

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Мауэра Дмитрия Константиновича
«Платиносодержащие катализаторы на основе композитных носителей,
полученных методами электроосаждения»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

1. Актуальность темы исследования

Одним из основных направлений повышения эффективности работы низкотемпературных топливных элементов (НТЭ) является разработка высокоактивных электрокатализаторов, которые бы обладали как высокой каталитической активностью в процессах, протекающих в НТЭ, так и толерантностью по отношению к каталитическим ядам (СО и СО-подобные интермедиаты).

Наиболее эффективными катализаторами для процессов, протекающих в НТЭ является платина, и многочисленные попытки полной замены платины на неблагородные металлы к успеху так и не привели. В этой связи внимание исследователей направлено на повышение эффективности использования платины. Достигается это применением некоторых стратегий: повышения электрохимически активной площади поверхности Pt-содержащего катализатора, получение частиц платины с определенными кристаллографическими характеристиками.

В диссертационной работе Мауэра Д.К. применены стратегии частичной замены платины на неблагородный компонент путем их сплавления и применение композиционных носителей для наночастиц платины или ее сплавов, состав которых отличен от состава носителей коммерческих платиновых катализаторов для НТЭ. Кроме того, показана возможность оптимизации микроструктурных характеристик таких катализаторов. В этой связи, диссертационное исследование Мауэра Дмитрия Константиновича, направленное на разработку масштабируемых подходов к получению композитных носителей и Pt-содержащих катализаторов для НТЭ, несомненно актуально.

Актуальность работы также подтверждается тем, что исследование выполнялось в рамках госзадания Минобрнауки РФ (соглашения №13.3005.2017/ПЧ и ГЗ), и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-33-9014).

2. Научная новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций:

- впервые установлена корреляция между электрокаталитической активностью платинового катализатора на основе SnO_2/C носителя в реакции восстановления кислорода (РВК), его микроструктурными характеристиками и присутствием капролактама в процессе электрохимического синтеза композитного носителя, что позволило оптимизировать $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{C}$ катализатор с точки зрения его состава и микроструктуры;
- впервые предложен подход к электроосаждению никеля и кобальта на частицы углеродного носителя, находящиеся в суспензии, что позволило получить композиционные носители, содержащие фазы $\text{Ni}(\text{SnOH})_6$, Ni и NiO или Co_xO_y и Pt-содержащие катализаторы, характеризующихся высокими активностью и стабильностью в РВК и в реакциях окисления спиртов;
- усовершенствован подход к получению CoO/C материалов электроосаждением кобальта на углеродную пасту и впервые показано влияние присутствия N-метилпирролидана и глицерина на процесс электроосаждения кобальта на частицы углерода в пасте, проведена оптимизация токовых режимов, что позволило контролировать содержание оксидной фазы кобальта в составе композитного носителя.

3. Практическая значимость результатов

Автором разработаны подходы к получению композитных носителей на основе Sn , Ni и Co путем электроосаждения соответствующих металлов на дисперсный углерод, находящийся в суспензии, либо нанесенный на катод в виде пасты. Разработанные способы были запатентованы. Применение композитных носителей, полученных с применением разработанных подходов в составе платино-содержащих катализаторов позволило повысить каталитическую активность и стабильность таких катализаторов в процессах, протекающих в низкотемпературных топливных элементах в том числе и с прямым окислением спиртов.

4. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Полученные закономерности по кинетике и механизме процессов, протекающих при электроосаждении металлов на дисперсный углерод, находящийся в суспензии, либо нанесенный на катод в виде пасты, в том числе в присутствии капролактама представляют несомненный интерес для специалистов в области получения каталитически активных материалов для НТЭ, занимающихся синтезом органических веществ, работающих над

вопросами повышения экологичности производства. Представленные в диссертационной работе результаты могут быть использованы в учебном процессе подготовки бакалавров, магистров и аспирантов в вузах химического и химико-технологического профилей.

4. Достоверность и обоснованность результатов исследования

Достоверность и обоснованность результатов исследований обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса электрохимических методов исследования кинетики химических процессов (циклическая вольтамперометрия, метод вращающегося дискового электрода) и современных физических методов исследования морфологии и состава каталитических материалов (просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгенофлюоресцентный анализ).

Проведенные исследования отличаются новизной, а их достоверность подтверждается соответствием результатов, опубликованных в научной литературе и корректно принятыми допущениями. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электрохимии.

Основные научные результаты диссертации достаточно полно изложены в 4 публикациях в изданиях, рекомендованных Минобрнауки России, и обсуждались на международных и всероссийских конференциях. Всего по теме диссертации опубликовано 13 печатных работ и 2 патента РФ на изобретения.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

5. Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Мауэра Д. К. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже вопросов и замечаний:

1. В работе не приведено обоснование выбора капролактама в качестве добавки к электролитам электроосаждения в сравнении с другими возможными добавками органической природы. Следовало бы также обосновать выбор N-метилпирролидона, глицерина в качестве растворителя и поливинилиденфторида (ПВДФ) в качестве добавки в процессе электрохимического синтеза CoO/C (раздел 5.1).
2. Каковы механизмы действия капролактама, ПВДФ, различных растворителей на процессы формирования металлической компоненты или композита?

3. Автор отмечает, что «...окисление СО для всех биметаллических катализаторов начинается при менее положительных потенциалах, чем для коммерческих Pt/C. Это косвенно свидетельствует о меньшей восприимчивости полученных биметаллических систем к отравлению СО...». Однако это может быть обусловлено и размерным эффектом: полученные автором каталитические системы характеризуются большим размером частиц PtCo по сравнению с Pt наночастицами в коммерческих образцах, что подтверждается ПЭМ-изображениями (рис. 5.4).
4. Не согласна с утверждением Автора – «...можно предположить, что окислению подвергаются только поверхностные атомы кобальта с образованием Co-O, тогда как внутри сохраняются неокисленные кристаллиты кобальта, т.е. образуется система по типу оболочка-ядро» на стр. 86 диссертации. Система «оболочка-ядро» в данном случае должна была бы представлять собой фазу металлического кобальта, покрытую фазовым оксидом кобальта. Частично же окисленные поверхностные атомы кобальта фазовым оксидом назвать нельзя.
5. В разделе Заключение не отражены выводы по исследованию композитных носителей, полученных путем электроосаждения металлов на углеродную пасту и каталитических материалов на основе таких композитных носителей.

Считаю, что отмеченные вопросы и замечания не затрагивают существа теоретических и практических результатов работы, не снижают ее ценности как серьезного научного исследования.

6. Заключение

В целом, диссертация Мауэра Дмитрия Константиновича «Платиносодержащие катализаторы на основе композитных носителей, полученных методами электроосаждения» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для разработки электрокатализаторов топливных элементов, и в более общем плане для электрохимии. 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.3. Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Адсорбционные явления. Электрохимия двумерных систем. Квантохимическое и молекулярно-статистическое моделирование;

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.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, кандидат технических наук

(05.17.03-Технология электрохимических процессов и защита от коррозии),
доцент кафедры «Химические технологии»

ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный

политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

 Куриганова Александра Борисовна

23 марта 2023 года

Контактная информация:

Адрес: 346428 Новочеркасск, ул. Просвещения, д.132

Тел.: 8(86352)55341

e-mail: kuriganova_@mail.ru

Подпись Куригановой А.Б. заверяю

Ученый секретарь Совета вуза

 Н.Н. Холодкова

Я, Куриганова Александра Борисовна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

 А.Б. Куриганова