

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»

Топливные элементы (ТЭ) – электрохимические устройства, преобразующие энергию окисления топлива, прежде всего, водорода, напрямую в электричество, – одно из наиболее перспективных направлений в сфере химических источников тока. Они сочетают высокую удельную энергоэффективность, высокий КПД и экологическую безопасность. Серьезным препятствием на пути широкого внедрения ТЭ является обязательное использование в конструкции дорогостоящих катализаторов (преимущественно платиновых), что, очевидно, снижает их экономическую конкурентоспособность. Особенно остро проблема замены существующих катализаторов на более дешевые стоит для катодных материалов, на которых протекает реакция восстановления кислорода, поскольку именно эта реакция в ТЭ кинетически лимитирует процесс в целом. Тема диссертационной работы В.К. Кочергина, связанная с созданием на основе углеродных наноматериалов новых бесплатиновых катализаторов, обладающих и высокой активностью, и технологичностью, безусловно, является весьма актуальной.

Представленная к защите диссертация выстроена традиционным образом: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы и список литературы. Особо хочется отметить предваряющий основной текст список сокращений и условных обозначений. Это не часто встречается в кандидатских диссертациях, но оказывается очень полезным при чтении. Литературный обзор написан хорошим литературным языком, легко читается и дает достаточно полное для понимания работы представление о существующих способах получения и модификации

графеноподобных углеродных материалов, их каталитических свойствах в реакции восстановления кислорода. В заключении к литературному обзору аргументируется выбор общего направления исследования и подходов, предлагаемых для решения поставленной задачи.

Экспериментальная часть преимущественно посвящена описанию методики электрохимических экспериментов. Полагаю, что стоило бы уделить больше внимания методам аттестации исследуемых материалов, в частности, погрешности тех измерений, на основании которых эти материалы сравниваются.

В основном разделе диссертации подробно изложены полученные результаты. Ясно прослеживается общая логика исследования, видно, как автор выстраивает свои дальнейшие действия в зависимости от того, что было получено на предшествующем этапе. Каждый следующий шаг обоснован благодаря всестороннему анализу собственных и литературных данных. Такая строго выдерживаемая последовательность облегчает чтение и оставляет впечатление целостного и завершенного исследования, а также свидетельствует о высокой квалификации диссертанта. Причем не только как экспериментатора, но и как зрелого ученого, способного самостоятельно выстраивать научно-исследовательскую работу и представлять ее результаты в осмысленной и доступной форме.

Нет необходимости детально обсуждать достижения В.К. Кочергина в рамках диссертационной работы. Они нашли свое отражение в публикациях в научных журналах (11 статей за 4 года – весьма достойный показатель для соискателя кандидатской степени) и четко сформулированы в заключительном разделе диссертации "Основные результаты и выводы". Достаточно отметить, что автором разработана пригодная для масштабирования методика, позволяющая получать бесплатиновые катализаторы реакции восстановления кислорода в ТЭ, сочетающие высокую активность со стабильностью в условиях долговременной эксплуатации. По совокупности этих параметров созданные материалы превосходят

существующие коммерческие аналоги. Новизна в данном случае очевидна, а оригинальность и достоверность результатов, обоснованность выводов подтверждаются как комплексом использованных современных методов исследования, так и публикациями, прошедшими через стадию рецензирования (судя по уровню изданий, в большинстве случаев достаточно жесткую).

Изложенная выше высокая оценка работы Кочергина отнюдь не означает, что она идеальна и лишена каких-либо недостатков. Это носителю и к собственно эксперименту, и к обсуждению его результатов в тексте диссертации. Основные замечания и требующие дополнительного прояснения вопросы приведены ниже.

1. В литературном обзоре автор отмечает, что основной стадией электрохимического процесса, приводящего к образованию графеноподобных материалов, является интеркалирование исходного графита ионами и молекулами из раствора электролита. При обсуждении собственных результатов этой стадии уделяется мало внимания. Сохраняется ли доминирующая роль интеркалирования в плазмоэлектрохимических условиях? Влияет ли внедрение и последующее удаление интеркалята на межслоевое пространство в конечном продукте - малослойных графеновых структурах (МГС)?

2. В работе большое внимание уделяется химическому составу получаемых МГС и композитам на их основе. Используются разные аналитические методы, включая РФЭС, EDX, элементный анализ на углерод, кислород, водород и серу (последний без конкретизации методики). Часть этих методов рассматривается как характеристика поверхности, часть автор относит к объему материала. Зачастую результаты разных анализов сводятся в единую таблицу без указания хотя бы погрешности в определении соответствующих величин. В какой степени корректно разделение материала на объем и поверхность, если речь идет о МГС, имеющих толщину в единицы

нанометров? Насколько воспроизводимы приведенные значения в условиях сильно неравновесного плазмoeлектрохимического процесса?

3. На рисунке 20 в диссертации приведено распределение по размерам полученных частиц МГС. Каким методом это распределение было получено? Насколько обоснован вывод о бимодальном распределении в образце №23? Сам рисунок выполнен в не очень удачном формате, и бимодальность распределения из него не очевидна.

4. Для аттестации композитных катализаторов в работе среди прочих был применен метод рентгенофазового анализа. Однако, судя по приведенной в диссертации информации, использование этого метода ограничивалось идентификацией фаз на основе структурной базы данных. Расчет параметров элементарной ячейки и размеров областей когерентного рассеяния был бы очень полезен для более полной характеристики материалов. Предпринимались ли попытки проведения таких расчетов?

5. При сравнении каталитической активности различных содержащих оксиды кобальта и марганца композитов на основе МГС в качестве основного фактора автор рассматривает химическую форму и количество кислородсодержащих функциональных групп (КФГ). Каков вклад в активность таких композитных катализаторов собственно оксидных компонентов? Можно ли оценить влияние их состава, дисперсности, величины удельной поверхности?

6. В работе, хотя и в минимальном количестве, присутствуют определенные терминологические огрехи: "дважды перегнанная вода", "скоростьопределяющая стадия", "различные конфигурации азота". Но, прежде всего, стоит обратить внимание на некорректное использование термина "синтез" в отношении МГС. Все-таки синтез подразумевает соединение чего-то из составных частей и никак не соответствует изучаемому процессу расщепления графита.

Высказанные замечания не имеют критического характера и принципиально не меняют высокую оценку работы в целом. По своему

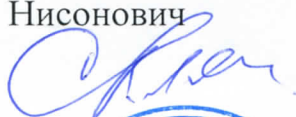
объему, научному уровню и значимости полученных результатов она в полной мере соответствует кандидатской диссертации и отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 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, доцент
профессор кафедры химической технологии и новых материалов
Химического факультета Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Московского
государственного университета им. М. В. Ломоносова»

Клямкин Семен Нисонович



«18» 10 2022

Личную подпись Клямкин С.Н.
ЗАВЕРЯЮ: 
/Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ
Контактные данные: Д.Х. Мошина
тел.: +7(495)9394576, e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.21 – химия твердого тела

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,
химический факультет

Телефон: +7(495) 939 3571, e-mail: dekanat@chem.msu.ru