

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Алексеенко 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

Актуальность темы диссертации

Разработка эффективных платиносодержащих каталитических материалов является наиболее важным направлением, определяющим успехи в области воздушно-водородных и метанольных топливных элементов (ТЭ). Отсутствие собственного производства платиносодержащих катализаторов для ТЭ в России обуславливает необходимость разработки собственных технологий производства катализаторов, которые бы не уступали по своей эффективности зарубежным аналогам.

В настоящее время разработаны десятки способов синтеза нанодисперсных платиносодержащих катализаторов. Поэтому основной задачей, которая стоит перед исследователями сегодня является оптимизация структуры и состава катализатора с целью получения максимальных каталитических эффектов. Необходимо отметить, что в настоящее время в полной мере не решены проблемы как анодных, так и катодных катализаторов. Отравление платины промежуточными соединениями окисления метанола (анодная реакция), высокое перенапряжение процесса восстановления кислорода (катодная реакция), а также склонность катализатора к деградации в процессе эксплуатации – все это приводит к значительному снижению мощностных характеристик ТЭ.

Предметом исследования в диссертационной работе Алексеенко А.А. являются Pt/C и Pt(Cu)/C электрокатализаторы, содержащие наночастицы с обогащенной платиной поверхностью. Важность проблемы обусловлена тем, что частичная замена платины на неблагородные металлы, в частности создание катализаторов со структурой платиновая оболочка – ядро из неблагородного металла снижение позволила бы не только снизить стоимость катализатора, но и повысить его каталитическую активность за счет возникновения структурных и электронных эффектов (изменение межатомного расстояния и появления напряженности в структуре наночастицы). При этом управлять многоуровневой организацией катализаторов, определяющей их электрохимические характеристики, представляется возможным за счет проведения жидкофазного синтеза в атмосфере СО, являющегося регулятором роста наночастиц, либо за счет создания Pt(Cu) наночастиц с градиентной структурой.

Таким образом, поставленная автором задача оптимизации жидкофазного синтеза Pt/C и Pt(Cu)/C электрокатализаторов с целью регулирования их структурно-морфологических характеристик является очень актуальной.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Алексеенко А.А. изложенная на 137 страницах, состоит из введения, пяти глав, и выводов по работе. Первая глава посвящена обстоятельному обзору научных публикаций по теме исследования, вторая - описанию объектов исследования, а также используемых в работе экспериментальных и теоретических методов исследования. В диссертации 43 рисунков, 17 таблиц, список использованных источников насчитывает 137 наименований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Диссертационная работа Алексеенко А.А. представляет собой логично выстроенное, завершённое научное исследование, посвященное синтезу Pt/C и Pt(Cu)/C электрокатализаторов, характеризующихся низким содержанием платины, высокой площадью электрохи-

мически активной поверхности (ЭХАП), стабильностью и активностью в токообразующих реакциях, перспективных для дальнейшего использования в ТЭ.

Оценка новизны полученных результатов

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

1. Установлено влияние состава атмосферы (CO , Ar , воздух), в которой проводится жидкофазный синтез платино-углеродных катализаторов на микроструктурные характеристики формирующихся наночастиц платины, обусловленное различной адсорбционной способностью молекул газа той или иной атмосферы на поверхности растущих зародышей платины.

2. Впервые обнаружен «эффект CO » - отсутствие влияния природы используемого восстановителя (формальдегид, этиленгликоль, муравьиная кислота) и температурных условий синтеза (в пределах исследованных температурных диапазонов) на микроструктурные и электрохимические характеристики формирующихся наночастиц платины при наличии CO в атмосфере в процессе жидкофазного синтеза Pt/C катализатора.

3. Разработка методов синтеза $\text{Pt}(\text{Cu})/\text{C}$ катализаторов, содержащих:

- биметаллические НЧ со структурой Cu -ядро – Pt -оболочка с пониженным содержанием Pt . Метод совмещает гальваническое замещение меди на платину и химическое восстановление $\text{Pt}(\text{IV})$ до $\text{Pt}(0)$ и позволяет получать электрокатализаторы, имеющие более высокие значения ЭХАП и активности по сравнению с аналогами.

- «градиентные» биметаллические НЧ, характеризующиеся увеличением концентрации Pt в направлении от ядра к поверхности НЧ, что обеспечивает более высокую коррозионно-морфологическую стабильность катализатора в сравнении с коммерческим Pt/C и PtCu/C катализатором близкого состава.

4. Обоснование подхода для первичного отбора образцов моно и биметаллических катализаторов для ТЭ с оптимальным сочетанием активности и стабильности. Подход основан на определении области расположения маркера электрокатализатора на корреляционной диаграмме «масс-активность – стабильность».

Полученные автором результаты являются новыми научными знаниями в области создания нанодисперсных электрокаталитических материалов и электрохимии в целом.

