



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям
ФГБОУ ВО «ВГУ»
доктор биологических наук, профессор
Попов В.Н.

«13» ноября 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Актуальность темы исследования

Низкотемпературные топливные твердополимерные элементы, использующие в качестве восстановителя водород или метанол, характеризуются относительно высокой мощностью, которая обеспечивается, прежде всего, использованием Pt/C катализаторов как на аноде, так и на катоде электрохимического энергоконверсионного устройства. Создание Pt-содержащих электрокатализаторов, сочетающих высокую активность и долговечность, с одной стороны, и низкую стоимость, с другой, предполагает поиск новых способов управления структурой синтезируемого каталитического материала, его химическим составом, поскольку это позволит оптимизировать процесс получения электрокатализатора с заданными электрохимическими и структурно-морфологическими характеристиками.

Необходимость решения проблемы по установлению взаимосвязи между химическим составом, иерархически организованной микро- и наноструктурой и электрохимическим поведением традиционных Pt/C и биметаллических PtCu/C электрокатализаторов и делает диссертационное исследование Алексеевко А.А. актуальным. Работа важна и с практической точки зрения, поскольку разрабатываемые методы синтеза Pt/C материалов являются перспективными для получения электрокатализаторов для топливных элементов с высокими функциональными характеристиками.

Вышеуказанные факторы определили формулировку **конкретной цели данного диссертационного исследования**, которая состоит в оптимизации известных и разработке новых способов жидкофазного синтеза Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов, характеризующихся низким содержанием платины, высокой площадью электрохимически активной поверхности, стабильностью и активностью в токообразующих реакциях, перспективных для дальнейшего использования в топливных элементах.

Актуальность темы диссертационного исследования подтверждается грантовой поддержкой, оказанной работе Минобрнауки РФ (проект № 13.3005.2017/ПЧ),

Российским научным фондом (проект № 16-19-10115), Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 14-29-04041-ОФИ_М, «Эврика» № 16-38-80061), Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К» (проект № 9726ГУ/2015), Фондом «Иннопрактика» (проект № 006-Э-05-2017).

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа выполнена Алексеенко Анастасией Анатольевной в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», по содержанию, объему и структуре она полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертантом проведено большое и полезное исследование, которое изложено на 137 страницах диссертации, состоящей из введения, пяти глав, включая литературный обзор, выводов и списка из 139 источников литературы, содержит 44 рисунка и 17 таблиц. Диссертация написана грамотным научным языком и качественно оформлена.

Новизна научных результатов диссертации

В работе впервые выявлен эффект снижения скорости роста новой фазы в присутствии СО в ходе жидкофазного синтеза наночастиц платины, что позволяет регулировать их размер. Разработан оригинальный способ управления структурой жидкофазно-синтезируемых Pt/C катализаторов непосредственно в процессе их получения. Предложен новый метод синтеза PtCu/C катализаторов с «градиентным» распределением платины в направлении от Cu-ядра к поверхности биметаллических наночастиц, пониженное содержание платины в оболочке которых обусловлено комбинацией процессов гальванического замещения Cu на Pt и химическим восстановлением платины. Полученные в работе Pt/C и PtCu/C электрокатализаторы характеризуются более высокими по сравнению с известными аналогами коррозионно-морфологической стабильностью и электрохимически активной площадью поверхности, а также удельной активностью в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления метанола.

Практическое значение результатов

Предложенный автором способ оптимизации получения Pt/C катализаторов в атмосфере СО позволяет синтезировать материалы с относительно более развитой активной поверхностью (в сравнении с известными коммерческими электрокатализаторами), с регулируемым диаметром наночастиц платины, характеризующихся достаточно узким распределением по размеру.

Развитый в диссертационной работе комплексный подход к синтезу платино-медных катализаторов на основе наночастиц со структурой «оболочка-ядро» и «градиентной» структурой позволяет получать коррозионно и морфологически устойчивые электрокаталитические материалы с относительно низким содержанием платины, характеризующиеся относительно более высокой активностью в реакциях анодного окисления метанола и катодного восстановления кислорода.

Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключений диссертационного исследования

Основу научных положений и выводов соискателя составляет совокупность систематических исследований, реализованных с применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов (рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием поверхности, рентгенофазовый анализ, циклическая вольтамперометрия). Воспроизводимость опытных данных подтверждена статистической обработкой. Все это наряду с обсуждением выводов работы на российских и международных конференциях позволяет считать результаты достоверными, а научные положения, выводы и заключения диссертационного исследования вполне обоснованными.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и научные выводы диссертационной работы Алексеенко Анастасии Анатольевны рекомендуются для расширенного использования в образовательных учреждениях при преподавании учебных курсов «Электрохимия», «Основы электрокатализа», «Химические источники тока», «Электрохимическая энергетика», а также при проведении научных исследований по проблемам синтеза высокоэффективных материалов для катализа и электрокатализа: Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова, Санкт-Петербургском государственном университете, Воронежском государственном университете, Южном федеральном университете.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

Принципиальных замечаний по диссертационной работе нет. При чтении диссертации возникают некоторые вопросы и замечания дискуссионного характера:

1. Положения, выносимые на защиту, сформулированы не совсем удачно. Так, в первом положении, выносимом на защиту, не конкретизируется, какое именно влияние оказывает состав атмосферы на характеристики синтезируемых Pt/C катализаторов. В третьем положении говорится о возможности повысить стабильность катализатора путем

последовательного формирования оболочки с повышенным содержанием платины, в то же время в названии диссертационной работы идет речь о катализаторах с низким содержанием Pt. Наконец, неясно, что подразумевается под «архитектурой» наночастиц, упоминаемой в четвертом положении.

2. В главе 3 подтверждена гипотеза о позитивном влиянии адсорбции молекул СО на поверхности наночастиц платины, заключающемся в уменьшении их размера и сужении размерного распределения, однако полученные результаты не используются на последующих этапах исследования.

3. Подтверждена ли «градиентная» структура биметаллических наночастиц, т.е. постепенный рост концентрации платины в направлении от ядра к поверхности? Чем руководствуется автор, относя синтезированный материал AA5 к «твердым растворам», а AG1-AG4 – к «градиентным» структурам, учитывая, что рентгенограммы AG3, AG4 и AA5 практически совпадают? (с. 97, рис. 5.1).

4. Почему сравнение электрохимических свойств биметаллических PtCu/C катализаторов проводится относительно коммерческого электрокатализатора HiSPEC, а не Pt/C катализатора, синтезированного в ходе проведенного исследования?

5. Оказывает ли влияние селективное растворение меди из платинородных наночастиц на электрохимически активную площадь (ЭХАП) биметаллических катализаторов? Учитывалась ли ЭХАП при оценке электрокаталитической активности различных синтезированных материалов?

6. В работе встречаются опечатки и неудачные выражения, например: «Методики изучения структурны материалов» (с. 45), «Для проведение электрохимических исследований» (с. 47), «во-многом» (с. 54), «более широкая двойнослойной область» (с. 63), «Состав атмосферы ..., в первую очередь, проведение синтеза...» (с. 9), «градиентный катализатор»; с. 96: «На рентгенограмме Cu/C образца A1 ... (рисунок 5.1)»: на указанном рисунке нет рентгенограмм образца A1, вероятно, имеется в виду AG1.

Отмеченные замечания и вопросы носят характер пожеланий, не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, ибо не затрагивают смысл научных положений и обобщающих выводов.

Заключение

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Научные положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в публикациях автора по теме исследования, которые включают 8 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, утвержденных Высшей аттестационной комиссией РФ. Работа апробирована в ходе выступлений соискателя на 7 международных и всероссийских научных конференциях, что наряду с публикацией в зарубежном журнале Journal of Solid State

Electrochemistry позволяет мировой научной общественности познакомиться с проведенными в диссертации исследованиями. Полученные в диссертации результаты полностью отвечают поставленным в работе целям и задачам.

Диссертация Алексеенко Анастасии Анатольевны «Оптимизация состава и микроструктуры Pt/C и Pt-Cu/C электрокатализаторов с низким содержанием платины» выполнена в рамках паспорта научной специальности ВАК 02.00.05 – электрохимия, п. 2, 4 и 8. По актуальности научной проблемы, новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований, уровню обсуждения полученных результатов работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335) и является завершенной научно-квалификационной работой, а ее автор, Алексеенко Анастасия Анатольевна, достойна присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв составил доктор химических наук, доцент Козадеров Олег Александрович.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» 13 ноября 2017 г., протокол № 16.

Заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «ВГУ»

доктор химических наук
(02.00.04 – физическая химия),
профессор

Введенский Александр Викторович

Доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «ВГУ»

доктор химических наук,
(02.00.04 – физическая химия),
доцент

Козадеров Олег Александрович

Почтовый адрес: 394018, Воронеж, Университетская пл., 1

Телефон: +7 (473) 220-85-38

Сайт организации: <http://www.vsu.ru>

Электронная почта: ok@chem.vsu.ru

Подписи д.х.н., проф. А.В. Введенского
и д.х.н., доц. О.А. Козадовой заверяю:
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ВГУ»
кандидат экономических наук



Васильева К.Н.

13.11.2017