

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

Разработка новых подложек для катализаторов катодной и анодной реакций, протекающих в низкотемпературных топливных элементах (НТЭ) – одна из важных задач современной электрохимической энергетики. Несмотря на интенсивный поиск неуглеродных носителей, потенциал углеродсодержащих материалов для технологии НТЭ не исчерпан, что стимулирует исследования в этой области. Переход от «традиционных» носителей типа сажи «Vulcan XC72» к материалам на основе графеновых структур позволяет существенно улучшить такие характеристики катализатора, как каталитическая активность и устойчивость в процессе эксплуатации. В оппонируемой работе разработан плазмoeлектрохимический метод синтеза графеноподобных форм углерода, использованных для создания нанокомпозиов, в которых углеродные носители, в том числе и допированные атомами азота, декорированы оксидами переходных металлов (марганца, кобальта, никеля, железа). Целью таких исследований было создание стабильных и недорогих каталитических материалов для реакции электрохимического восстановления кислорода в щелочных средах. Все это обуславливает актуальность проведенного исследования.

Метод получения графеноподобных структур и иммобилизации частиц каталитически активных оксидов на них, а также большинство приведенных в работе экспериментальных результатов являются новыми. Это обеспечивает требуемую новизну представленного научного исследования.

Безусловно, что многие полученные автором результаты могут быть полезны для НТЭ, что обеспечивает необходимую практическую значимость диссертационной работы.

Достоверность полученных автором результатов обеспечена применением современных физических и физико-химических методов исследования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных и их внутренней непротиворечивостью. Следует отметить, что автор использует классические и хорошо себя зарекомендовавшие методы исследования, например, для изучения кинетики восстановления кислорода применены вращающийся дисковый электрод и обработка полученных результатов с использованием уравнения Коутецкого-Левича. Для более точного определения числа электронов в реакции электрохимического восстановления кислорода можно было бы порекомендовать автору применить и методику вращающегося дискового электрода с кольцом.

Основные результаты работы опубликованы в ведущих международных и отечественных научных журналах.

По структуре диссертация Кочергина В.К. состоит из 4 глав, отдельно представлены основные выводы и список цитируемой литературы. В литературном обзоре классифицированы основные типы графеновых структур и показано, что большинство материалов, с которыми работают исследователи, представляют собой не 2D-структуры, а малослойные графеноподобные структуры. Далее в литературном обзоре рассмотрены основные методы синтеза графеноподобных структур. Определенным прототипом проведенных в работе исследований можно считать работу [20], в которой было проведено электрохимическое расщепление графита в растворах различных неорганических солей, но не была использована низкотемпературная электролитная плазма. К преимуществам электрохимического метода, по мнению автора литературного обзора, можно отнести возможность управления процессом синтеза через величину электродного потенциала: действительно изменение E на 1 В эквивалентно

повышению температуры на 6000 К. Однако автор не акцентирует внимание на тот вопрос, как в условиях реального эксперимента можно обеспечить эквипотенциальность поверхности графитового электрода. Очевидно, что при получении пористой структуры с частичным газонаполнением пор продуктами электролиза, поверхность углеродного материала станет неэквипотенциальной, что может привести к невоспроизводимым результатам синтеза нанографеновых материалов. На мой взгляд, этот вопрос следовало бы рассмотреть более детально. На с. 25 литобзора указывается, что основными интермедиатами при расщеплении графита в щелочной среде являются частицы $O^{\bullet-}$, однако в цитируемой работе [70] речь идет о частицах ($O_{адс}^-$), возникающих на поверхности диоксидомарганцевого электрода. Также следовало отметить, что в работах [92], [94], [101], в которых сообщается об установлении в водных растворах потенциалов -3 В, 8 В, 10 В и т.д, речь идет о напряжении на ячейке, т.к.. такие электродные потенциалы недостижимы в водных растворах. Скорее, речь идет о напряжении на электролизере в процессе синтеза.

