

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Алексеевко Анастасии Анатольевны

«Оптимизация состава и микроструктуры Pt/C и Pt-Cu/C электрокатализаторов с низким содержанием платины»,

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. Реализация в ТЭ реакций электровосстановления кислорода (РВК), окисления водорода или метанола с высокой скоростью обуславливает необходимость использования высокоэффективных катализаторов, в том числе, на основе металлической платины. Одной из актуальных задач современной электрохимической энергетики является получение Pt-содержащих электрокатализаторов, сочетающих высокую активность и долговечность. Совершенствование существующих и разработка новых методов синтеза, пригодных для масштабирования в технологию – одно из перспективных направлений в данной области. Снижение стоимости катализаторов может быть достигнуто как за счет оптимизации их состава, так и в результате повышения их активности и стабильности, снижения издержек при синтезе. В настоящее время, компании-производители ТЭ используют хорошо зарекомендовавшую себя продукцию мировых лидеров в производстве электрокатализаторов (Johnson Matthey, E-TEC Co Ltd, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K. и др.), которая отличается высокой стоимостью. По мере развития производства ТЭ в России потребность в электрокатализаторах будет расти. Возможность занять эту нишу не следует упускать отечественным компаниям, которых интересуют отечественные разработки в этой области. Все это, без сомнения, обуславливает **актуальность** темы диссертационной работы А.А. Алексеевко.

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

Научная новизна диссертационной работы четко просматривается: впервые установлено позитивное влияние атмосферы СО в ходе жидкофазного синтеза Pt/C электрокатализаторов; предложен новый способ управления структурой Pt/C катализаторов в процессе синтеза; разработан новый способ снижения удельного содержания платины за счет формирования структур Cu-ядро – Pt-оболочка; впервые разработан способ получения структур Pt(Cu)/C с градиентным увеличением концентрации Pt в направлении от ядра к поверхности НЧ; достигнута превосходящая коммерческие аналоги активность Pt-содержащих электрокатализаторов в реакциях электровосстановления кислорода (РВК) и электроокисления метанола (РОМ) и коррозионно-морфологическая стабильность.

Работа отличается очевидной **теоретической значимостью**: определены закономерности влияния состава газовой атмосферы в ходе синтеза на микроструктуру получаемых Pt/C электрокатализаторов; на их основе разработаны способы управления многоуровневой организацией Pt/C и Pt(Cu)/C катализаторов, которая определяет их электрохимические характеристики.

Четко просматривается **практическая значимость** диссертационной работы: предложенный способ оптимизации синтеза Pt/C катализаторов с использованием атмосферы СО позволяет получать материалы с высокими значениями электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и масс-активности в РВК, управлять размером и сужать размерное распределение наночастиц (НЧ) платины в катализаторе. Комбинированный подход к синтезу Pt(Cu)/C катализаторов на основе НЧ со структурой «оболочка-ядро» и «градиентной» структурой позволяет получать материалы, характеризующиеся пониженным содержанием Pt, повышенной активностью в РВК и РОМ, а также высокой коррозионно-морфологической стабильностью. Таким образом, могут быть достигнуты высокие функциональные характеристики катализаторов при относительно низкой стоимости.

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. Закономерности влияния состава атмосферы (содержание CO) в ходе жидкофазного синтеза на структурно-морфологические и электрохимические характеристики Pt/C катализаторов.

2. Комбинированный способ синтеза Pt-Cu/C электрокатализаторов, сочетающий процессы гальванического замещения и химического восстановления с последующей термообработкой для повышения их электрохимических характеристик.

3. Способ последовательного формирования оболочки с повышенным содержанием платины в биметаллических Pt-Cu НЧ, что позволяет повысить стабильность катализатора.

4. Способ управления архитектурой биметаллических НЧ в Pt-Cu/C электрокатализаторах, который позволяет повысить их активность в РВК и РОМ, а также коррозионно-морфологическую стабильность.

Четко просматривается **личный вклад соискателя**, заслуга которого состоит в планировании и экспериментальной реализации всех работ, результаты которых легли в основу диссертации. Личной заслугой автора также является интерпретация экспериментальных данных.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физических и физико-химических методов исследования. В работе проанализированы источники ошибок в определении значений структурных и электрохимических параметров. В частных случаях полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе А.А. Алексеенко, прошли серьезную **апробацию**: соискателем сделаны доклады на ряде Международных конференций «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2014, 2015, 2016, 2017), «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах – ФАГРАН-2015» (Воронеж, 2015), «Сотрудничество стран БРИКС для устойчивого развития» (Ростов-на-Дону, 2015), «Physics and Mechanics of New Materials and their Applications» (PHENMA 2015) (Азов, 2015), 67th Annual ISE Meeting Electrochemistry: from Sense to Sustainability (The Hague, Netherlands 2016), 6th Regional symposium on Electrochemistry of South-East Europe (Balatonkenese, Hungary 2017) и других.

