ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу В.Й. Гебретсадик "Морфология электролитического осадка платины на пористом углеродном носителе и его каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода" на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (химические науки)

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена необходимостью установления связи между способами получения, составом, структурой и электрокаталитической активностью платиносодержащих наноструктурных материалов, широко применяемых в качестве электрокатализаторов в амперометрических сенсорах и низкотемпературных топливных элементах (ТЭ). Реагентное осаждение платиновых частиц на углеродных носителях в электрокаталитических слоях приводит зачастую к нежелательной модификации поверхности наночастиц различными соединениями, которые пассивируют электрохимически активные центры. В связи с этим поиск безреагентных электрохимических способов получения нанодисперсных платиновых осадков продолжает быть актуальным. В рамках описанной научной проблемы в диссертационной работе В.Й. Гебретсадик целью является установление связи между условиями получения, морфологией электролитических осадков платины на углеродном носителе, их электрохимически активной площадью поверхности и активностью Pt/C катализаторов в реакции электровосстановления кислорода в кислых средах.

В рамках поставленной цели получены следующие основные результаты, составляющие **новизну** диссертационной работы:

1. Показано влияние поляризационного режима осаждения и состава раствора на морфологию частиц платины на поверхности сажи.
2. Определено влияние концентрации добавок этиленгликоля на микроструктуру платиновых осадков.
3. Установлено влияние поверхностно-активных добавок в электролите на размер и величину электрохимически активной поверхности платиновых частиц, состоящую в повышении перенапряжения на стадии роста частиц.

Теоретическая значимость. В работе разработан электрохимический метод получения платиновых осадков на поверхности дисперсного углеродного носителя, позволяющий управлять морфологией осадка. Установлено, что каталитическая активность полученных Pt/C материалов обусловлена как особенностями агломерации кристаллов платины, так и долей поверхности, приходящейся на наиболее активные грани.

Практическая значимость. В работе обоснована возможность применения электрохимического метода получения платина-углеродных электрокатализаторов и показано влияние поляризационных параметров и ПАВ-добавок на изменение морфологии и свойств получаемых материалов.

Востребованность этих теоретических и практических результатов подтверждается поддержкой исследований, проведенных в диссертационной работе

грантом Южного федерального университета, совместным проектом Министерств образования России и Эфиопии.

Достоверность результатов работы подтверждается тем, что исследования проведены классическими физико-химическими и электрохимическими методами, применяемыми для синтеза и характеристики композитных электроактивных материалов, при обработке результатов привлекались известные теоретические представления, полученные экспериментальные данные не противоречат известным из научной литературы и прошли апробацию на нескольких международных и российских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 3 основных раздела, введение и выводы, включает 49 рисунков и 9 таблиц. Список цитируемой литературы насчитывает 142 библ. наим., в том числе работы автора диссертации. Автореферат довольно полно отражает содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, поставлены цель и задачи работы, обоснована научная и практическая значимость, новизна работы.

В **первой главе** проведен обзор научно-технической литературы, посвященной как общим вопросам электроосаждения платины, так и описанию способов повышения активности платиновых осадков за счет управления морфологией, размером и характером распределения платиновых частиц по носителю, изменению состава раствора осаждения введением различных добавок. Отмечены преимущества и недостатки известных методов синтеза платина-углеродных катализаторов и особенности реакции электровосстановления кислорода на платине. На основании проведенного анализа литературы обоснованы направления исследований в диссертационной работе.

Во **второй** главе диссертации довольно полно описаны объекты и методы, используемые в данной работе. Особое внимание уделено подготовке и модифицированию рабочего электрода, описанию режимов электроосаждения и определению активной поверхности платиновых частиц.

В **третьей** главе работы, состоящей из пяти основных разделов, суммированы основные результаты, полученные в работе. В первом разделе описан подбор параметров электроосаждения платины на дисперсном углеродном носителе и стеклоуглеродном электроде. Приведены сравнительные данные по структуре платиновых осадков на поверхности этих двух носителей и обсуждены причины наблюдаемых различий. Сделано предположение о механизме формирования платиновых осадков на основании анализа полученных хронопотенциограмм. Определена электрохимически активная поверхность платиновых частиц. Второй раздел посвящен детальному изучению микроструктуры платиновых осадков. В третьем и четвертом разделах выясняется роль концентрации добавки этиленгликоля на формирование платиновых осадков, морфологические изменения, наблюдаемые при этом, и изменения в электрохимической и электрокаталитической активности. Показано, что в разбавленных растворах этиленгликоль ведет себя как поверхностно-активная добавка, влияя на величину электрохимически активной поверхности. В более концентрированных растворах этиленгликоль влияет на тонкую структуру платиновых осадков, изменяя долю каталитически активных

граней. В пятом разделе подробно изучено влияние различных поверхностно-активных веществ на свойства и морфологию осажденных платиновых частиц. Показано, что электрохимически активная поверхность возрастает в 1.5-2 раза по сравнению с электрокатализатором, полученным без добавок, наиболее эффективным в этом смысле является поливинилиденфторид.

