ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Гебретсадика Велдегебриэля Йоханнеса** «Морфология электролитического осадка платины на пористом углеродном носителе и его каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода», представленную к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.05 - «Электрохимия»

Диссертационная работа Гебретсадика Велдегебриэля Йоханнеса посвящена одной из важных проблем современной нанотехнологии - создание нанокомпозитных материалов с заданными свойствами и полифункциональной активностью для современной энергетики, наноэлектроники, медицины, биотехнологии. **Актуальность** выбранной темы связана с необходимостью выяснения взаимосвязи состава, структуры и электрокаталитических свойств платиносодержащих наноструктурных материалов, что является важной фундаментальной проблемой электрохимии и имеет большое значение для решения прикладных задач современной энергетики при использовании электрохимических методов и электрокатализаторов на основе наночастиц Pt. Платина и её сплавы являются лучшими катализаторами в химических процессах, электрокаталитических реакциях в топливных элементах и солнечных батареях. Использование нанокомпозитных материалов на основе наноразмерных частиц Pt в катализе позволило на несколько порядков увеличить константу орто - и пара-конверсии водорода, повысить Т конверсии по сравнению с «пленочными» катализаторами (О.А. Боева, 2005г.). Поиск эффективных методов управления морфологией нанокомпозитных материалов на основе НЧ Pt, их размерами, формой, влияющих на функциональную активность нанокомпозитов, представляет проблему для ученых многих отраслей науки и техники. Именно поэтому

результаты комплексных целенаправленных исследований путей снижения содержания драгоценных металлов, увеличения массива нанокомпозита, повышения стабильности и каталитической активности полученных Pt/C электродов являются как **актуальными,** так и **практически значимыми.**

Научная новизна работы заключается в том, что экспериментально установлена взаимосвязь между условиями электроосаждения, морфологией осадков Pt на поверхности ультрадисперной графитизированной углеродной сажи Vulkan XC-72, электрохимически активной площадью поверхности Pt (ЭХАП) и активностью Pt/C – электродов в *реакции электровосстановления кислорода*. Полученные данные методом рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии показали, что частицы Pt осадка в основном имеют сферическую форму размером от 20 нм до 200 нм и состоят из кристаллитов от 2 до 10 нм. Показано, что частицы Pt обладают развитой поверхностью, соответственно ЭХАП имеют размеры в диапазоне от 19 до 43 $м^2$ /г (Pt). Важно, что величина ЭХАП при осаждении Pt в *импульсном режиме* подачи тока в ~ 2 раза выше, чем при непрерывной подаче.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне, полученные результаты являются достоверными, поскольку при её выполнении использован комплекс современных физико-химических и электрохимических методов и сертифицированных приборов. Приведена оценка погрешности измерений физико-химических параметров.

Диссертация изложена на 126 стр., состоит из введения, 3-х глав, выводов, содержит 49 рисунков, 9 таблиц. Список используемой литературы включает 142 библиографические ссылки.

Исследования по теме диссертации поддержаны грантом Южного федерального университета № 213.01.-07.2014/10ПЧВГ и совместным проектом министерств образования Эфиопии и России.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Глава 1 содержит литературный обзор, включающий рассмотрение методов и режимов электровосстановления ионов Pt, данные по влиянию условий электроосаждения Pt на физико-химические характеристики полученных осадков. Подробно обсуждаются различные методы получения композитов на основе Pt/C, их преимущества и недостатки по сравнению с методом электроосаждения. Обсуждаются различные механизмы реакций восстановления молекулярного кислорода. На основе анализа литературных данных диссертантом сделан выбор условий синтеза и методов исследования нанокомпозитных Pt/C материалов. С целью улучшения электрокаталитических свойств создаваемых электродов рассмотрена возможность применения водных электролитов, водно-органических сред и введения добавок различных ПАВ.

