

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Кочергина Валерия Константиновича «Бесплатиновые катализаторы восстановления кислорода для топливных элементов на основе плазмозлектрохимически расщепленного графита» по специальностям 1.4.15 – «Химия твердого тела» и 1.4.6 – «Электрохимия»

Рост промышленности, общее ухудшение экологической обстановки, истощение запасов природных энергетически емких ресурсов требуют постоянного совершенствования существующих, а также появления новых альтернативных эффективных источников энергии. Одними из таких источников энергии являются топливные элементы (ТЭ). Подобные устройства имеют ряд преимуществ перед «традиционными» источниками энергии, хотя и обладают рядом недостатков.

В частности, реальное применение ТЭ на сегодняшний день ограничено высокой стоимостью вырабатываемой электрической энергии по сравнению с "традиционными" методами. Во многом это обусловлено широким применением в катодах металлов платиновой группы, нанесённых на поверхность углеродных носителей различной морфологии. Однако, такие катализаторы имеют и ряд существенных недостатков: высокая стоимость, постепенное истощение природных запасов платины, существенная деградация катализаторов в процессе длительной работы ТЭ и пр. Поэтому поиск и создание не содержащих благородных металлов, экономически приемлемых, высокоэффективных и стабильных катализаторов катодной реакции восстановления кислорода (РВК) является целью огромного количества исследований и успешное решение этой задачи во многом определит будущее ТЭ.

Альтернативным решением подобной задачи является разработка и применение бесплатиновых катализаторов на основе оксидов переходных

металлов. Однако, оксиды металлов обладают низкой электронной проводимостью, вследствие чего их приходится наносить на различные высокопроводящие подложки, например на различного рода графитоподобные материалы, специальные виды сажи, фуллерены, нонатрубки и т. д. Исходя из этого, очевидна **актуальность** проведенного исследования.

Новизна работы заключается в использовании электро- и плазмохимического подходов к одностадийному синтезу как собственно малослойных графеновых структур (МГС), так и нанокompозитов МГС с оксидами переходных металлов. Для импульсного воздействия впервые предложена феноменологическая модель одностадийного плазмоэлектрохимического расщепления графита с образованием МГС, функционализированных различными кислородосодержащими функциональными группами. Впервые осуществлён синтез нанокompозитов допированных атомами азота МГС с оксидами кобальта, марганца, а также смешанной кобальто-марганцевой шпинелью. Электродные материалы на основе таких нанокompозитов демонстрируют кинетические характеристики реакции восстановления кислорода (РВК), близкие к коммерческому платиносодержащему катализатору, при этом превосходящие его по параметрам временной стабильности.

Научные результаты, полученные автором диссертации, носят, с одной стороны, фундаментальный характер, а с другой, являются основой для успешной разработки принципиально новых одностадийных способов получения эффективных бесплатиновых катализаторов для катодов ТЭ на основе углеродных наноструктур. Этим определяется **теоретическая и практическая значимость работы.**

Сильной стороной работы является использование автором широкого круга дополняющих друг друга экспериментальных методик: элементного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной и КР-спектроскопии, лазерной

интерферометрии, рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического анализа (ТГА). С помощью этих методов получен большой объем экспериментальных данных, достоверность которых сомнений не вызывает. Степень достоверности результатов обеспечена многократными научными экспертизами в ходе рецензирования статей автора диссертации в ведущих научных журналах по тематике исследований. Список трудов Кочергина В. К. впечатляет.

По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 11 статей в рецензируемых научных журналах, регистрируемых в базе данных Web of Science, отвечающих требованиям высшей аттестационной комиссии и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по соответствующим специальностям, а также 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Выводы и научные положения, сделанные диссертантом по итогам работы, обладают необходимой степенью **обоснованности**.

Автореферат и публикации в полном объеме отражают содержание диссертации.

Замечания по работе.

1. Требуется терминологическое пояснение словосочетание «плазмоэлектрохимическое расщепление». Из текста диссертации следует, что расщепление графита с образованием малослойных графеновых структур происходило под воздействием импульсов высокого напряжения в различных режимах, в присутствии и в отсутствие электролизной плазмы. При проведении электрохимического синтеза в растворе Na_2SO_4 было исследовано 4 режима высоковольтного расщепления: 1) электролизный режим импульсного вскипания, 2) электролизный режим в отсутствие вскипания (при охлаждении ячейки), 3) режим анодной и 4) режим катодной электролизной плазмы (в англоязычной литературе «underwater discharge»). Электролиз и электролизная плазма – это разные процессы. Насколько корректно их объединение в одно словосочетание ?