Найденные экспериментальные и теоретические закономерности полностью отражены в основных **выводах** по диссертационной работе.

По работе можно, тем не менее, сформулировать некоторые **замечания**:

1. В работе масса осажденной платины контролируется для всех экспериментов по прошедшему заряду, а затем используется для расчета электрохимически активной площади платины. Ввиду того, что все режимы осаждения гальваностатические, потенциал, при котором происходит процесс, не контролируется и во многих синтезах достигает потенциала выделения водорода и превышает его. Несмотря на утверждение автора, что визуально выделения водорода не наблюдается, следовало бы учесть возможность протекания этого процесса, поскольку определить выделение газообразного водорода визуально можно только при высоких плотностях тока.
2. Автор определяет удельную площадь электроактивной поверхности платины методом десорбции водорода, снимая фоновые кривые в атмосфере аргона в диапазоне потенциалов от -30 до 1200 мВ (в другом месте текста от -40 мВ по СВЭ). Однако, при потенциалах ниже 0 мВ (обычно для таких экспериментов ниже 50 мВ) находится область выделения молекулярного водорода, что приводит к завышению величин площадей пиков десорбции водорода. Следовало бы обосновать выбор диапазона потенциалов. Кроме того, ошибка определения заряда, пошедшего на десорбцию водорода, составляет порядка 0,2% (табл.3.5, стр.89 диссертации). Следовало бы пояснить, чем обусловлена такая высокая точность эксперимента.
3. На стр. 72 (рис. 3.9, 3.10) и стр.81 (рис. 3.14) автор предлагает сравнить полученные в различных экспериментах размеры наночастиц платины по приведенным СЭМ-изображениям, однако качество рисунков, приведенных в диссертации, не позволяет провести такое сравнение.
4. Все приведенные в диссертации вольтамперные кривые следовало бы привести в обычно используемых плотностных характеристиках (отнести ток к площади электрохимически активной платины), что позволило бы сделать однозначные выводы об электрокаталитической активности полученных образцов и исключить роль фактора площади поверхности при рассмотрении влияния условий синтеза (режимов осаждения и введения ПАВ) на активность электрокатализаторов.
5. В диссертации неоднократно упоминается, что получаемые электрохимическим осаждением катализаторы предназначены для использования в топливных элементах, тем не менее, как свидетельствует сам автор (стр.74 и 82 дисс.) получаемый катализатор имеет неоднородную структуру, т.е. платина осаждается только на поверхности электрода; частицы платины, получаемые в работе, представляют собой агломераты размером 50-200 нм. Такая структура частиц приведет к быстрой деградации катализатора и быстрому уменьшению площади активной поверхности в режиме работы топливного элемента. Кроме того, не ясно,

как предлагаемый электрохимический метод может быть использован для получения большого объема катализатора, требуемого для создания мембранно-электродного блока. Разрабатываемые электролитические способы получения катализаторов были бы полезны скорее в области амперометрических сенсоров.

Сделанные замечания не умаляют значимости выполненной работы, в которой решена важная для электрохимии электрокаталитических систем научная задача: определены факторы, позволяющие контролировать морфологию и электрохимическую активность платиновых частиц при электроосаждении.

Выдвинутые на защиту научные положения и сделанные выводы в полной мере обоснованы. Основное содержание диссертации опубликовано в 2 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 2 статьях в высокорейтинговых журналах, входящих в системы цитирования Web of Science и Scopus.

Заключение. Диссертация В.Й. Гебретсадик "Морфология электролитического осадка платины на пористом углеродном носителе и его каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода" является научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, сформулированным применительно к кандидатским диссертациям, и паспорту специальности 02.00.05 - электрохимия (в пп. 4, 10), а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:
Заведующий лабораторией ионики твердого тела
ФГБУН "Институт проблем химической физики
Российской академии наук"
Доктор химических наук, профессор
Добровольский Юрий Анатольевич

142432, г. Черноголовка,
проспект Академика Семенова, 1
www.icp.ac.ru
тел./факс: (49652)21657
E-mail: dobr@icp.ac.ru

"Личную подпись Ю.А. Добровольского заверяю"
Ученый секретарь ИПХФ РАН
Доктор химических наук Б.Л. Психа

01.02.2016