

ОТЗЫВ

На автореферат диссертации Кочергина Валерия Константиновича **«Бесплатиновые катализаторы восстановления кислорода для топливных элементов на основе плазмоэлектрохимически расщепленного графита»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 - Химия твердого тела и 1.4.6 - Электрохимия.

Современные проблемы планетарного масштаба (истощение запасов природного топлива, экологические проблемы, быстро растущее население) делают чрезвычайно важной задачу создания устойчивых и возобновляемых источников энергии. Получившие в настоящее время наибольшее распространение топливные элементы (ТЭ) имеют ряд существенных недостатков, основным из которых является высокая стоимость, связанная с использованием металлов платиновой группы. В качестве основной альтернативы катализаторам этого типа в настоящее время рассматриваются бесплатиновые катализаторы на основе обладающих высокой каталитической активностью оксидов переходных металлов. Практическое использование этих оксидов возможно лишь в форме композитов с различными наночастицами углерода (графеновые структуры (ГС): нанотрубки, нановолокна, фуллерены, сажи). Основными недостатками существующих методов получения подобных нанокompозитов являются неэкологичность и многостадийность процессов синтеза. Именно этим обусловлен в последнее десятилетие рост исследований по использованию электрохимических методов синтеза ГС, основанных на известном эффекте расщепления материала углеродного электрода с образованием ГС при подаче на него напряжения. Электрохимические методы синтеза ГС обладают очень широкими возможностями поскольку могут быть использованы с применением углеродных материалов разной морфологии в самых разных системах, в широком диапазоне температур. Важнейшим преимуществом является возможность получения ГС с заданными характеристиками путем использования различных вариантов наложения потенциала. Безусловно исследования в области электрохимических методов синтеза ГС с использованием углеродных материалов являются важными и перспективными для создания одностадийных методов получения эффективных бесплатиновых катализаторов реакции восстановления кислорода. Актуальность темы работы и поставленная в ней цель - создание методики плазмоэлектрохимического расщепления графита для получения

эффективных бесплатиновых катализаторов восстановления кислорода на основе композитов малослойных графеновых структур, допированных атомами азота, с оксидами переходных металлов - не вызывает сомнений.

Научная новизна работы заключается в том, что на основе нового разработанного автором одностадийного, экологичного и относительно недорогого способа синтеза малослойных графеновых структур получены нанокompозитные электродные материалы, не уступающие по активности коммерческим платиносодержащим катализаторам реакции восстановления кислорода (РВК) и даже превосходящие их по стабильности. Отдельные эффекты, приводящие к росту каталитической активности электродных материалов для этой реакции (расщепление углеродных материалов, допирование их азотом, добавление оксидов переходных металлов) были описаны в литературе, однако автору впервые удалось осуществить одновременное протекание этих процессов и получение в результате нанокompозитного электродного материала с очень высокой, ранее не достигавшейся эффективностью. Суть метода состоит в плазмоэлектрохимическом синтезе малослойных графеновых структур в электролитах различного состава, показано, что наилучшие результаты достигаются в растворах нитрата натрия с добавлением меламина и солей кобальта и марганца в равных концентрациях и что этот эффект обеспечивается присутствием на поверхности графеновых структур кобальто-марганцевых шпинелей и атомов азота. В работе предложена феноменологическая модель процесса одностадийного плазмоэлектрохимического расщепления графита с образованием малослойных графеновых структур (6-14 слоев).

Достоверность результатов обеспечена применением современных физико-химических методов исследования (элементный, рентгено-фазовый (РФА) и термогравиметрический (ТГА) анализ, сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная, а также фотоэлектронная (РФЭС) и рамановская (КР) спектроскопия).

Материалы работы опубликованы в 18-ти печатных работах: 11 статей в научных журналах, индексируемых базами данных (Web of Science, Scopus), и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

По тексту автореферата можно сделать следующие замечания:

1. Несколько формальным является обсуждение электрохимических данных по электровосстановлению кислорода, сводящееся в основном к обсуждению числа электронов, участвующих в этой

реакции. Между тем очевидно, что в случае композитов с относительно невысокой каталитической активностью, изучаемая реакция протекает в две стадии, с высоким перенапряжением для второй стадии-электровосстановление перекиси водорода. Основной электрокаталитический эффект при переходе к более эффективным катализаторам сводится к снижению перенапряжения именно этой стадии.

2. Использование уравнения Коутецкого-Левича для определения числа электронов требует проведения экспериментов по зависимости тока от скорости вращения электрода. Эти данные не обсуждены, хотя они безусловно необходимы для выявления механизма электрохимических реакций.
3. Не показано, насколько устойчиво и воспроизводимо удастся с использованием разработанного метода получать образцы каталитически активных композитов с близкими свойствами.

Высказанные замечания не умаляют значимость полученных в диссертационной работе результатов и обоснованность сделанных выводов.

Диссертация Кочергина В.К. **«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».

Стенина Е.В.
д.х.н.,
ведущий научный сотрудник
кафедры электрохимии
Химического факультета МГУ