Практическая значимость диссертации

Автором разработан эффективный способ оптимизации синтеза Pt/C катализаторов с использованием атмосферы CO . Выступая в качестве регулятора процесса нуклеации/роста наночастиц платины, CO оказывал позитивное влияние на процесс управления размерным распределением наночастиц платины.

Автором разработан комбинированный подход к синтезу $\text{Pt}(\text{Cu})/\text{C}$ катализаторов на основе НЧ со структурой «оболочка-ядро» и «градиентной» структурой, благодаря чему удалось снизить содержание платины в катализаторе и повысить его каталитическую активность и коррозионную стойкость.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов 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, энергодисперсионный 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, согласованно-

стью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электрохимии.

Основные научные результаты диссертации достаточно полно изложены в 10 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях. Всего по теме диссертации опубликовано 15 печатных работ.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Алексеенко А.А. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. К слабым сторонам работы следует отнести недостаточно полное исследование механизма действия СО на микроструктурные характеристики формируемых в процессе жидкофазного синтеза наночастиц платины. Автор предполагает, что в процессе синтеза СО адсорбируется на поверхности платины, затрудняя процесс роста ядер платины, то есть действует как стабилизирующий агент. Однако, известно, что СО является и хорошим восстановительным агентом для получения наноразмерных частиц благородных металлов. Проведение синтеза катализаторов в атмосфере СО без других восстановителей (этиленгликоль, формальдегид, муравьиная кислота, боргидрид натрия) помогло бы автору установить однозначную роль СО на процесс формирования наноразмерных частиц платины в ходе жидкофазного синтеза.

2. В разделе 5.2 автор упоминает о некорректности применения формулы Шеррера для расчета среднего размера кристаллитов в полученных PtCu/C материалах ввиду того, что в образцах могут присутствовать рентгеноаморфные (не проявляющиеся на рентгенограмме) оксид(ы) меди. Однако в таблице 5.1 приведены размеры кристаллитов полученных материалов для образцов AG2 – AG4. На основании каких данных были рассчитаны эти размеры? Кроме того, если медная составляющая материала не идентифицируется рентгенофазовым анализом, тогда результаты рентгенофазового анализа (размер кристаллитов) можно отнести только к платиновой оболочке, а не ко всей биметаллической частице.

3. На мой взгляд, в диссертационной работе не доказана однозначно градиентность структуры PtCu/C электрокатализаторов, полученных путем последовательного осаждения меди и платины. Используя для охарактеризования данных образцов методы рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, автор доказывает лишь возможность формирования в данных условиях синтеза биметаллических наночастиц и индивидуальных наночастиц платины. Так, для образца AG4 для наночастиц которого, по мнению автора, присуща градиентная структура характерно явное растворение меди в процессе стандартизации образца (рис. 5.4б) по сравнению с образцом AA5, наночастицы в котором представляют собой твердый раствор PtCu (рис. 5.4в). Такая форма кривых ЦВА образца AG4 свидетельствует либо о достаточном количестве в данном образце индивидуальных частиц меди, либо о наличии наночастиц, представляющих собой сплав или твердый раствор PtCu, либо о значительном нарушении сплошности платиновой оболочки на поверхности Cu/C ядра.

4. Рисунок 5.9а неинформативен, так как сравнение каталитической активности синтезированных катализаторов и коммерческого аналога не является корректным по значениям абсолютных токов.

5. В тексте встречаются небрежности, опечатки и некорректные выражения, например:

- «Электрохимически активная площадь поверхности была также определена по адсорбции СО» (стр. 49);
- Аббревиатура «РФЛА», указанная в разделе «Список обозначений и сокращений» нигде по тексту диссертации не встречается;
- Не ясен физический смысл уравнений, приведенных на рисунках 3.13б, 4.6а, 5.8а. Уравнения по тексту диссертации не обсуждаются. Какую информацию они несут?

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

Заключение

В целом, диссертация Алексеенко А.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи по оптимизации состава и микроструктуры Pt/C и Pt-Cu/C электрокатализаторов с низким содержанием платины, имеющей существенное значение для развития электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы. Следует отметить высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы. Считаю, что данная работа соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней (п.п. 9-14), утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия:

п.2. Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Динамика процессов на межфазных границах (макрокинетика электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ.

п.4. Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран.

п. 8. Теория, исследование и моделирование химических источников тока и топливных элементов, суперконденсаторов, электрохромных систем, электрохимических сенсоров, электролизеров, электродиализаторов и др. устройств и реакторов,

а ее автор Алексеенко Анастасия Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент

доцент кафедры «Химические технологии»
Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова, кандидат технических наук (05.17.03-Технология электрохимических процессов и защита от коррозии)

Куриганова Александра Борисовна
«20» ноября 2017 г.

Подпись А.Б. Куригановой заверяю
Ученый секретарь ЮРГПУ(НПИ)



Н.Н. Холодкова
«20» ноября 2017 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» (ЮРГПУ(НПИ))

346428, г. Новочеркасск Ростовской области, ул. Просвещения, 132

тел. 8-8635-255328

e-mail: kuriganova@mail.ru