

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Меньщикова Владислава Сергеевича «Изучение активности платиносодержащих катализаторов в реакции электроокисления метанола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы исследования

Развитие альтернативных источников электрической энергии является в настоящее время одной из основных задач на пути к отказу от ископаемого углеводородного топлива. Среди разрабатываемых в настоящее время топливных элементов все большее внимание уделяется устройствам прямого окисления жидкого топлива. Коммерциализация таких устройств ограничена рядом факторов, одним из которых является необходимость повышения активности, устойчивости к отравлению продуктами неполного окисления топлива и понижения стоимости Pt-содержащих электрокатализаторов. В свете этого широко ведутся работы по оптимизации состава и структуры катализаторов путем получения би- и триметаллических материалов на основе платины и d-элементов с целью устранения указанных недостатков, а также по оптимизации состава носителя металлической компоненты, которая подвергается деградации при потенциалах окисления топлива. Это обуславливает актуальность настоящей работы.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Меньщикова В.С., выполненная в ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа изложена на 107 страницах, состоит из введения, заключения и 5 глав: литературный обзор, Материалы и методы экспериментальных исследований, третья, четвертая и пятая главы содержат обсуждение результатов. В диссертации 31 рисунок, 16 таблиц, список использованных источников содержит 130 наименований.

Диссертационная работа представляет собой логически выстроенное и завершенное научное исследование.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой данной работы грантами Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда и Минобрнауки.

Основные научные результаты

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, его актуальность и степень разработанности, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, личный вклад соискателя и достоверность результатов, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященной проблемам, ограничивающим коммерциализацию спиртовых топливных элементов. Обсуждаются успехи современных исследователей в области разработки каталитических материалов с пониженным содержанием благородных металлов. Отмечено существенное влияние природы носителей и микроструктуры многокомпонентных металлических электрокатализаторов на их характеристики. Особое внимание уделяется методикам оценки электрохимических характеристик катализаторов, в том числе толерантности к промежуточным продуктам окисления топлива.

Во второй главе описаны методы получения электрокатализаторов различного состава и структуры металлической компоненты и носителя. Представлены методики определения электрохимических и структурных характеристик неорганических каталитических материалов. Описаны использованные в работе вещества с указанием их происхождения и чистоты, представлено приборное оформление экспериментальной работы.

Третья глава посвящена обсуждению результатов изучения свойств биметаллических платино-медных электрокатализаторов со структурой сплава, отличающихся составом и стадией кислотной постобработки. На основе анализа данных рентгеновской дифракции доказана структура катализаторов, на основании данных широкого круга электрохимических методик выполнена оптимизация состава металлической компоненты каталитических материалов.

В четвертой главе рассматриваются триметаллические PtCuAu/C материалы с различным содержанием золота, полученные методом гальванического замещения атомов меди на атомы золота. Показано, что легирование PtCu наночастиц небольшим количеством атомов золота, позволяет повысить их активность в реакции окисления метанола и увеличить толерантность катализаторов к промежуточным продуктам реакции.

В пятой главе представлены результаты изучения материалов, иммобилизованных на композитной подложке состава SnO₂/C. Отдельное внимание, уделяется выявлению синергетического эффекта за счет сочетания промотирующего эффекта от легирования Pt медью и использования

композитной подложки, содержащей оксид олова (IV). Выполнено детальное изучение активности катализаторов в реакциях окисления метанола, этанола и муравьиной кислоты. Обнаружено, что выбор оптимального состава электрокатализатора определяется как природой органического восстановителя, так и потенциалом электрода.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Научные положения и выводы диссертационной работы представляются обоснованными. Они хорошо соотносятся с литературными данными и в некоторых моментах развивают таковые. Несомненным достоинством работы является системный подход к изучению полученных электрокатализаторов, применение широкого круга структурных и электрохимических экспериментальных методик, результаты которых не только дополняют, но и в некоторых моментах дублируют друг друга. Ряд исследованных катализаторов, в целом качественно правильно коррелирует с обсуждаемыми в литературе подходами к разработке каталитических материалов для спиртовых топливных элементов. Достоверность экспериментальных результатов не вызывает сомнений.

