

Протокол № 420

заседания диссертационного совета 24.2.288.04

от 06.10.2022

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 23 человек. Присутствовали на заседании 16 человек.

Председатель: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович

Присутствовали: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, к. хим. наук Сладкопечев Борис Владимирович, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, д. хим. наук, доцент Зарцын Илья Давидович, д. хим. наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, д. хим. наук, профессор Селеменев Владимир Федорович, д. хим. наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич, д. хим. наук, профессор Хохлов Владимир Юрьевич, д. хим. наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим. наук Завражнов Александр Юрьевич, д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович, д. хим. наук, доцент Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Томина Елена Викторовна.

Официальные оппоненты:

Золотухина Екатерина Викторовна, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Центр компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии, главный научный сотрудник;

Фалина Ирина Владимировна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», кафедра физической химии, профессор.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова».

Слушали:

Защиту диссертационной работы Меньщикова Владислава Сергеевича «Изучение активности платиносодержащих катализаторов в реакции электроокисления метанола» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

В обсуждении диссертационной работы приняли участие: Зарцын И.Д., д. хим. наук; Введенский А.В., д. хим. наук.

Вопросы задали: Шапошник В.А., д. хим. наук; Хохлов В.Ю., д. хим. наук; Бутырская Е.В., д. хим. наук; Козадеров О.А., д. хим. наук; Селеменев В.Ф., д. хим. наук; Бобрешова О.В., д. хим. наук; Зарцын И.Д., д. хим. наук; Васильева В.И., д. хим. наук; Введенский А.В., д. хим. наук.

Постановили:

На основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Меньщикова Владислава Сергеевича отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Результаты голосования: 16 – за; против – нет; недействительных бюллетеней – нет.

По результатам обсуждения работы принято следующее **заключение:**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.288.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 06.10.2022 г., № 420

О присуждении Меньщикову Владиславу Сергеевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Изучение активности платиносодержащих катализаторов в реакции электроокисления метанола» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите 05.07.2022 г. (протокол заседания № 419) диссертационным советом 24.2.288.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, приказ Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Меньщиков Владислав Сергеевич, 18 мая 1994 года рождения, работает младшим научным сотрудником на кафедре электрохимии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

В 2017 г. соискатель окончил специалитет химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

В 2021 г. окончил аспирантуру химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Диссертация выполнена на кафедре электрохимии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Гутерман Владимир Ефимович, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», химический факультет, кафедра электрохимии, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Золотухина Екатерина Викторовна, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Центр компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии, главный научный сотрудник;

Фалина Ирина Владимировна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», кафедра физической химии, профессор

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск в своем положительном отзыве, подписанном Липкиным Михаилом Семеновичем, доктором технических наук, доцентом, заведующим кафедрой «Химические технологии» и Смирновой Ниной Владимировной, доктором химических наук, доцентом, профессором кафедры «Химические технологии», указали, что диссертационная работа Меньщикова В.С. является законченной научно-квалификационной работой, 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 присуждения 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. Меньщиков Владислав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Соискатель имеет 46 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 19, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 8 работ. Все работы по теме диссертации посвящены изучению электроокисления метанола, этанола и муравьиной кислоты на платиносодержащих катализаторах. В диссертации Меньщикова В.С. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. Авторский вклад составляет 95 %, общий объем научных изданий по теме диссертации – 10.6 п.л.

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. Menshikov, V.S. Methanol, ethanol, and formic acid oxidation on new platinum-containing catalysts / V.S. Menshikov, I.N. Novomlinsky, S.V. Belenov, O.I. Safronenko, V.E. Guterman // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – P. 158.

2. Меньщиков, В.С. Многокомпонентные платиносодержащие электрокатализаторы в реакциях восстановления кислорода и окисления метанола / В.С. Меньщиков, С.В. Беленов, И.Н. Новомлинский, А.Ю. Никулин, В.Е. Гутерман // *Электрохимия*. – 2021. – Т. 57. – №6. – P. 331–343.

3. Меньщиков, В.С. De-alloyed PtCu/C катализаторы электроокисления метанола / В.С. Меньщиков, В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, О.А. Спиридонова, Д.В. Резван // *Электрохимия*. – 2020. – Т. 56. – №10. – P. 941–950.

На диссертацию и автореферат поступило 3 отзыва: 1) д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Механика и инженерная графика Лазарев Сергей Иванович (ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет»); 2) д.х.н., профессор кафедры физической химии, Никоненко Виктор Васильевич (ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»); 3) д.х.н., профессор с возложением обязанностей зав. кафедрой электрохимии, Кондратьев Вениамин Владимирович (ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»).

Все отзывы положительные, в них отмечается актуальность работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также достоверность результатов.