Основное содержание диссертационной работы изложено в 15 **публикациях**, из них 10 в изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура диссертации А.А. Алексеенко включает: введение, 5 глав, выводы. Диссертация изложена на 137 страницах, содержит 43 рисунка, 17 таблиц и список литературы (137 наименований).

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

1. Разработаны способы синтеза и выполнен комплекс исследований наноструктурных платиносодержащих электрокатализаторов на дисперсном углеродном носителе (Pt/C) и Pt(Cu)/C, превосходящие по характеристикам коммерческие аналоги. Выявлены корреляции состав-структура-свойства.

2. Определено влияние состава газовой атмосферы при синтезе (воздух, аргон, оксид углерода II) на состав и микроструктуру Pt/C электрокатализаторов.

3. Разработан комбинированный способ синтеза, совмещающий последовательное гальваническое замещение Cu на Pt и химическое восстановление платины, который позволяет получить Pt(Cu)/C катализаторы с низкой загрузкой, но высокой поверхностной концентрацией Pt, что позитивно влияет на их электрохимическое поведение в РВК, РОМ и стресс-тесте.

4. Показано, что в ходе последовательного многостадийного синтеза Pt(Cu)/C материалов образуются биметаллические НЧ, характеризующиеся увеличением концентрации Pt в направлении от ядра к поверхности НЧ. Такие катализаторы обладают высокой активностью в РОМ, значительно превосходящей активность Pt/C катализаторов с той же загрузкой платины.

5. Предложен подход, связанный с определением области расположения маркера электрокатализатора на корреляционной диаграмме «масс-активность – стабильность», который может быть использован для первичного отбора образцов, с оптимальным сочетанием активности и стабильности.

Диссертация хорошо оформлена и иллюстрирована.

Замечания по диссертации:

1. Замечание касается пятой главы диссертации, посвященной исследованию неоднородных НЧ с градиентным распределением металлов по объему частицы. Объект исследования чрезвычайно интересен, в том числе, и тем, что он чрезвычайно сложен: здесь имеет место сочетание сложно организованной структуры и наноразмерного масштаба.

Диссертант совершенно обоснованно замечает, что в настоящее время практически нет методов, которые позволили бы исследовать такие структуры. В этом смысле, применяемое элементное картирование в рамках метода ПЭМ вряд ли дает адекватную информацию о распределении компонентов частиц по их глубине. Для этого достаточно сопоставить масштаб, приведенный на микрофотографиях на Рис. 8 автореферата (метка в несколько десятков нм), с размером НЧ (несколько нм). Здесь можно предположить, что метод РФЭС (XPS в англоязычной терминологии) путем послойного травливания вещества катализатора и анализа элементного состава позволил бы определить, существует ли градиентное распределение металлов по глубине НЧ. Однако, в этом случае было бы необходимо получить некоторый массив НЧ на определенной площади, достаточной для анализа методом РФЭС. Здесь, вероятно, возникнут существенные затруднения с синтетическим процессом.

2. Диссертационное исследование можно обобщенно представить схемой: синтез электрокатализаторов → детальная структурно-морфологическая характеристика → оценка активности в катализируемом электрохимическом процессе. Схему также можно представить в форме цикла или спирали с поэтапным усложнением или усовершенствованием процесса синтеза на основе данных о свойствах полученного продукта. Такая схема, безусловно, превосходно подходит для практически ориентированной работы. Вместе с тем, полученные диссертантом результаты открывают обширное поле для исследований фундаментального характера: прежде всего, механизма катализируемых электрохимических реакций, а также влияния на этот механизм различных факторов (состава объема и поверхности частиц катализатора, влияния размера частиц на механизм реакций и т.д.). Можно надеяться, что изучение этих проблем станет задачей дальнейшей исследовательской работы диссертанта.

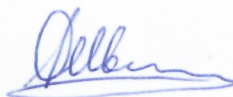
Сделанные замечания не умаляют высокой теоретической и практической значимости работы, и не влияют на ее общую высокую оценку.

Диссертационная работа Алексеенко Анастасии Анатольевны «Оптимизация состава и микроструктуры Pt/C и Pt-Cu/C электрокатализаторов с низким содержанием платины» удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого 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 Pt-содержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов нового поколения, а также всестороннего исследования свойств этих материалов. 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, Алексеенко Анастасии Анатольевне ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент

Иванищев Александр Викторович



Доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), старший научный сотрудник

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», Центр Сколтеха по электрохимическому хранению энергии

143026, Москва, Инновационный центр Сколково, ул. Нобеля, 3

e-mail: a.ivanishev@skoltech.ru

Подпись д.х.н., старшего научного сотрудника Иванищева А.В. удостоверяю:

Руководитель отдела по кадровому администрированию

АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий»