К несомненным достоинствам проведенного автором литературного обзора следует отнести рассмотрение основ плазмoeлектрохимического синтеза углеродных наноструктур, а также вопросов взаимодействия плазмы и жидкости.

В литературном обзоре проведено рассмотрение различных типов НТЭ, а также отражены кинетика и механизм практически важной реакции электровосстановления кислорода.

В целом, литературный обзор написан на высоком научном уровне и свидетельствует о высокой квалификации автора диссертации. На основании литературного обзора сделаны выводы о том, какие проблемы не исследованы в достаточной степени и определены задачи экспериментального исследования.

Глава 3 диссертации посвящена описанию методик, использованных в экспериментальной части работы. Для синтеза материалов автор использовал

уникальную установку, в которой высокая скорость наложения потенциала достигалась разрядом конденсатора на углеродные электроды. Однако, на мой взгляд, использование токов с большой силой, обеспечивающих рабочую плотность тока $\sim 20 \text{ А/см}^2$, неизбежно будет приводить к высокому газонаполнению электролита, увеличивающемуся со временем электролиза. Для оценки значимости этого эффекта следовало указать объем электролитической ячейки и устанавливающиеся объемные плотности тока.

Для охарактеризовывания полученных в процессе синтеза материалов были использованы рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ и ПЭМ), рентгенофазовый анализ, рамановская спектроскопия, лазерная интерферометрия и термогравиметрический анализ. При описании метода РФЭС следовало указать, ограничились ли авторы исследованием поверхностных слоев или же проводили травление исследуемых материалов с целью получения концентрационных профилей элементов. Такая информация была бы интересна для понимания особенностей плазмоэлектрохимического синтеза нанографеновых структур.

Кинетика электрохимического восстановления кислорода была исследована методом вращающегося дискового электрода в щелочных растворах. Автор уделил большое внимание вопросам воспроизводимости электрохимических данных: описаны детали подготовки поверхности электрода, дана загрузка катализатора и т.д. Следовало бы указать, при каком парциальном давлении кислорода над раствором были получены вольтамперные кривые: проводилось ли восстановление кислорода из воздуха или же авторы барботировали кислород через раствор, что важно для сопоставления полученных автором и литературных данных.

Глава 4 посвящена описанию экспериментов, проведенных непосредственно автором диссертационного исследования. В главе 4.1 для электрохимического синтеза малослойных графеновых структур (МГС) использованы анодная и катодная электролитическая плазма; приведено

сопоставление полученных величин. К достоинствам работы следует отнести последовательное и вдумчивое охарактеризовывание полученных материалов. Автор пишет, что в процессе синтеза происходило вскипание раствора, что было преодолено термостатированием раствора, однако в этом случае следовало указать объем ячейки и условия термостатирования или хотя бы контролировать температуру в ее рабочем пространстве. Такая информация необходима для обеспечения возможности повторения проведенных автором экспериментов в независимых условиях, а также для оценки воспроизводимости полученных результатов. Необходимо было также более подробно описать влияние газонаполнения раствора на ход $I(t)$ -кривых (с. 75). На основании проведенных экспериментов сделан обоснованный вывод о применимости метода электролитической плазмы для синтеза МГС. Однако вывод о «незначительной глубине проникновения электрического поля в электрод», на мой взгляд, выглядит сомнительным: графит достаточно электропроводен. Скорее, речь идет о небольшой глубине материала, подвергающегося воздействию электролитической плазмы.