Замечания носят частный характер и определяют перспективу дальнейших исследований в предложенном диссертантом направлении.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** новые методики получения PtCu и PtCuAu электрокатализаторов разных составов, проявляющих высокую активность и стабильность в реакциях электроокисления органических соединений и электровосстановления кислорода; методы получения биметаллических PtCu/C катализаторов защищены патентом РФ;

- **предложены** методы и определены условия предобработки PtCu/C катализаторов, позволяющие предотвратить селективного растворения легирующего компонента, сохранив при этом высокую электрохимическую активность катализаторов в токообразующих реакциях.

- **доказано**, что легирование PtCu наночастиц небольшим количеством золота способствует повышению активности катализатора в реакции окисления метанола. При этом на активность и морфологическую стабильность катализаторов влияет как доля замещенных на золото атомов меди, так и способ получения триметаллических систем.

- **введены** представления о том, что причиной позитивного влияния меди и золота, легирующих платиносодержащие катализаторы, на их активность и стабильность могут служить: электронное взаимодействие атомов металлических компонентов в наночастицах и протекание катализа по бифункциональному механизму, облегчающему окисление CO_{ад}.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказано**, что модификация состава платиносодержащих катализаторов способствует повышению активности в реакциях окисления органических молекул, восстановлению кислорода, а также росту толерантности к промежуточным продуктам окисления;

- **применительно к проблематике диссертации эффективно использован** комплекс современных физических и электрохимических методов исследования: циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала на вращающемся дисковом электроде и хроноамперометрия (Ametek VersaSTAT3), просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием поверхности (JEM-2100 или FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP), рентгенофазовый анализ (ARL X`TRA ЮФУ), рентгенофлуоресцентный анализ (РФС-001 НИИ физики ЮФУ);

- **изложены** основные принципы получения PtCu/C катализаторов, подвергнутых селективному растворению, и сложных триметаллических систем. Так, легирование наночастиц платины атомами меди увеличивает активность и стабильность полученных катализаторов в реакциях электроокисления органических веществ и электровосстановления кислорода;

- **раскрыты** особенности влияния состава и микроструктуры платиносодержащих би- и триметаллических катализаторов на их активность в исследуемых реакциях. Наибольшую активность среди биметаллических PtCu/C катализаторов демонстрирует кислотнообработанный PtCu/C материал с исходным мольным соотношением металлов 1:1, а среди триметаллических – полученный многостадийным методом синтеза материал, содержащий 5ат.% Au;

- **изучены** закономерности формирования каталитической активности платиносодержащих катализаторов различного состава и структуры в реакциях электроокисления метанола, этанола и муравьиной кислоты и электровосстановления кислорода;

- **проведена модернизация** состава катализаторов, нанесенных на композитные носители, известные из литературных данных, в частности, автором получен биметаллический PtCu катализатор на композитном SnO₂/C носителе и исследован в реакциях окисления различных органических молекул. Сочетание легирования платины медью и контакта металлических наночастиц с наночастицами SnO₂ повышает активность и толерантность катализатора в реакциях электроокисления метанола и муравьиной кислоты.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработана и предложена** процедура предобработки биметаллических катализаторов в кислоте, позволяющая получать системы с высокой масс-активностью в реакции электроокисления метанола. Такая предобработка является технологичной и легко масштабируемой, что важно для коммерциализации таких материалов;

- **показано, что** замещение поверхностных атомов меди на атомы золота в исходных PtCu/C катализаторах способствует повышению активности электрокатализатора в реакциях окисления метанола и восстановления кислорода, а также увеличению их коррозионно-морфологической стабильности, что важно с точки зрения повышения ресурса работы ТЭ;

- **определена** активность исследуемых электрокатализаторов в реакциях окисления органических соединений (метанол, этанол и муравьиная кислота) и восстановления кислорода, рассчитаны коэффициенты их долгосрочного отравления промежуточными продуктами окисления;

- на основе **представленных** экспериментальных данных о взаимосвязи состава, микроструктуры и активности, выбраны наиболее перспективные материалы для коммерческого применения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- работа выполнена на современном научном оборудовании с использованием комплекса физических и электрохимических методов исследования. Результаты получены на сертифицированном оборудовании;

- результаты, полученные автором с помощью независимых методов, согласуются между собой, а также с результатами аналогичных исследований, имеющих в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в:

- получении би- и триметаллических платиносодержащих материалов, исследовании их свойств в реакциях электроокисления метанола и других органических соединений, электровосстановления кислорода;

- обработке, анализе и интерпретации полученных результатов;

- постановке цели и задач, формулировании выводов, формулировке положений, выносимых на защиту (совместно с научным руководителем);

- подготовке публикаций по выполненной работе (совместно с научным руководителем и соавторами).

