

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. ректора ФГБОУ ВО  
«СГУ имени Н. Г. Чернышевского»  
канд. сои. наук, доцент  
Малинский Игорь Герикович



« 21 » марта 2023 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Мауэра Дмитрия Константиновича на тему «Платиносодержащие катализаторы на основе композитных носителей, полученных методами электроосаждения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 – электрохимия

### Актуальность темы диссертации

Разработка высокоэффективных катализаторов для низкотемпературных топливных элементов (НТЭ) (кислородно-водородных, этанольных и метанольных) является одной из важнейших задач на пути их совершенствования и коммерциализации. Одной из проблем ТЭ является их высокая стоимость. Наиболее дорогостоящими компонентами ТЭ при их массовом производстве, являются протонообменные мембраны и Pt-содержащие катализаторы.

Для повышения активности платиновых катализаторов в настоящее время ведутся исследования в двух направлениях: получение систем с оптимальной морфологией и дисперсностью и синтез многокомпонентных электрокаталитических систем на основе Pt и переходных металлов (Co, Ni, Cu, Sn и др.) и их оксидов. Второе направление позволяет повысить каталитически активную поверхность катализаторов при снижении расхода платины.

Поэтому тема диссертационной работы Мауэра Д. К., посвященной разработке и усовершенствованию масштабируемых методов электроосаждения металлов (олова, никеля, кобальта) на углерод для получения композитных Me-MeOx/C носителей и Pt-содержащих катализаторов на их основе для топливных элементов с протонообменной мембраной, несомненно, является *актуальной*.

### Структура диссертационной работы

Диссертационная работа Мауэра Д. К., выполненная в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 151 страницах, содержат 40 рисунков, 19 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, 4-х экспериментальных глав, заключения, списка используемой литературы, содержащего 203 наименования.

### Основные научные результаты

К наиболее важным результатам диссертационной работы Мауэра Д. К., характеризующим ее *научную новизну*, можно отнести следующие:

1. Впервые показано, что платиносодержащие катализаторы на основе композитного носителя  $\text{SnO}_2/\text{C}$ , полученного в присутствии капролактама, проявляют более высокую активность в реакции восстановления кислорода (РВК), чем материалы на основе носителя, полученного без добавки капролактама. Установлено, что адсорбция капролактама на поверхности углерода приводит к уменьшению размера растущих на модифицированной поверхности частиц олова и к более равномерному пространственному распределению образующихся из них наночастиц  $\text{SnO}_2$ . Наночастицы платины, сформированные затем на поверхности частиц такого  $\text{SnO}_2/\text{C}$ -носителя, также обладают малым размером и равномерным пространственным распределением, что обуславливает повышенную активность полученного таким образом Pt/( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) - катализатора.

2. Впервые продемонстрирована возможность электроосаждения никеля и кобальта на дисперсные частицы углерода, суспензированные в растворе электролита. Показано, что образующиеся в результате композитные наноструктурные материалы ( $\text{SnO}_2/\text{C}$  и  $\text{SnNi}/\text{C}$  с содержанием

металлов до 37 %;  $\text{CoO}/\text{C}$  с содержанием металла до 10 %) являются эффективными носителями для платиносодержащих катализаторов реакций электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов (метанола и этанола). Установлены причины, обуславливающие высокие функциональные характеристики таких электрокатализаторов.

3. Разработана новая методика осаждения кобальта на частицы углеродной пасты, позволяющая получать  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$  материал с массовой долей оксида кобальта от 4.5 до 38.2 % с рентгеноаморфной структурой.  $\text{PtCo}/\text{C}$ -катализаторы, синтезированные на основе  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$  носителей, характеризуются размерами кристаллитов от 2.6 до 3.8 нм и соотношением  $\text{Pt}:\text{Co}$  от 1.1 до 1.9. Такие катализаторы демонстрируют более высокую стабильность и активность в РВК по сравнению с коммерческими  $\text{Pt}/\text{C}$ -катализаторами JM20 и JM40.

#### **Практическая значимость результатов работы**

Разработаны и запатентованы оригинальные методики электроосаждения металлов на дисперсный углерод: а) находящийся в электролите в суспензированном состоянии и б) нанесенный на катод в виде пасты.

Методики легко масштабируются и апробированы при получении граммовых количеств композиционных носителей различного состава. Разработанные методики – важный шаг на пути к промышленному производству многокомпонентных платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением измерений на современном оборудовании и использовании компьютерных технологий при проведении экспериментальных измерений и последующей обработке данных.

Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования и измерительных приборов, в числе которых рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием поверхности, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, циклическая

вольтамперометрия, хронопотенциометрия, метод вращающегося дискового электрода и др.

Достоверность результатов подтверждается согласованием экспериментальных данных, полученных при комплексном использовании современных физических и физико-химических методов исследования, а также применением современных теоретических представлений и подходов при их интерпретации. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров. Полученные экспериментальные результаты не противоречат, а в частных случаях - согласуются с данными, известными из литературы.

