

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по НИР  
ФГБОУ ВО «Саратовский  
национальный исследовательский  
государственный университет имени  
Н. Г. Чернышевского»,  
д. ф. н., профессор

Короновский А. А.

16 сентября 2016 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Пахарева Андрея Юрьевича на тему «Pt/C и Pt-M/C (M=Ni, Ag) электрокатализаторы: возможность управления микроструктурой и функциональными характеристиками», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

#### Актуальность темы диссертации

Разработка высокоэффективных катализаторов для низкотемпературных топливных элементов (НТЭ) (кислородно-водородных и метанольных) является одной из важнейших задач на пути их совершенствования и коммерциализации. По-прежнему, одной из главных проблем в НТЭ остается высокая катодная поляризация, обусловленная относительно медленным протеканием многостадийной реакции электровосстановления кислорода (РВК). Для повышения активности платиновых катализаторов в настоящее время ведутся исследования в двух направлениях: получение систем с оптимальной морфологией и дисперсностью и синтез многокомпонентных электрокаталитических систем на основе Pt и переходных металлов (Fe, Co, Ni, Ag, Cu и др.). Второе направление позволяет повысить каталитически активную поверхность катализаторов при снижении расхода платины.

Поэтому тема диссертационной работы А. Ю. Пахарева, посвященной изучению возможностей управления составом и микроструктурой Pt/C и Pt-M/C (M=Ni,Ag) электрокатализаторов в процессе жидкофазного боргидридного синтеза и влиянию состава и структуры катализаторов на их электрохимическую активность, несомненно, является *актуальной*.



### **Структура диссертационной работы**

Диссертационная работа Пахарева А. Ю., выполненная в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 140 страницах, содержат 53 рисунка, 22 таблицы и состоит из введения, литературного обзора, 3-х экспериментальных глав, выводов, списка используемой литературы, содержащего 151 наименование.

### **Основные научные результаты**

К наиболее важным результатам диссертационной работы Пахарева А. Ю., характеризующим ее научную новизну, можно отнести следующие:

1. Оптимизированы условия синтеза однокомпонентных и многокомпонентных катализаторов на основе платины. Показано, как за счет вариации состава двухкомпонентного органического растворителя, используемого в процессе синтеза, можно влиять на микроструктурные характеристики Pt/C и Pt<sub>3</sub>Ni/C катализаторов, и, как следствие, на их электрокаталитическую активность в РВК.

2. Изучена электрохимическая активность полученных электрокатализаторов в РВК. Установлено, что электровосстановление кислорода на синтезированных Pt/C, Pt<sub>3</sub>Ni/C и Pt-Ag/C наноструктурных катализаторах, преимущественно протекает по четырехэлектронному механизму с образованием воды. Вклад побочных реакций электровосстановления кислорода в суммарный процесс для никельсодержащих катализаторов несколько выше, чем для катализаторов на основе системы Pt/C.

3. Методами последовательного химического восстановления Ag<sup>+</sup>, а затем Pt (IV) в углеродных суспензиях, приготовленных на основе двухкомпонентных растворителей, получены нанесенные Pt-Ag/C катализаторы, в которых поверхностные слои металлических наночастиц обогащены платиной.

4. Показано, что проведение коррозионной и термической постобработки Pt-Ag/C материалов приводит к селективному растворению части серебра, обуславливающему уменьшение среднего размера металлических наночастиц и увеличение электрохимически активной поверхности катализаторов.

### **Практическое значение результатов**

Разработанный метод синтеза нанесенных платиносодержащих электрокатализаторов и предложенные методы постобработки позволяют получать материалы с высокой электрокаталитической активностью. Показано, что вариация



состава двухкомпонентного растворителя может быть использована в качестве способа управления микроструктурой электрокатализатора и тонкой структурой биметаллических наночастиц.