В главах 4.2–4.3 описан синтез нанокомпозитов МГС с оксидами кобальта и других переходных металлов, полученные при этом материалы протестированы в реакции электрохимического выделения кислорода. Несомненным преимуществом предложенного автором метода синтеза являются его относительная простота и одностадийность. Установлено, что при использовании анодных импульсов на катоде большего сечения расщепления графита не происходит, а прирост массы обусловлен осаждением металлического кобальта. Однако известно, что восстановление кобальта не происходит со 100%-ным выходом по току. В условиях небуферируемого раствора сульфата натрия это может приводить к сильному подщелачиванию прикатодного слоя, а, соответственно, к выпадению в нем гидратированных оксидов кобальта вместе с электроосаждением кобальта. Следует отметить, что автор не предпринимает попыток контроля pH приэлектродного слоя в процессе электрохимического синтеза. Образование

ионов Co^{3+} в водном растворе при исследованных автором значениях pH (с. 83) представляется сомнительным.

Подход к синтезу МГС, модифицированных оксидами переходных металлов, в ячейке с биполярным электродом рассмотрен в разделе 4.4. В принципе, автор получает те же каталитические системы, что и в п. 4.1–4.3, однако на основе проведенных исследований убедительно показано, что процесс синтеза с использованием биполярных электродов имеет свои особенности. В качестве пожелания можно было бы предложить сравнить затраты энергии, затрачиваемой на синтез композитов в ячейках с монополярными и биполярными электродами, с целью выбора наиболее оптимального варианта получения катализаторов для дальнейшего внедрения его в практику. Поскольку на полученных катализаторах кислород в основном восстанавливается по двухэлектронному маршруту, что приводит к появлению двух волн на экспериментальных вольтамперограммах (рис. 43), не вполне понятно, к какой из этих волн относится приведенное в тексте диссертации смещение потенциала полуволны $\Delta E_{1/2}$ (с. 98). То же относится и к рис. 61, 74 при сравнении потенциалов полуволны РВВ в случае протекания реакции по двухэлектронному ($E_{1/2}$ какой из волн: первой или второй берется для расчета) и четырехэлектронному маршрутам.

Значение наклона тафелевских зависимостей более 200 мВ/дек (с. 105) выглядит явно завышенным и нехарактерным для электрохимической кинетики.

Несомненным достоинством работы является то, что автор исследовал устойчивость каталитического эффекта в отношении реакции электрохимического восстановления кислорода (РВК) после длительного циклирования и показал, что она существенно лучше по сравнению с Pt/C-электродом. Учитывая, что разработанные электроды будут работать в качестве катодов НТЭ, можно было бы предложить провести исследования стабильности разработанных катализаторов в течение длительного времени

при постоянном потенциале катоду, соответствующему его рабочему значению в разрабатываемых НТЭ.

В главе 4.5 представлены результаты исследований на нанокompозитах, для которых углеродные материалы допированы атомами азота, наконец, совмещение разработанных в диссертационном исследовании приемов позволило создать высокоактивные в РВК катализаторы для щелочных растворов (глава 4.6).

В качестве еще одного пожелания можно написать следующее. Поскольку для практики топливных элементов с протонпроводящей полимерной мембраной большее значение имеет катализ РВК в кислых растворах, представляет интерес, можно ли применить разработанные в диссертации приемы для синтеза катализаторов восстановления кислорода в кислых средах (Pt/C, PtCr/C, PtCoCr/C и т.д.)?

Основные выводы, сделанные в диссертации (гл. 5), не вызывают сомнений. Большинство замечаний, указанных в отзыве, имеет характер пожеланий, не влияет на положительную оценку работы и не умаляет значимости диссертационного исследования. Представленный материал полно изложен в публикациях автора. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Диссертация 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 кафедры общей
и неорганической химии
ФБГОУ РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Кузнецов Виталий Владимирович

Контактные данные:

тел.: +7 (499) 978-92-98, e-mail: kuznetsov.v.vl@muctr.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

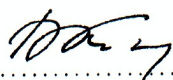
05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Адрес места работы:

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

ФБГОУ РХТУ им. Д.И. Менделеева, кафедра общей и неорганической химии

Подпись сотрудника



10.10.2022

ФБГОУ РХТУ им. Д.И. Менделеева
В.В. Кузнецова удостоверяю
Ученый секретарь РХТУ



Калинина Н.К.