

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.101.10 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21.12.2017 г. № 10

О присуждении Алексеенко Анастасии Анатольевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Оптимизация состава и микроструктуры Pt/C и Pt-Cu/C электрокатализаторов с низким содержанием платины» по специальности 02.00.05 – электрохимия принята к защите 20.10.2017 г., протокол № 9, диссертационным советом Д 212.101.10 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства образования и науки РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, приказ о создании диссертационного совета № 352/нк от 19.06.2014 г.

Соискатель Алексеенко Анастасия Анатольевна, 1990 года рождения, в 2013 году окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» по специальности «Химия»; в 2017 году окончила очную аспирантуру на кафедре электрохимии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»; на момент защиты работает ассистентом на кафедре электрохимии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» Министерства образования и науки РФ.

Диссертация выполнена на кафедре электрохимии химического факультета федерального государственного автономного образовательного

учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» Министерства образования и науки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Гутерман Владимир Ефимович, профессор кафедры электрохимии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» Министерства образования и науки РФ.

Официальные оппоненты:

Иванищев Александр Викторович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, автономная некоммерческая образовательная организация высшего профессионального образования «Сколковский институт науки и технологий», Центр Сколтеха по электрохимическому хранению энергии, г. Москва

Куриганова Александра Борисовна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», в своем положительном заключении, подписанном доктором химических наук, заведующим кафедрой физической химии А.В. Введенским и доктором химических наук, доцентом кафедры физической химии О.А. Козадеровым, указала, что по актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, а ее автор Алексеенко Анастасия Анатольевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия.

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, все по теме диссертации. Из них 10 статей в рецензируемых научных журналах и 5 тезисов докладов

на российских и международных конференциях. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Alekseenko, A.A.** Impact of the atmosphere composition in the process of synthesis on the morphology and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, N.Yu. Tabachkova, O.I. Safronenko // J. Solid State Electrochem. – 2017. – V. 21. – P. 2899–2907.
2. Алексеевко, А.А. Влияние условий синтеза в жидкой фазе на микроструктуру и активную площадь поверхности Pt/C катализаторов / А.А. Алексеевко, В.Е. Гутерман, В.А. Волочаев, С.В. Беленов // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 12. – С. 1355–1360.
3. Гутерман, В.Е. О связи активности и стабильности нанесенных платиноуглеродных электрокатализаторов / В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, А.А. Алексеевко, Н.Ю. Табачкова, В.А. Волочаев // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – №5. – Р. 602–610.

На диссертацию и автореферат поступили 7 отзывов. Все отзывы положительные, в них отмечена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы, однако имеются некоторые замечания.

В отзыве доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой «Химия, химические процессы и технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» **Г.И. Остапенко** имеются 2 замечания: 1. Не ясно, почему для проведения постобработки материалов, содержащих биметаллические наночастицы, выбран весьма узкий диапазон температур (250 и 350°C)? 2. Автор не объясняет различие (в основном в двойнослойной области) между циклическими вольтамперограммами коммерческого катализатора E-TEK и PtCu/C катализаторов, приведенными на рисунке 10а.

В отзыве доктора химических наук, ведущего научного сотрудника ФГБУН Института проблем химической физики РАН **Е.В. Золотухиной** имеются 4 замечания: 1. Полученные платино-медные катализаторы сравниваются в реакции электроокисления метанола с коммерческим катализатором HiSPEC3000, тогда как более корректным является сравнение

с коммерческим платина-рутениевыми катализаторами, разработанными для этой реакции. 2. Данные рис. 2 вызывают недоумение, поскольку образцы, полученные в аргонной атмосфере и на воздухе, имеют практически одинаковую площадь поверхности по водородной области, но сильно различаются в кислородной. 3. Сравнение результатов ВДЭ для полученных в работе и коммерческих катализаторов было бы целесообразно проводить в плотностях тока, а не в удельных массовых характеристиках, что делает рисунок 6 малоинформативным. 4. Обозначения катализаторов в тексте и на рисунках следовало бы вести в единообразном стиле (см., например, рис. 11 а и 12 б), на рис. а и б одинаковые системы следовало бы обозначать одинаковыми цветами (см., например, рис. 2).

В отзыве доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН **Д.Л. Тытика** имеются 2 замечания: 1. В таблице 1 диаметры частиц, полученные методом рентгенофазового анализа, больше диаметров, определенных методом просвечивающей электронной микроскопии. Казалось бы, должно быть наоборот: размер области когерентности (РФА) всегда меньше геометрических размеров частиц (ПЭМ). 2. Комментарии по рис. 13 не поясняют изображенное на нем. Надо было бы как-то более подробно связать точки на рисунке и образцы.