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и заданы вопросы: 1) Ключевым словом в работе является «активность катализаторов», что Вы подразумевали под активностью? 2) Каковы были условия эксперимента? Будет ли

повышение температуры способствовать интенсификации процесса? 3) В каком интервале менялась концентрация метанола? Почему взяли такую концентрацию? 4) Какую степень чистоты метанола Вы использовали? 5) Можете ли Вы высказать предположения о механизме провоцирующего влияния атомов меди на активность? 6) Как именно медь влияет на электронную структуру платины? 7) Согласно первому положению, активность PtCu/C катализаторов в реакции окисления метанола после предобработки остается высокой, какого эффекта Вы ожидали после селективного растворения меди? 8) После селективного растворения меди помимо изменения состава меняется морфология наночастиц, учитываете ли Вы морфологический фактор? 9) Учитывали ли вы протеолитические реакции между HClO_4 и муравьиной кислотой? 10) Объясните критерий сравнения токов максимума на циклических вольтамперограммах окисления, которые наблюдаются при разных потенциалах, которые выше 0.8 В. 11) Не корректнее было сравнивать токи при одинаковых потенциалах? 12) Селективное растворение меди как-то повлияло на площадь поверхности по H_2 и CO ? 13) Было ли развитие поверхности, каков фактор шероховатости и т.д.? 14) Согласно третьему положению, Вы не наблюдали синергетического действия на активность, какого эффекта Вы ожидали? 15) Какая процедура оптимизации была проведена для определения оптимального способа синтеза и вывода оптимального состава триметаллических катализаторов? 16) Какие два противоположных фактора повлияли на наличие экстремума при определении активности триметаллических катализаторов?

Соискатель Меньщиков В.С. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привёл собственную аргументацию: 1) Под активность подразумевается совокупность нескольких параметров: ток максимума, количество электричества и потенциал выхода. В данном случае активность тождественна эффективности катализаторов. 2) В работе были выбраны нормальные условия, при повышении температуры ожидается увеличение активности катализаторов в токообразующих реакциях, данные исследования нами были выполнены, но не вошли в работу. 3) Был использован 0.5М раствор метанола. Подбор концентрации был выполнен экспериментально, в ряде наших предыдущих исследований мы показали, что увеличение концентрации метанола не приводит к значительному увеличению токовых откликов. 4) Был использован химически чистый раствор метанола. 5) Медь влияет на электронную структуру платины, уменьшает расстояние между атомами платины и тем самым увеличивает скорость окисления $\text{CO}_{\text{ад}}$ и взаимодействия $\text{CO}_{\text{ад}}$ с оксид содержащими группами на поверхности. 6) Механизм влияния не был рассмотрен в работе, однако, мы уже начали выполнять ряд экспериментов для его описания. 7) Эффекты при селективном растворении могут быть различны, так для материала S3, содержащим наибольшее количество легирующего компонента, наблюдается меньшая активность в реакции окисления метанола. 8) Архитектура наночастиц будет влиять на активность катализаторов, этот фактор необходимо учитывать. Однако, для более точного ответа на этот вопрос необходимо выполнить ряд более сложных экспериментов по изучению структуры и архитектуры наночастиц. На сегодняшний день, к сожалению, мы не обладаем такими возможностями, но постараемся выполнить это в будущем. 9) Данный фактор не учитывался в работе. 10) Данные катализаторы позиционируются как катодные, поэтому сравнения активности ведется при потенциалах выше 0.8 В. 11) Безусловно, для этого были выполнен эксперимент по определению толерантности при стационарных потенциалах. 12) Данный фактор невозможно зафиксировать экспериментально, потому как площадь измеряется после стадии электрохимической активации поверхности. Однако, медь на адсорбирует водород, поэтому медь не должна вносить вклад в значение определяемой площади. 13) При

растворении меди шероховатость поверхности увеличивается, на открытые участки платины может адсорбироваться H_2 или CO . Но исследование поверхности не проводилось. 12) Ожидалось значительное увеличение активности, однако для $PtCu/(SnO_2/C)$ не наблюдалось кратное увеличение токов. И в данном случае использование двух факторов не привело к положительному росту токов. 15) На биметаллический катализатор, с соотношением металлов 1:1 осаждалось разное количество золота. По результатам исследования получили, что при массовой доле металлов около 40%, оптимальным соотношением золота является около 5 ат%. В этом и заключалась процедура оптимизации. 16) При описании экстремума используются две оси построения. По оси y – ток в максимуме, по x – содержание золота.

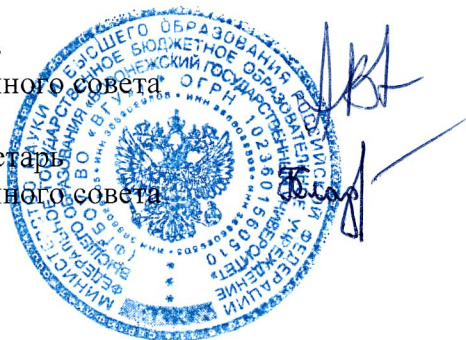
На заседании 06.10.2022 г. диссертационный совет принял решение за решение научной задачи по повышению активности многокомпонентных платиносодержащих катализаторов в реакциях окисления органических молекул и восстановления кислорода, а также определению толерантности катализаторов к продуктам неполного окисления органических соединений присудить Меньщикову В.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

06.10.2022 г.



Введенский Александр Викторович

Сладкопечев Борис Владимирович