

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу А.Ю. Пахарева "Pt/C и Pt-M/C (M=Ni, Ag) электрокатализаторы: возможность управления микроструктурой и функциональными характеристиками" на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (химические науки)

**Актуальность темы.** Особенности электрокатализа на наноструктурированных сложных по составу платиносодержащих катализаторах является одной из актуальных проблем электрохимии уже в течение нескольких десятилетий. Неослабевающий интерес к этой теме связан как с необходимостью интенсификации процессов в электрохимических источниках энергии, так и важностью создания материалов, отличающихся хорошей стабильностью в условиях работы топливного элемента. Среди основных рассматриваемых в научно-технической литературе вопросов электрокатализаторов для топливных элементов актуальным является поиск новых и модификация известных способов синтеза платиновых катализаторов, позволяющих управлять морфологией и свойствами получаемого материала. В этом смысле цель, поставленная в диссертационной работе А.Ю. Пахарева: изучение возможностей управления составом и микроструктурой Pt/C и Pt-M/C (M=Ni,Ag) электрокатализаторов в процессе жидкофазного боргидридного синтеза и последующей обработки, изучение взаимосвязи их электрохимического поведения с составом и структурой, - представляет несомненный интерес.

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

1. Установлено однозначное влияние природы и состава растворителя в процессе жидкофазного боргидридного синтеза на структуру и электрохимическую активность Pt/C и Pt<sub>3</sub>Ni/C катализаторов.
2. Определены условия получения Pt-Ag/C электрокатализаторов с обогащенными платиной поверхностными слоями. Показано, что процедура постобработки катализатора приводит к заметному изменению электрохимически активной поверхности.
3. Определена природа процессов, протекающих в ходе различной постобработки Pt-Ag/C и приводящих к уменьшению среднего размера металлических наночастиц.
4. Установлены основные закономерности кинетики электровосстановления кислорода в кислых растворах на Pt/C, Pt<sub>3</sub>Ni/C и Pt-Ag/C наноструктурированных материалах, полученных из органических смесей и выявлено, что Pt<sub>3</sub>Ni/C материалов вклад побочных реакций электровосстановления кислорода в суммарный процесс несколько выше, чем для Pt/C материалов, но реакция протекает преимущественно по 4-х электронному механизму.

**Теоретическая значимость.** В работе продемонстрирована возможность управления структурой и свойствами платиносодержащих катализаторов для катодов низкотемпературных топливных элементов путем подбора состава растворителя, последовательности синтеза и последующей обработки.

**Практическая значимость.** В работе обоснована возможность применения смеси органических растворителей для получения платина-углеродных электрокатализаторов с управляемой структурой и показано влияние постобработки на активность образующихся материалов.

Ценность результатов подтверждается поддержкой исследований грантами РФФИ (10-03-00474-а «Моно- и биметаллические наночастицы с нестандартной формой и структурой в качестве активного компонента платиноуглеродных электрокатализаторов», 11-08-00499-а «Получение, диагностика состояния поверхности и ядра двух- и трехкомпонентных металлических наночастиц с неоднородным распределением компонентов», 14-03-91167 «Получение и изучение механизма деградации электрокатализаторов на основе частиц со структурой «оболочка-ядро» M@Pt/C для топливных элементов с протонообменной мембраной».)

**Достоверность результатов** работы подтверждается привлечением классических физико-химических и электрохимических методов для характеристики полученных систем,

воспроизводимостью данных, непротиворечивостью результатов различных анализов и успешной апробацией результатов работы на нескольких международных и российских конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста, состоит из 4-х глав, введения и выводов, включает 53 рисунка, 22 таблицы, Список цитируемой литературы насчитывает 151 библиографический наименование, в том числе работы автора диссертации.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследований, поставлены цель и задачи работы, обоснована научная и практическая значимость, новизна работы, выделен личный вклад диссертанта.

**В первой главе** проведен обзор научно-технической литературы, посвященной как общим вопросам низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) и реакция на катоде и аноде в водород-воздушных ТЭ, так и способам формирования платиносодержащих катализаторов для ТЭ, путям повышения их активности. Обсуждены возможности образования частиц платины и полиметаллических частиц различного состава и структуры в зависимости от ряда факторов, модифицируемых на стадии синтеза, в частности, использование неводных растворителей, а также известные данные о влиянии постобработки катализатора на его активность. Отмечены особенности реакции электровосстановления кислорода и описаны известные способы определения электрокаталитической активности. На основании проведенного анализа научно-технической литературы обоснованы направления исследований в диссертационной работе.

