловедения. Особую роль при этом играет выбор носителя для наночастиц катализатора. Применение композиционных носителей «оксид металла/углерод» вместо чистого углерода является перспективным направлением оптимизации основных характеристик каталитических материалов для ТПТЭ. К преимуществам электрокатализаторов на основе композитных носителей, получаемых электроосаждением металлов на углерод, можно отнести повышение стабильности и более равномерное распределение наночастиц металла, вследствие чего увеличивается площадь электрохимически активной поверхности катализатора и его устойчивость к деградации, растворению и отравлению промежуточными продуктами электродной реакции. При этом нерешенной остается проблема по разработке универсальных методов синтеза наноструктурированных композиционных носителей «оксид металла-углерод» и электрокаталитических материалов на их основе, содержащих различные металлы и характеризующихся оптимальным распределением наночастиц по поверхности дисперсных углеродных частиц, а также высокой активностью и стабильностью в электродных реакциях в ТПТЭ, что делает диссертационное исследование Мауэра Д.К. актуальным.

Указанные факторы определили формулировку конкретной цели данного диссертационного исследования, которая состоит, согласно тексту диссертации, в разработке и усовершенствовании масштабируемых методов электроосаждения металлов (олова, никеля, кобальта) на углерод для получения композитных Me-MeO_x/C носителей и Pt-содержащих катализаторов на их основе для топливных элементов с протонообменной мембраной.

Диссертационная работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки РФ вузам в сфере научной деятельности (соглашения № 13.3005.2017/ПЧ и ГЗ), а также поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-33-9014).

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Мауэра Д.К., изложенная на 151 странице, состоит из введения, списка обозначений и сокращений, пяти глав, заключения и списка использованных источников.

В первой главе описаны принципы функционирования и основные компоненты низкотемпературных топливных элементов. Критически анализируются методы синтеза и ключевые электрохимические характеристики катализаторов, включая би- и триметаллические, а также платиновые, нанесенные на оксидные и композитные носители. Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования, используемых способов синтеза катализаторов. В третьей главе приведены результаты оптимизации процесса электроосаждения при синтезе SnO_2/C и SnNi/C носителей, изучено электрохимическое поведение катализаторов на их основе. В четвертой главе выявлены оптимальные условия синтеза композитных носителей электроосаждением кобальта на дисперсный углерод и исследована активность PtCo/C катализаторов, полученных осаждением на CoO/C материалы. Пятая глава включает описание оригинальной методики получения композитного носителя электроосаждением кобальта на дисперсные частицы, находящиеся в углеродной пасте. Проанализированы данные об активности в реакции восстановления кислорода и стабильности электрокатализаторов, полученных нанесением платины на носитель $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$.

В диссертации 40 рисунков, 19 таблиц, список использованных источников насчитывает 203 наименования.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа.

Оценка новизны полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых следующие:

– Впервые показано, что катализаторы на основе композитного носителя SnO_2/C , полученного в присутствии капролактама, проявляют более высокую активность в реакции восстановления кислорода по сравнению с аналогами, синтезированными без введения капролактама в электролит оловянирования, за счет снижения размера кристаллитов SnO_2 и более равномерного пространственного распределения как частиц носителя, так и формируемых на его поверхности наночастиц платины;

– Впервые подтверждена возможность получения эффективных композиционных наноструктурных носителей электроосаждением никеля и кобальта на дисперсные частицы углерода, находящиеся в суспензии. Найдено, что синтезированные на их основе PtSnNi/C -катализаторы демонстрируют более высокие функциональные характеристики по сравнению с коммерческими Pt/C и PtRu/C -катализаторами;

– Разработана оригинальная методика получения композитных материалов с высокой (до 38.2%) массовой долей оксида кобальта электроосаждением металла на частицы углеродной пасты, а также рентгеноаморфных наноразмерных PtCo/C катализаторов на их основе, характеризующихся

значительно более высокими стабильностью и активностью в реакции восстановления кислорода по сравнению с коммерческими Pt/C-катализаторами.

В целом полученные автором результаты являются новыми знаниями в области электрокатализа, имеют существенную теоретическую значимость и вносят вклад в развитие электрохимии топливных элементов с платиновыми катализаторами.