В отзыве кандидата химических наук, доцента автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» **А.Г. Окунева** имеется 3 замечания: 1. Не указан углеродный носитель, использованный для синтеза исследовательских образцов, нет его текстурных характеристик. 2. При изучении влияния температурной постобработки на структурные и электрохимические свойства PtCu/C электрокатализаторов не рассматривается длительность температурного воздействия. 3. Недостаточно полно интерпретирована зависимость на рисунке 13, в подписях к рисункам иногда отсутствует детальное описание условий получения данных (возможно, связано с ограничением по объему автореферата).

В отзыве доктора физико-математических наук, заведующего лабораторией ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН **С.А. Гуревича** имеется 1 замечание: приведенное на стр. 11 автореферата обоснование выбора меди в качестве «сопутствующего» металла в биметаллических частицах исследуемых катализаторов, не представляется убедительным. По-видимому, выбор такого металла следует рассматривать с точки зрения влияния его электронных свойств, кристаллической структуры и химической активности на каталитические свойства системы в целом.

В отзыве доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой «Химия» ФГБОУ ВО «Донской государственный университет» **В.Э. Бурлаковой** и **А.И. Соколенко** содержатся вопросы: из автореферата не ясно как проводилось химическое «доосаждение» слоя платины на поверхности Си-ядер для формирования оболочки оптимальной толщины, а также каким образом осуществлялся контроль степени дефектности Pt-оболочки.

В отзыве доктора химических наук, заведующего лабораторией перспективных материалов химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела УРО РАН **О.В. Бушковой** замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается международным и всероссийским признанием их вклада в развитие электрохимии и физической химии, что подтверждается большим числом публикаций в ведущих научных изданиях и высоким индексом цитирования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании проведенных соискателем исследований: **установлено** влияние СО в ходе жидкофазного синтеза Pt/C электрокатализаторов, позволяющее управлять их размером и приводящее к получению материалов с высокими электрохимически активной площадью поверхности и масс-активностью; тем самым **предложен** простой, универсальный и доступный способ управления структурой Pt/C катализаторов в процессе их жидкофазного синтеза в разных средах; **разработан** комбинированный метод синтеза PtCu/C катализаторов с

биметаллическими наночастицами со структурой Cu-ядро – Pt-оболочка с пониженным содержанием платины; **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.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что: **установлено** влияние состава газовой атмосферы в ходе синтеза на микроструктуру получаемых Pt/C электрокатализаторов; **предложены** способы синтеза, позволяющие управлять иерархической структурой Pt/C и PtCu/C катализаторов, определяющей их электрохимические характеристики; **разработан** способ получения и **представлены** результаты исследования структуры и электрохимического поведения PtCu/C электрокатализаторов, содержащих «градиентные» биметаллические наночастицы; **установлена** взаимосвязь между составом, структурой и электрохимическими характеристиками нанесенных платиновых и платиномедных катализаторов, полученных разными способами синтеза; **проведено** сравнение значений активной площади поверхности, активности и коррозионно-морфологической стабильности полученных образцов с коммерческими аналогами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что: **получены** Pt-содержащие электрокатализаторы с более высокой активностью в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления метанола, а также большей коррозионно-морфологической стабильностью по сравнению с коммерческими Pt/C аналогами; **предложен** способ синтеза Pt/C катализаторов в атмосфере CO для получения материалов с высокими значениями электрохимически активной площади поверхности и масс-активности в реакции электровосстановления кислорода, управления размером и сужения размерного распределения наночастиц платины в катализаторе; **в диссертационном исследовании представлены методы синтеза Pt/C и PtCu/C материалов, которые являются перспективными для получения электрокатализаторов, применяемых в топливных элементах с высокими**

функциональными характеристиками; **предложен** подход для первичного отбора образцов, с оптимальным сочетанием активности и стабильности для тестирования в мембранно-электродном блоке топливных элементов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила следующее:

для экспериментальных работ **показана** воспроизводимость результатов исследования, все результаты получены на современном научном оборудовании; **установлено** качественное соответствие экспериментальных данных автора с данными, представленными в независимых источниках, использовано сравнение авторских и имеющихся литературных данных по рассматриваемой тематике.

Личный вклад соискателя состоит в оптимизации и разработке подходов к синтезу электрокатализаторов с низким содержанием Pt, изучении их структурных характеристик, электрохимического поведения, определении кинетических параметров реакции электровосстановления кислорода, показателей активности и коррозионно-морфологической стабильности образцов. Автором сформулированы задачи работы и выбраны методы исследования, проведена интерпретация полученных экспериментальных данных.

На заседании 21.12.2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Алексеенко Анастасии Анатольевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 15, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета
21.12.2017



В.И. Заболоцкий

С.А. Шкирская