**Во второй** главе диссертации довольно полно описаны объекты и методы, используемые в данной работе. Особое внимание уделено описанию методов определения активной поверхности платиновых частиц.

**Третья** глава посвящена Pt/C и Pt-Ni/C каталитическим системам, получаемым из органических растворителей сложного состава. Рассмотрены 4 основных растворителя - глицерин, этиленгликоль, диметилсульфоксид, этанол, имеющих схожие физические свойства, и методика химического борогидридного метода осаждения платиновых и платина-никелевых осадков из бинарных смесей этих растворителей различного состава (1:5 и 5:1) на углеродной саже Vulcan XC-72. Определены структурные и морфологические особенности полученных материалов, охарактеризована их электрохимически активная площадь поверхности.

Показано, что изменение природы компонентов и состава бинарного растворителя влияют как на размер образующихся кристаллитов и их распределение по поверхности углеродного носителя, так и на электрохимическую активность. Однозначно установлено, что использование органических растворителей несколько не препятствует агломерации наночастиц металла на поверхности углеродного носителя. Степень агломерированности наночастиц металла зависит скорее от размера кристаллитов - чем меньше размер кристаллита, тем выше степень агломерации. В результате заметного увеличения электрохимически активной поверхности при уменьшении размера кристаллита не происходит. Для наиболее вязких растворов (с диметилсульфоксидом) получены наименьшие кристаллические размеры наночастиц. Это, по-видимому, связано с особенностями зародышеобразования кристаллитов в вязкой среде. Для Pt<sub>3</sub>Ni/C электрокатализаторов получен довольно неожиданный результат, с точки зрения имеющейся в литературе информации об аналогичных системах, полученных в водных средах, - уменьшение электрохимической активности легированных никелем систем в сравнении с чистыми Pt/C катализаторами. Вероятно, следовало бы рассмотреть возможность образования поверхностных неэлектроактивных органических комплексов в присутствии никеля, в результате чего положительный, известный из литературы, эффект от введения d-металла в атомную решетку платины не обнаруживается. Определены закономерности кинетики реакции электровосстановления кислорода на полученных материалах. Показано, что и для Pt/C и для Pt<sub>3</sub>Ni/C характерен четырехэлектронный механизм протекания реакции.

**В четвертой** главе обсуждаются Pt-Ag/C катализаторы с неоднородным распределением компонентов. Выполнен поиск условий синтеза катализаторов платина-серебро/углерод со структурой оболочка-ядро. Выполнена проверка имеющегося в литературе предположения о влиянии природы углеродного носителя на размер и распределение металлических частиц по

поверхности носителя. Показано, что носитель не влияет на размер осаждающихся наночастиц, но существенно влияет на их распределение по углеродному материалу, что хорошо согласуется с данными целого ряда работ по синтезу металл/углеродных катализаторов в водных растворах.

Проведен ряд экспериментов, направленных на выяснение условий постобработки полученных биметаллических катализаторов с неравномерным распределением компонентов, для облагораживания каталитической системы путем растворения более электроактивного компонента и уменьшения дефектности (заращивания) платиновой оболочки. Показано, что проведение постобработки полученных материалов приводит к увеличению среднего размера частиц ядро-оболочка, но и, в то же время, увеличению электрохимически активной площади поверхности платины, что может объясняться удалением "лишних", прилегающих серебряных наночастиц в ходе постобработки. Тем не менее, процесс электрохимического растворения серебра заметен на ЦВА даже после постобработки, что оказывает некоторое влияние при определении кинетических параметров реакции электровосстановления кислорода.