Практическая значимость диссертации обусловлена разработкой масштабируемых методик электроосаждения металлов на дисперсный углерод, находящийся в виде суспензии или пасты, которые могут быть положены в основу промышленных способов производства многокомпонентных платиносодержащих электрокатализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной. Практическая значимость диссертации подтверждается 2 патентами РФ на изобретение.

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 (включая рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализ, просвечивающую электронную микроскопию, циклическую вольтамперометрию, хронопотенциометрию, вращающийся дисковый электрод) 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.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 15 печатных работах, в том числе основные результаты в 4 статьях в журналах, реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science и входящих в перечень ВАК, 2 патентах РФ на изобретение и многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Мауэра Д.К. производит благоприятное впечатление, при этом имеется несколько замечаний:

1. В разделе «Актуальность темы» автором диссертации сделан акцент на высокой стоимости платиносодержащих катализаторов для ТПТЭ, необходимости решения задачи по минимизации содержания платины, ее замене на сплавы с другими металлами, тогда как диссертационная работа посвящена не перечисленным проблемам, а разработке новых способов синтеза композиционных носителей.

2. В разделе «Научная новизна работы» отмечается, что «Адсорбция капролактама ... обуславливает меньший размер и более равномерное пространственное распределение ... наночастиц SnO₂». Непонятно, подтверждена ли в работе адсорбция капролактама. Если же этот вывод делается на основе анализа источников, то его не следовало давать в разделе, посвященном новизне работы, а включить его в обзор литературы.

3. Автор работы утверждает, что «Исследованы закономерности процесса электроосаждения кобальта на частицы углерода в пасте, позволившие разработать оригинальную методику получения композитных материалов...» (стр. 5 автореферата и стр. 9 диссертации), при этом из текста диссертации неясно, какие именно закономерности были исследованы и как они были использованы при разработке методики.

4. Оксиды в композиционных материалах образуются из-за пониженной термодинамической стабильности наноразмерных частиц металла «вследствие взаимодействия с растворенным кислородом в процессе синтеза и с кислородом воздуха в процессе фильтрования, и сушки материалов» (стр. 53-54 диссертации). При этом остается нераскрытым, насколько устойчивым к дальнейшему окислению является полученный композиционный носитель, меняется ли во времени соотношение металл/оксид металла, является ли оно контролируемым параметром и как влияет на функциональные характеристики катализатора.

5. Диссертация и автореферат не лишены опечаток. Нет единообразия в обозначении исследованных материалов (например, носитель обозначается Co_xO_y/C, а каталитический материал на его основе - PtCo/C).

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

Заключение

В целом диссертация Мауэра Д.К. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для развития теории и приложений процессов электроосаждения металлов и сплавов, используемых при создании электрокаталитических материалов для низкотемпературных топливных элементов. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия:

п.4. Динамика процессов на межфазных границах (кинетика элементарных стадий электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ. Электрохимические процессы на пористых электродах, макрокинетика электродных процессов. Трехмерные проточные электроды;

п.8. Электрохимические аспекты коррозии и защиты от коррозии; пассивность. Теория и приложения процессов осаждения металлов, сплавов и др. неорганических материалов, образования и растворения фаз; процессы электроосаждения, травления электрополировки, электрохимического формообразования, микро- и наноструктурирование поверхности. Темплатные и безмасковые процессы локального электрохимического осаждения, растворения и оксидирования металлов и полупроводников.

п.10. Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран. Теория, исследование и моделирование химических источников тока (первичных элементов, аккумуляторов, топливных элементов, суперконденсаторов, проточных редокс-батарей). Устройства для преобразования и временного запасаания электрической энергии;

а ее автор Мауэр Дмитрий Константинович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (специальность 02.00.04 «Физическая химия»),
доцент, проректор по науке, инновациям и цифровизации,
заведующий кафедрой физической химии

Козадеров Олег Александрович
31.03.2023

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)
Адрес: Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1
Телефон: +7(473)2208546
E-mail: ok@chem.vsu.ru

Подпись Козадерова О.А. заверяю

Ученый секретарь
Ученого совета ФГБОУ ВО «ВГУ»



Лопаева Мария Артуровна