В главе 2 описаны используемые материалы и реактивы, методики подготовки рабочих электродов. Электроосаждение Pt проводили на поверхности стеклографитового диска пористого слоя порошка углеродной сажи Vulkan-72, закрепленного с помощью полимерного связующего Nafion (0.5% в изооктане), предварительно гомогенизированного УЗВ- обработкой.

Электроосаждение Pt происходило в режиме постоянного или импульсного тока при постоянном значении пропущенного электричества через катод. В качестве электролита использовали водные или водно-этиленгликолевые растворы 1 М H_2SO_4 с добавкой 5 мМ H_2PtCl_6.. Электрохимические исследования проводили при использовании ячейки с вращающимся дисковым электродом со скоростью 1000 об. мин$^{-1}$ на базе установки для вращения AFSRE (PRI, Inc., USA). Полученные Pt/C – композиты исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ARL XTRA) и сканирующей электронной микроскопии (Zeïss Supra 25). ЭХАП определяли по полусумме количеств электричества,

затраченного на адсорбцию и десорбцию атомарного водорода с поверхности Pt/C электрода (после предварительных 100 циклов ЦВА в диапазоне потенциалов от 0 до 1.2 В (относительно СВЭ).

В главе 3 автором последовательно изложены и обсуждаются результаты оптимизации *условий* процессов электроосаждения Pt на пористой поверхности графитизированной углеродной сажи, их влияния на величину катодной поляризации, ЭХАП НЧ Pt в электролитическом осадке, сформированном на углеродном носителе. Приведены результаты сравнения структуры композитных осадков на поверхности сажи Vulkan XC-72 (Pt/C) и стеклографита (Pt/GC). Данные ЦВА (Pt/GC) представляют меньшие значения токов по сравнению с образцом (Pt/C) и, соответственно, меньшие значения ЭХАП НЧ Pt (Рис. 3.2, табл. 3.7). Автор объясняет этот экспериментальный факт более развитой поверхностью высокодисперсного углерода. При сопоставлении данных, полученных методом СЭМ при изучении микроструктуры полученных Pt/Vulkan и Pt/GC материалов, автор делает заключение, что реальный размер НЧ Pt, сформированных на поверхности стеклографита существенно выше, чем размер НЧ Pt на поверхности Vulkan XC-72 , их распределение менее равномерное.

В **разделе 3.3** представлены результаты исследования процессов формирования осадка НЧ Pt в H_2O-ЭГ (50:50) электролите и особенностей электрокаталитической активности осадков, полученных в режимах постоянного и импульсного тока: величина поляризации процесса осаждения Pt выше в растворе H_2O-ЭГ, чем в водном. Однако, заключение о влиянии блокировки поверхности носителя молекулами ЭГ, большей вязкости ЭГ и диффузионных затруднений полностью не объясняет роль ЭГ в формировании композитного осадка на основе НЧ Pt. Тем более, что проведение электролиза в импульсном режиме, а также наличие в электролите ЭГ несколько уменьшают средний размер кристаллитов (табл. 3.3), но при *этом* режиме величина ЭХАП не коррелирует с размером кристаллитов.

Потенциометрические измерения характера РВК позволили выявить явные отличия в величинах удельной активности и масс-активности полученных осадков Pt/C. Наиболее высокое значение ЭХАП имеет Pt/C материал, полученный при импульсном токе из водного раствора, но наибольшие удельная и масс- активность в РВК оказались у этого материала в H_2O-ЭГ среде (табл. 3.4). Результаты более детального исследования механизма каталитической реакции восстановления кислорода позволило сделать более глубокие выводы о влиянии ЭГ в электролите на морфологию, масс-активность электролитической платины и структуру материала электродов (табл. 3.5, 3.7). Действительно, зависимость величины ЭХАП в смешанном растворителе от содержания ЭГ (% по объему) имеет нелинейный характер, начиная с 10% ЭГ происходит снижение, а при 50% значение ЭХАП приближается к значению при 0% ЭГ. Приведенные активности в РВК некоторых катализаторов Pt/C в табл. 3.7 линейно зависят от содержания ЭГ в электролите при их формировании, причем при всех потенциалах наиболее высокое значение для электрода Pt/C, платинированного в электролите с 50% содержанием ЭГ.