### **Рекомендации по использованию результатов диссертации.**

Результаты диссертационной работы Мауэра Д. К. рекомендуются для расширенного использования в академических и проектных организациях и учреждениях, занимающихся разработкой низкотемпературных топливных элементов и катализаторов для них: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, ИВТЭ УрО РАН, НИЦ «Курчатовский институт», ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», ОАО «УЭХК»; высших учебных заведениях: Саратовском, Воронежском, Московском, Санкт-Петербургском госуниверситетах, Уральском и Южном федеральных университетах, Московском энергетическом институте (ТУ) при подготовке программ и чтении общих и специальных курсов: «Электрохимия», «Кинетика электродных процессов», «Теоретические основы электроосаждения металлов и сплавов», «Химические источники тока», «Технология электрохимических производств», «Электрокатализ».

Автореферат и опубликованные работы отражают основные положения диссертации. Диссертационная работа прошла хорошую апробацию. Результаты исследования и отдельные его разделы докладывались и обсуждались на представительных Международных и Всероссийских конференциях. Научные и практические результаты диссертации представлены в достаточном количестве опубликованных работ – 16 печатных работах: 4 статьи в журналах, реферируемых в б/д Scopus и Web of Science и входящих в Перечень ВАК, 2 патента РФ и 9 тезисов докладов на научных конференциях.

Вклад автора в разработку проблемы в работах, опубликованных коллективно с соавторами, обозначен. О высоком уровне полученных

результатов свидетельствует и грантовая поддержка (РФФИ) диссертационного исследования.

### Общие замечания

Принципиальных замечаний нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые вопросы и пожелания:

1. Для оценки каталитической активности полученных катализаторов в РВК использовался метод вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. Методика этого эксперимента прописана схематично. Поэтому возникает несколько вопросов

Используемое уравнение Коутецкого-Левича применимо для случая смешанной кинетики. Графическое построение в соответствии с этим уравнением позволяет определить величину кинетического тока, который и определяет каталитическую активность катализатора. В тексте указывается, что из полученных вольтамперограмм брались токи при потенциале 0.9 В (рис. 3.13а и 5.9а). В этой переходной области потенциалов нет зависимости скорости процесса восстановления кислорода от скорости вращения электрода. Почему выбрано это значение электродного потенциала?

В подписях к рис. 3.13б и 5.9б указано, что представлена «Зависимость обратного кинетического тока при  $E=0.9$  В от  $\omega^{-0.5}$ ». Это не кинетический ток. Кинетический ток в соответствии с уравнением Коутецкого-Левича получаем экстраполяцией представленной зависимости на  $\omega=\infty$ .

2. Замечания по оформлению диссертации:

а) В подписи к рис. 4.8 двояким способом обозначаются катализаторы: цифрами 1, 2, 3 и буквами а, б, в. А на рис. 4.8г значения ЭХАП для этих же систем до и после тестирования обозначены цифрами 1, 2; должно быть 1, 3, 5 и 2, 4, б, соответственно.

б) Подписи к рисункам должны быть самодостаточными. В них должна быть отражена полная информация о представленных зависимостях.

в) Учитывая многообразие исследуемых систем и многофакторность экспериментов, было бы полезным в конце каждой главы сделать обобщение в виде «Выводов» или «Заключения».

3. Положения, выносимые на защиту таковыми не являются. Это перечисление полученных результатов.

Отмеченные недостатки и замечания не снижают общей теоретической и практической значимости выполненных Мауэром Д. К. исследований.

Диссертационная работа Мауэра Дмитрия Константиновича соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.6 – электрохимии:

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.

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.

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.

### **Заключение**

Диссертационная работа Мауэра Дмитрия Константиновича на тему «Платиносодержащие катализаторы на основе композитных носителей, полученных методами электроосаждения» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям пп. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований, содержится решение задачи, имеющей значение для развития

научных и прикладных аспектов электрокатализа: установление взаимосвязи между составом, структурой и активностью электрокатализаторов в реакциях электровосстановления кислорода и окисления метанола и этанола в низкотемпературных топливных элементах, а ее автор, Мауэр Д. К. заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 – электрохимия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского» 21 марта 2023 г., протокол № 7.

Отзыв составил:

Фамилия, имя, отчество: Казаринов Иван Алексеевич

Учёная степень: доктор химических наук (02.00.05 - электрохимия)

Учёное звание: профессор

Место работы: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

Должность: заведующий кафедрой физической химии

Сайт организации: <http://www.sgu.ru>

Электронная почта: [kazarinovia@mail.ru](mailto:kazarinovia@mail.ru)

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 1,

Институт химии

Телефон: +7 (8452) 51-64-13

Заведующий кафедрой физической химии

д.х.н., профессор



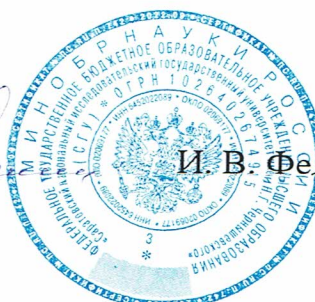
Казаринов Иван Алексеевич

Подпись профессора Казаринова И. А.

заверяю:

Ученый секретарь СГУ

к.х.н., доцент



И. В. Федусенко