2. На взгляд оппонента не совсем удачно сформулирована цель работы. Разработка метода плазмoeлектрохимического расщепления графита для получения нанокомпозитов не является целью работы. Плазмoeлектрохимический метод – это всего лишь инструмент, с помощью которого можно получить нанокомпозиты, которые, в свою очередь, будут исследованы, в том числе, и на предмет наличия каталитических свойств в реакциях восстановления кислорода. Для данного научного исследования (как вариант) целью работы могла быть «разработка научных основ использования плазмoeлектрохимического метода для синтеза малослойных графеновых структур (МГС) с дальнейшим их использованием в качестве эффективных платиновых катализаторов восстановления кислорода в катодах топливных элементов».

3. Анализ состава и морфологии получаемых образцов проводили с помощью элементного анализа, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и КР-спектроскопии, лазерной интерферометрии, рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического анализа (ТГА). Однако погрешности измеряемых этими методами величин приведены только для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Это затрудняет корректную оценку получаемых результатов.

4. В разделе «Анодная электролизная плазма» на стр. 77 автор пишет: «Функционализация приводит... в результате чего облегчается проникновение сульфат-анионов SO_4^{2-} и молекул воды в межплоскостное пространство, что способствует расслаиванию графита на графеноподобные структуры». В таком случае получается, что ГПС должны быть заряжены отрицательно вследствие накопления в них сульфат-ионов. Если это не так, то каким образом идет компенсация этого заряда.

5. В материалах диссертации практически отсутствуют электро- и плазмохимические реакции (исключение раздел, связанный с электровосстановлением кислорода). Например, на стр. 83 говорится, что

сульфат-анионы SO_4^{2-} при катодной поляризации восстанавливаются с образованием газообразного SO_2 . При наличии реакции можно было бы понять «химизм» процесса и, соответственно, получить доказательную базу этого утверждения, поскольку экспериментального подтверждения наличия двуокиси серы в материалах диссертации не обнаружено. Этот пример не единичен.

6. В работе имеется много таблиц, в которых приводится элементный состав образцов, полученных при различных условиях синтеза. Арифметический анализ содержания этих таблиц показал, что в табл. 3, 5, 7 сумма атомных процентов для элементов равна 100 ат. %, а для табл. 4 и 6 не равна, а, порой, и далека от этой цифры (данные приведены не для всех таблиц).

7. Одним из основных показателей эффективности работы катализаторов является его долговечность. К сожалению, вопрос деградации предлагаемых катализаторов в диссертации не затронут.

Вместе с тем, указанные замечания не снижают научной значимости диссертации. Работа воспринимается как законченное исследование. Содержание автореферата и диссертации соответствует паспортам специальностей 1.4.15. - Химия твердого тела и 1.4.6. - Электрохимия.

В целом, работа написана ясным и понятным языком. Вопиющих неудачных выражений, опечаток, орфографических и стилистических ошибок не обнаружено.

Отмечаю, что рецензируемая научно-квалификационная работа Кочергина В. К. представляет собой интересное научное исследование, содержащее решение задачи в области создания бесплатиновых катализаторов в реакции восстановления кислорода, которые могут использоваться при производстве катодов для топливных элементов, что важно для развития альтернативной энергетики.

В целом, считаю, что диссертационная работа Кочергина Валерия Константиновича «Бесплатиновые катализаторы восстановления кислорода для топливных элементов на основе плазмoeлектрохимически расщепленного

графита» отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 1.4.15 – «Химия твердого тела» и 1.4.6 – «Электрохимия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Кочергин В.К. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 – «Химия твердого тела» и 1.4.6 – «Электрохимия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории «Новые материалы на основе макроциклических соединений»

Парфенюк Владимир Иванович



12.10.2022

Контактные данные:

тел.: +7(910)9812623, e-mail: vip@isc-ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.04. – физическая химия

Индекс, почтовый адрес места работы:

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений»

Телефон: 8 (4932)336265

e-mail: adm@isc-ras.ru

Подпись Парфенюка Владимира Ивановича удостоверяю:

Учёный секретарь ИХР РАН к.х.н.

Иванов

Константин

Викторович

12 октября 2022 года