Важные результаты получены диссертантом при использовании уравнения Коутецкого-Левича для обработки экспериментальных результатов, полученных при изучении кинетики реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Для всех электрокатализаторов, полученных в смесях H_2O-ЭГ разного состава, рассчитанная величина n (число электронов, участвующих в реакции восстановления) находится в пределах от 3 до 4, что позволяет утверждать, что на электродах, содержащих НЧ Pt, электровосстановление O_2 в основном протекает **по 4-х электронному механизму**, минуя промежуточные стадии непосредственно до воды.

К несомненным **достоинствам** работы относятся результаты, полученные при использовании различных методов для оценки влияния различных добавок: цитрата натрия, поливинилиденфторида (PVDF) и

нафиона, на морфологию и ЭХАП электролитических композитов на основе НЧ Pt. По данным хронопотенциометрии существенных отличий в характере влияния этих добавок на потенциал электрода на стадии роста НЧ Pt (Δt >2с) не наблюдается, несколько уменьшается средний размер кристаллитов Pt. Существенно, в 1,5-2.0 раза, возрастает величина ЭХАП, наиболее эффективной добавкой является PVDF (табл.3.8).

Для диссертации, в целом характерно **систематическое и последовательное** изложение и анализ полученных результатов. Сформулированные в работе **выводы** отражают высокий уровень полученных экспериментальных результатов и развития научных принципов электрохимических методов для создания нанокомпозитных материалов с заданными свойствами и каталитической активностью.

Несмотря на очевидные достоинства и высокий уровень работы, представленной к защите, необходимо сделать следующие замечания:

1. В тексте диссертации и автореферате желательно различать понятия «наночастицы Pt» и «ионы Pt», «осадок Pt», «образование адсорбированных ионов».
2. Для расчета диаметра частиц Pt используется формула, в которой приводится коэффициент, взятый из литературных данных, но без объяснения причины выбора именного этого значения (формула 3.5, стр. 69).
3. Ссылки по синтезу НЧ Pt сделаны только на работы иностранных ученых, но нужно иметь в виду, что методом электрохимического восстановления коллоидные частицы Pt получались в отделе коллоидной химии, руководимой А.Н. Фрумкиным в ИФХ им. Л.Я. Карпова начиная с 1930-х гг [A.N. Frumkin. Trans. Farad. Soc.1935. 31. 69; A.N.Frumkin, N.Bach, N.Balaschova. Acta Physicochimica USSR, 1935, 3, 79. Н.А. Бах, А..Н. Фрумкин, Н.А. Балашова. Электрохимия платиновых золей.//ЖФХ.1936].

Приведенные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы **Гебретсадика Велдегебриэля Йоханнеса.**

Личный вклад соискателя в разработку научной проблемы подтверждается 5-ю статьями в международных и российских рецензируемых журналах и материалами докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы достаточно подробно отражают содержание диссертационной работы. Общая оценка содержания диссертационной работы, как в области экспериментальных исследований, выводов и рекомендаций, так и научных положений, сформулированных в диссертации, позволяет сделать вывод о высокой научной квалификации соискателя. Диссертация Гебретсадика Велдегебриэля Йоханнеса является завершенной научно-исследовательской работой, в которой поставлены и решены актуальные теоретические и практические задачи электрохимии.

По уровню поставленных и решенных научных проблем и качеству полученных результатов диссертационная работа и автореферат **Гебретсадика Велдегебриэля Йоханнеса** соответствуют требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

ОТЗЫВ составила ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, профессор лаборатории фотонных и электронных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н Фрумкина (ИФХЭ РАН)
Ревина Александра Анатольевна
129071, г. Москва, Ленинский пр., 31/4,
e-mail:Alex_revina@mail.ru
Тел.:+7-903-261-57-31

12 января 2016

Подпись Ревиной Александры Анатольевны заверяю:
Ученый секретарь ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук Варшавская И.Г.