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

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

1. Полученные в работе сведения по анализу влияния состава и природы органического растворителя при синтезе на морфологию, структуру и электрохимические свойства образующихся каталитических материалов было бы полезно соотнести с данными по аналогичным катализаторам, полученным из водных растворов.
2. Использование борогидридного синтеза нанесенных каталитических систем имеет один важный недостаток, который автору следовало бы обсудить в работе, - отрыв платиновых частиц от поверхности носителя и их агломерирование за счет выделяющегося газообразного водорода, образующегося при окислении восстановителя. Этот эффект отрыва частиц металла от поверхности носителя известен и для борогидрида, и гидразингидрата, дающих газообразные продукты. Следовало бы упомянуть, происходило ли выделение газа при синтезе в органической среде, и насколько бурное в сравнении с водными растворами.
3. При оценке содержания металлического компонента в катализаторе термогравиметрическим методом, не ясно, учитывалось ли возможное образование оксидных соединений, и велика ли ожидаемая погрешность от образования оксидов.
4. В описании методики электрохимической подготовки катализаторов (стр. 50 дисс.) информация о 2-х циклах ЦВА вызывает недоумение без указания степени стабилизации электрохимического отклика. По-видимому, автор имел в виду, что за первые сто циклов быстрой циклической развертки потенциала всегда происходит стабилизация электрохимического отклика системы, поэтому в дальнейшем требуется только два цикла медленной ЦВА. Далее в работе не обсуждается степень влияния проводимой в диссертации электрохимической обработки на "созревание катализатора".
5. Стр. 54 дисс. Приведенная информация о выборе растворителей для синтеза в тексте (критерии) ничем не подтверждается: доступность, стабильность в условиях синтеза - как это оценивалось. Сведения о растворимости компонентов синтеза в этих растворителях не следует из табл. 3.1. Выражение "растворители хорошо растворяются" является ошибочным. Не охарактеризована способность выбранных растворителей к комплексообразованию.
6. Стр. 55 дисс. В ссылке [78] нет информации об отталкивании сольватной оболочки наночастиц и поверхности углеродного носителя, кроме того, там идет речь о водных растворах синтеза катализатора, тогда как система, исследуемая диссертантом, кардинально отличается по электрофизическим свойствам. Самой вероятной причиной потери наночастиц платины является их отрыв от углеродного носителя при выделении водорода.
7. Рис. 3.7 и далее. При определении площади поверхности частиц металла уместно было бы показать, как вычиталась двойнослойная область. В диссертации сказано (стр.66): "Наличие двух пиков на ЦВА окисления хемосорбированного СО <...> может быть связано с неоднородностью распределения частиц по размерам, в частности – с бимодальным размерным распределением, и неоднородным составом поверхности наночастиц". Предположение о влиянии бимодального

распределения частиц по размеру следовало бы подкрепить расчетными оценками - насколько велика разница в энергиях частиц с бимодальным распределением. Если же на ЦВА двойной пик десорбции CO, связан с неоднородным составом поверхности, то следовало бы пояснить, как определялась электрохимическая площадь по CO, учитывая, что величина заряда  $420 \text{ мкКл/см}^2$ , соответствующая адсорбированному монослою CO на платине, справедлива только при одинарном пике десорбции.

8. Работа не лишена определенного количества опечаток, пунктуационных и стилистических ошибок.

Сделанные замечания носят общий характер и несколько не умаляют значимости выполненной работы, в которой решена важная для электрохимии электрокаталитических систем научная задача: показано влияние природы и состава растворителя на морфологию, состав и электрохимические свойства образующихся платиносодержащих материалов.

Выдвинутые на защиту научные положения и сделанные выводы в полной мере обоснованы. Основное содержание диссертации опубликовано в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в систему цитирования Web of Science и Scopus.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

**Заключение.** Диссертация Андрея Юрьевича Пахарева "Pt/C и Pt-M/C (M=Ni, Ag) электрокатализаторы: возможность управления микроструктурой и функциональными характеристиками" является научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям пп.9-14 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:

Ведущий научный сотрудник ОФНМ  
ФГБУН "Институт проблем химической физики  
Российской академии наук"  
Доктор химических наук

Золотухина  
Екатерина Викторовна

142432, г. Черноголовка,  
проспект Академика Семенова, 1  
[www.icp.ac.ru](http://www.icp.ac.ru)  
тел.: (49652)21681  
E-mail: [zolek@yandex.ru](mailto:zolek@yandex.ru)

"Личную подпись Е.В. Золотухиной заверяю"  
Ученый секретарь ИПХФ РАН  
Доктор химических наук

09.09.2016г.



Б.Л. Психа