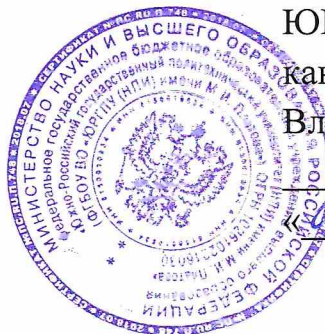


УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и
инновационной деятельности
ЮРГПУ (НПИ),

кандидат технических наук
Владимир Сергеевич Пузин



« 09 »

2022 г.

Отзыв ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» на диссертационную работу Менщикова Владислава Сергеевича на тему: «Изучение активности платиносодержащих катализаторов в реакции электроокисления метанола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки)

Актуальность темы диссертации

Сегодня основными энергоносителями, используемыми человечеством, являются ископаемые нефть, газ и уголь. Однако запас природных ресурсов исчерпаем, а серьезные климатические проблемы, ставящие под угрозу развитие цивилизации, во многом обусловлены возрастающими выбросами CO₂. Одним из возможных решений возрастающих проблем является использование альтернативных источников энергии, среди которых энергоустановки на топливных элементах, в которых происходит преобразование химической энергии топлива непосредственно в электрическую и, отчасти, в тепловую и практически не сопровождается выбросами парниковых газов, уже применяются в стационарных и мобильных системах энергоснабжения.

Водородные топливные элементы наиболее экологически безопасны, однако существует множество нерешённых проблем с получением транспортировкой и хранением водорода. В этом плане системы с жидким топливом, (спирты) привлекают все большее внимание. Для обеспечения широкой коммерциализации ТЭ с прямым окислением спиртов важной задачей является получение активных и стабильных к отравлению продуктами неполного окисления органически молекул катализаторов. Таким образом, поставленная

автором задача разработки новых многокомпонентных платиносодержащих материалов для топливных элементов очень актуальна.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Менъщикова Владислава Сергеевича выполнена на Химическом факультете Южного Федерального Университета.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, списка использованных обозначений и символов, 4 глав, заключения, списка литературных источников (130 ссылок, включая отечественные и иностранные издания). Работа изложена на 107 страницах, содержит 16 таблиц, 31 рисунок и схемы уравнений исследуемых реакций. Автором выполнен обстоятельный обзор литературных публикаций по теме диссертации, в котором обоснована актуальность темы исследования.

Диссертационная работа Менъщикова Владислава Сергеевича представляет собой логично выстроенное, завершенное научное исследование, посвященное получению высокоактивных платиносодержащих катализаторов, исследование их электрохимического поведения в реакциях электрохимического восстановления кислорода и окисления простых органических веществ (метанола, этанола, муравьиной кислоты).

Оценка новизны и значимости полученных автором диссертации результатов

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

Способы формирования однородных по микроструктуре и составу PtCu/C и PtCuAu/C электрокатализаторов, характеризующихся более высокой толерантностью и/или активностью в реакциях электроокисления метанола, этанола и муравьиной кислоты по сравнению с коммерческими Pt/C катализаторами.

Обоснование роли легирования PtCu наночастиц небольшим количеством атомов золота, которое позволяет повысить их активность в реакции окисления метанола и увеличить толерантность катализаторов к промежуточным продуктам реакции.

Разработка многокомпонентных Pt/(SnO₂/C) и PtCu/(SnO₂/C) электрокатализаторов на основе композиционного наноструктурного носителя SnO₂/C, проявляющих более высокую активность в реакциях электроокисления простых органических веществ по сравнению с аналогичными по составу катализаторами на основе углеродного носителя.

Разработанные автором в ходе выполнения диссертационной работы способы формирования многокомпонентных платиносодержащих электрокаталитических систем вносят значительный вклад в развитие электрохимической науки и, в частности, электрокатализа.

Достоверность полученных результатов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса современных физико-химических методов исследования платиносодержащих катализаторов, а также процессов электровосстановления кислорода и окисления простых органических веществ на таких системах.

Проведенные исследования отличаются новизной, а их достоверность подтверждается соответствием результатов, опубликованным 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, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электрокатализа.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 19 печатных работах, в том числе основные результаты в 8 статьях в изданиях, входящих в перечень Минобрнауки России, и в периодических изданиях, индексируемых в международных базах цитирования (Web of Science и Scopus), и многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Практическая значимость диссертации

Предложенная автором предобработка PtCu/C катализаторов в азотной кислоте, позволяющая получать системы с высокими масс-активностями в реакции окисления метанола, является технологичной и легко масштабируемой и может быть использована при разработке новых каталитических систем для электрохимической энергетики.