Новизна полученных результатов

Новизна результатов исследования, в первую очередь, связана с новизной изученных каталитических платино-медных материалов на композиционном носителе и триметаллических PtCuAu/C материалов, которые являются более дешевыми по сравнению с описанными в литературе, однако в то же время обладают более высокими электрохимическими характеристиками. Полученный в работе массив экспериментальных результатов позволил автору не только всесторонне охарактеризовать полученные би- и триметаллические катализаторы, но и провести выбор катализатора оптимального состава с учетом природы восстановителя и диапазона потенциалов, в котором работает электрод.

Теоретическая значимость работы

Автором убедительно показано, что причиной высокой удельной активности PtCu/C катализаторов является промотирующее влияние атомов меди, находящихся во внутренних слоях de-alloyed PtCu наночастиц, на каталитическую активность атомов платины, формирующих поверхностный слой частиц со вторичной структурой «Pt-оболочка – Cu-ядро». Обнаружено, что позитивное влияние композитного SnO₂/C носителя, а также небольших добавок Au на электрохимическое поведение PtCu наночастиц в этих реакциях может быть обусловлено бифункциональным механизмом катализа,

облегчающим окисление $\text{CO}_{\text{ад}}$ и электронным взаимодействием компонентов в металлических наночастицах, приводящее к модификации электронной структуры последних.

Практическая значимость работы

Полученные Меньщиковым В.С. результаты имеют большое практическое значение, что подтверждается правоохранным документом на изобретение, соавтором которого он является. Так, полученные в работе каталитические материалы обладают более высокими толерантностью и/или активностью в реакциях электроокисления метанола по сравнению с коммерческими аналогами, при пониженном содержании благородных металлов. Следует также отметить, что некоторые из предложенных в работе методов получения электрокатализаторов могут быть масштабированы, что позволяет коммерциализировать каталитические материалы.

Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Полученные Меньщиковым В.С. научные результаты могут быть рекомендованы для использования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, РХТУ имени Д.И. Менделеева, а также в организациях и на предприятиях, деятельность которых связана с разработкой и изучением низкотемпературных топливных элементов на жидком органическом топливе.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы:

Несмотря на высокий уровень работы, к тексту имеется ряд замечаний:

1. Согласно таблице 3.1 на стр. 47 образцы PtCu/C катализаторов, которые подвергались кислотной постобработке, содержат в своем составе меньшее количество меди, в то время как по данным таблицы 3.2 они обладают близкими характеристиками с необработанными образцами. Данное противоречие требует пояснения. Также автором используется термин электрохимическая обработка или электрохимическая активация, однако не понятно, какую совокупность операций она включает.

2. Согласно данным табл. 3.1 на стр. 47 и 3.2 на стр. 52, образцы S3 и S3A обладают характеристиками, сопоставимыми с другими образцами, представленными в указанной таблице. Следует уточнить, почему данные образцы обладают более низкими активностью и толерантностью по отношению к отравлению промежуточными продуктами окисления метанола.

3. На стр. 53 -54 автор пишет «Однако потенциалы начала окисления $E_{нач}$ метанола для S3 катализатора оказались на 80 мВ меньше, чем для остальных исследуемых образцов. Такое расхождение, по-видимому, связано со смещением максимума окисления метанола в сторону меньших значений потенциалов при прямом ходе развертки потенциала (рис. 3.3 а, в)». Данное объяснение кажется неубедительным, и наблюдаемый эффект смещения как максимума пика окисления метанола, так и потенциала начала его окисления требует трактовки.