**Достоверность** полученных результатов обусловлена, во-первых, использованием комплекса современных теоретических и экспериментальных подходов, системной методологии в достижении поставленной цели, соответствием полученных результатов известным электрохимическим закономерностям, во-вторых, корректным сопоставлением полученных результатов с литературными данными, многократным обсуждением на всероссийских и международных конференциях.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.**

Результаты диссертационной работы А. Ю. Пахарева рекомендуются для расширенного использования в академических и проектных организациях и учреждениях, занимающихся разработкой низкотемпературных топливных элементов и катализаторов для них: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, ИВТЭ УрО РАН, НИЦ «Курчатовский институт», ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», ОАО «УЭХК»; высших учебных заведениях: Саратовском, Воронежском, Московском, Санкт-Петербургском госуниверситетах, Уральском и Южном федеральных университетах, Московском энергетическом институте (ТУ) при подготовке программ и чтении общих и специальных курсов «Электрохимия», «Кинетика электродных процессов», «Теоретические основы электроосаждения металлов и сплавов», «Химические источники тока», «Технология электрохимических производств».

Автореферат и опубликованные работы отражают основные положения диссертации. Диссертационная работа прошла хорошую апробацию. Результаты исследования и отдельные его разделы докладывались и обсуждались на представительных Международных и Всероссийских конференциях. Научные и практические результаты диссертации представлены в достаточном количестве опубликованных работ – 18 печатных работах. Основные положения диссертации опубликованы в трех статьях в рецензируемых научных изданиях. Вклад автора в разработку проблемы в работах, опубликованных коллективно с соавторами, обозначен. О высоком уровне полученных результатов свидетельствует и грантовая поддержка (РФФИ) диссертационного исследования.



### Общие замечания

Принципиальных замечаний нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые **вопросы, замечания и пожелания:**

1. Для оценки каталитической активности полученных катализаторов в РВК использовался метод вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. Методика этого эксперимента прописана схематично. Поэтому возникает несколько вопросов

Используемое уравнение Коутецкого-Левича применимо для случая смешанной кинетики. Графическое построение в соответствии с этим уравнением позволяет определить величину кинетического тока, который и определяется каталитической активностью катализатора. В тексте указывается, что из полученных вольтамперограмм брались токи при потенциале 0.7 В. В этой переходной области нет зависимости скорости процесса восстановления кислорода от скорости вращения электрода. О каком токе, характеризующем каталитическую активность катализатора, идет речь? И как вы его определяли?

2. При определении электрохимически активной поверхности методом циклической вольтамперометрии проводилась предварительная стандартизация поверхности катализатора (длительным циклированием в рабочем электролите). Естественно, такая процедура приведет к изменению дисперсности и поверхностных свойств наночастиц катализатора. Если реорганизация структурных свойств катализатора приводит к повышению его каталитической активности, то и синтез наночастиц нужно вести в направлении получения их стабильных характеристик?

3. Положения, выносимые на защиту таковыми не являются. Это перечисление полученных результатов.

Отмеченные недостатки и замечания не снижают общей теоретической и практической значимости выполненных Пахаревым А. Ю. исследований.

### **Заключение**

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития научных и прикладных аспектов электрокатализа: установление взаимосвязи между составом, структурой электрокатализатора и активностью катализаторов в реакции электровосстановления

кислорода в низкотемпературных топливных элементах, а ее автор, Пахарев А. Ю., заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского» 15 сентября 2016 г., протокол № 2.

Отзыв составил:

**Фамилия, имя, отчество:** Казаринов Иван Алексеевич

**Учёная степень:** доктор химических наук (02.00.05 - Электрохимия)

**Учёное звание:** профессор

**Место работы:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

**Должность:** заведующий кафедрой физической химии

**Сайт организации:** <http://www.sgu.ru>


**Электронная почта:** kazarinovia@mail.ru

**Почтовый адрес:** 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 1,

Институт химии СГУ

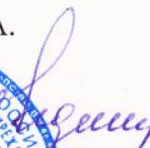
+7 (8452) 51-64-13

Заведующий кафедрой физической химии  
д.х.н., профессор

 И. А. Казаринов

Подпись профессора Казаринова И. А.  
заверяю:

Ученый секретарь СГУ



И. В. Федусенко