Общие замечания

Квалификационная работа Меньщикова Владислава Сергеевича производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Все электрохимические исследования активности в реакциях окисления спиртов и муравьиной кислоты, а также толерантности к отравлению продуктами их неполного окисления проведены в растворе 0,1 М HClO₄. С точки

зрения применимости этих материалов в качестве катализаторов для твердо-полимерных топливных элементов следовало бы провести исследования и в сульфатных электролитах, применяемых в ТПТЭ.

2. Используемый автором в главе 4 термин «PtCuAu/C-C5, полученный гальваническим методом синтеза» не корректен, поскольку был использован метод гальванического вытеснения, а не гальванического, т. е. электрохимического осаждения, что не одно и то же.

3. Оценивая активность полученных материалов в реакциях окисления органических веществ, среди прочих автор использует такой критерий как максимальный ток окисления (прямой ход ЦВА) $I_{\text{макс}}$ и сравнивает катализаторы по этому параметру. Однако для всех исследованных материалов максимум тока наблюдается при различных потенциалах. Учитывая, что данные материалы рассматриваются в качестве анодных для процессов окисления топлива в ТМТЭ, интерес представляют только потенциалы существенно ниже потенциала реакции восстановления кислорода $E < 0,8$ В. Считаем, что корректнее было бы сравнивать материалы по активности (величине плотности тока) при заданном потенциале, например 0,6 В, при котором автор исследовал толерантность материалов.

4. К замечаниям следует отнести и чрезмерное увлечение автора различными сокращениями и обозначениями. Так в цели работы, научной новизне и в ее выводах использование сокращений не допустимо. Кроме того, в разных частях работы один и тот же материал может быть обозначен по-разному, например, катализатор PtCu/C в главе 3 имеет маркировку S1 (табл.3.1), в главе 4 – AC (табл.4.1); в главе 5 – PC20 (с.75). При этом в тексте и на рисунках зачастую используется маркировка по химическому составу PtCu/C.

Кроме того, диссертация содержит неточности и погрешности в стиле изложения, например:

- в разделе Задачи исследования. «...провести кислотную обработку материалов.... в кислоте.» (стр.8.)

- в главе 2 при описании золотохлористоводородной кислоты указана массовая доля платины;

- в главе 2 нарушена нумерация разделов «Методика получения катализаторов» и «Синтез биметаллических частиц...» должны иметь номера 2.2 и 2.2.1 соответственно;

- рис 2.3 (стр. 41) полностью идентичен рисунку 2.2. (стр.40) – ЦВА платиносодержащего материала в растворе кислоты, заштрихованные участки которых соответствуют количеству электричества, затрачиваемого на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода. Согласно

тексту и подписи к рис. 2.3, это должна была быть вольтамперограмма окисления адсорбированного СО;

- в разделе 3.2 (стр.48) автор утверждает, что материал S3 содержит наибольшее количество меди, однако согласно данным таблицы 3.1 наибольшее содержание меди в образце S2 (стр. 47);

- в разделе 3.3 автор ссылается на рисунок 10, описывая при этом рисунок 3.3 (стр. 52);

- в разделе 3.3 нарушена нумерация рисунков. Рисунок, иллюстрирующий результаты ЦВА и хроноамперометрии должен иметь номер 3.4., а не 3.3 (стр. 54);

- в разделе 5.2 (стр.78) предложение «ЦВА имеют вид характерный для платиносодержащих катализаторов» повторяется два раза подряд;

- не закончена фраза последнего вывода по работе (стр.91).

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

Заключение

В целом, диссертация Меньщикова В.С. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для электрокатализа, и, в более общем плане, для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

По актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов работа Меньщикова Владислава Сергеевича соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п.п. 9-14, и направлениям исследований паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия:

п.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.

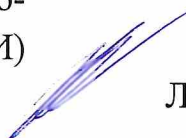
п.10. Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран.

Теория, исследование и моделирование химических источников тока (первичных элементов, аккумуляторов, топливных элементов, суперконденсаторов, проточных редокс-батарей). Устройства для преобразования и временного запаса электрической энергии.

п.12. Микро- и наноэлектрохимия, электрохимическая нанотехнология, а ее автор Меньщиков Владислав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Диссертация Меньщикова В.С. была рассмотрена и отзыв одобрен на заседании кафедры «Химические технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», протокол № 2 от 31 августа 2022 года.

Зав. кафедрой «Химические технологии»
Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ)
имени М.И. Платова, д.т.н., доцент



Липкин Михаил Семенович

Профессор кафедры «Химические технологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова,
д.х.н., доцент



Смирнова Нина Владимировна

Подпись Липкина М.С. и Смирновой Н.В. заверяю

Ученый секретарь Совета вуза



Н. Н. Холодкова