4. По данным табл. 4.1 на стр. 57 для образца C_AC3 происходит уменьшение массовой доли металлов от 37 % для исходного платино-медного материала C_AC до 34 % для PtCuAu/C образца, полученного путем гальванического замещения атомов меди в исходном материале на атомы золота, что не получило объяснения в тексте.

5. В главе 4 в качестве катализатора, позволяющего провести сравнение активности в токообразующих реакциях экспериментальных триметаллических образцов, был выбран коммерческий катализатор JM40, характеризующийся близким содержанием металлической компоненты. Наверное, наиболее корректным было бы сравнивать материалы с близким содержанием платины.

6. В подразделе 4.4 для испытания толерантности катализаторов после стресс-тестирования выбран PtCuAu/C материал, маркированный C5, однако в подразделе 4.1 идентичные материалы маркированы иначе, а C5 вообще не приведен. Не понятно, для чего вводятся различные обозначения одинаковых образцов. Кроме того, совместный анализ таблиц 4.3 и 4.5 показал, что для стресс-тестирования выбран материал с худшими характеристиками.

7. На стр. 64 написано, что «Позитивное влияние золота на активность PtCu катализаторов в реакции окисления метанола, помимо промотирующего влияния атомов золота на активность платины, может заключаться в реализации бифункционального механизма катализа». Не до конца понятно, на каких экспериментальных результатах основан данный вывод. Также автором обнаружено присутствие в составе катализатора CuAu наночастиц. Не до конца понятен их источник, если материалы получены гальваническим замещением атомов меди на атомы золота в материале, полученном одновременным восстановлением платины и меди из прекурсоров. В то же время в разделе 3, посвященном изучению такого рода материалов, присутствие чисто медных частиц не обсуждается.

8. На стр. 73 отмечается увеличение склонности катализаторов к отравлению после стресс-тестирования, однако возможные причины этого эффекта не рассматриваются.

9. В работе получены композитные SnO_2/C носители для электрокатализаторов и каталитические материалы на их основе. Следовало бы привести описание метода получения указанных композитных носителей.

10. Подразделы 3.2, 3.3, 4.2, 4.3 не попали в оглавление. На стр. 34 автором представлены разделы 1.2 и 1.2.1, в то время как их номера, согласно структуре диссертации, должны быть 2.2 и 2.2.1. В работе приведены два одинаковых рисунка (2.2 и 2.3), в то же время приведены два рисунка с номерами 2.3. На стр. 46 неверно указан номер таблицы. На стр. 52, в 6 строке неверно указан номер рисунка. Присутствуют два рисунка 3.3 на стр. 51 и 54. Ссылка 128 в списке литературы отсутствует. В работе имеются и другие ошибки в нумерации рисунков и таблиц, встречаются грамматические ошибки, несогласованные предложения, что затрудняет ее восприятие.

Высказанные замечания не меняют общей положительной оценки работы.

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России

Диссертация написана грамотным научным языком, оформлена с использованием широкого набора первичных экспериментальных данных и их графического представления. Выдержана логическая последовательность изложения экспериментальных и теоретических результатов исследования.

Результаты исследования опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК РФ (8 статей), и в сборниках трудов Международных и Всероссийских конференций (10 тезисов докладов).

Диссертационная работа Меньщикова В.С. отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на Международных и Всероссийских конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным целям и задачам, отличаются новизной. Автореферат и опубликованные автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации.

Диссертационная работа Меньщикова Владислава Сергеевича «Изучение активности платиносодержащих катализаторов в реакции электроокисления метанола» выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 1.4.6. Электрохимия. По объему исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям пп. 9-14

335) как научно-квалифицированная работа, направленная на решение задачи, имеющей существенное значение для развития электрохимии, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 Электрохимия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук
(специальность по диплому
– 02.00.05 электрохимия), доцент,
профессор кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный
университет»,
Фалина Ирина Владимировна


07.09.2022

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Кубанский государственный университет»
Адрес: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149.
Тел.: 8-928-422-48-58, falina@chem.kubsu.ru

