

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Виноградова Кирилла Юрьевича «Модифицированные углеродные материалы для электрокаталитического восстановления кислорода в щелочных топливных элементах» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации не вызывает сомнения – непрерывный рост мирового энергопотребления и истощение традиционных ископаемых источников энергии стимулируют активный поиск альтернативных и экологически чистых решений. Щелочные топливные элементы (ЩТЭ) представляются перспективной технологией преобразования энергии, обладающей высокой эффективностью и экологической безопасностью. Однако, широкое внедрение ЩТЭ ограничено высокой стоимостью и недостаточной долговечностью катализаторов электродных процессов, в частности, реакции восстановления кислорода (РВК). Платина и платиносодержащие материалы, традиционно используемые в качестве катализаторов РВК, обладают высокой стоимостью и ограниченной доступностью. Это делает их применение в массовом производстве ЩТЭ экономически нецелесообразным. Разработка альтернативных, более дешевых и стабильных катализаторов является критически важной задачей. Углеродные материалы, благодаря своей доступности, развитой удельной поверхности и возможности модификации, представляют собой перспективную платформу для создания новых электрокатализаторов РВК. Систематические исследования, направленные на оптимизацию структуры углеродных материалов, введение гетероатомов, нанесение наночастиц металлов или других каталитически активных компонентов, позволяют существенно повысить их электрокаталитическую активность и стабильность.

Общая характеристика работы

Работа выполнена в Самарском национальном исследовательском университете имени академика С.П. Королева на кафедре физической химии и хроматографии. Основное содержание работы изложено на 145 страницах, включая 24 таблицы, 56 рисунков и список цитируемой литературы из 152 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту. Приведены методология и методы исследования, отмечен личный вклад

автора и обоснована достоверность результатов работы.

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор литературы, посвященный современному состоянию исследований в области применения углеродных материалов в качестве носителей для электрокатализаторов реакции восстановления кислорода (РВК). В обзоре проведен глубокий анализ, касающийся применения углеродных материалов (УМ) в различных отраслях промышленности, подробно рассмотрены основные их разновидности и их использование в качестве носителей катализаторов. Автор уделяет внимание наиболее распространенным УМ, таким как углеродные нанотрубки, оксид графена и мезопористые угли, а также различным модификаторам поверхности УМ, в частности, наночастицам переходных металлов. Отмечено, что для повышения активности катализаторов перспективным подходом является допирование углеродной матрицы неметаллами, такими как азот, сера и фосфор. В обзоре также рассмотрены методы квантово-химического моделирования РВК на различных УМ с использованием теории функционала плотности (DFT) и моделирования структуры активных центров. На основании проведенного анализа литературных данных автор обоснованно формулирует цель и задачи настоящего исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования, используемые в диссертационной работе. Представлена подробная методика проведения квантово-химических расчётов, что позволяет произвести независимую проверку полученных результатов. Исследования физико-химических электрокаталитических свойств изучаемых углеродных материалов проведены с использованием современных методов и аппаратуры, что позволяет не сомневаться в достоверности полученных результатов.

В третьей главе проведено обсуждение результатов квантово-химического моделирования РВК на активных центрах одноатомных катализаторов типа MeN_4 . Установлен ряд активности металлсодержащих N-допированных материалов, обнаружен эффект реактивности с двумя состояниями на кобальтсодержащем материале и выявлен наиболее перспективный материал для дальнейшего практического исследования.

В четвертой главе изучены физико-химические и электрокаталитические свойства углеродных материалов на основе углеродных нанотрубок, оксида графена и ультрадисперсных алмазов. Выявлено, что при использовании одинаковых модификаторов наилучшие характеристики демонстрируют материалы на основе углеродных нанотрубок. В ряду модификаторов Ni, Cu, Co наблюдалось повышение каталитической активности, что совпадает с результатами квантово-химического моделирования. Результаты, представленные в главе, обосновывают выбор УМ в качестве носителей катализаторов.

В пятой главе изучены физико-химические и

электрокаталитические свойства углеродных нанотрубок, модифицированных серебром. Установлено, что модифицирование УМ серебром повышает активность катализатора в РВК, но не превышает его активности при использовании в качестве модификатора палладия.

В шестой главе изучены физико-химические и электрокаталитические свойства углеродных нанотрубок, модифицированных фталоцианинами кобальта, меди и никеля в различных их сочетаниях. Наибольшую активность в РВК показал катализатор, содержащий кобальт и медь. Модифицирование палладием повышает каталитическую активность.

В седьмой главе изучены физико-химические и электрокаталитические свойства синтезированных мезопористых углеродных материалов (СМК) и катализаторов на их основе. Полученные материалы характеризуются большой удельной поверхностью 270-1333 м²/г. Катализаторы на основе полученных углеродных материалов проявили высокую каталитическую активность. При испытании катализаторов в мембранно-электронном блоке топливного элемента (ТЭ) активность синтезированного катализатора превзошла коммерческий платиновый.

В восьмой главе проведен сравнительный анализ физико-химических и электрохимических свойств исследованных углеродных материалов. Выявлена взаимосвязь между их физико-химическими и электрохимическими характеристиками. Выявлено, что повышение удельной площади поверхности и снижение упорядоченности УМ повышают электрокаталитическую активность материалов в РВК.

Научная новизна заключается в том, что в работе получены принципиально новые результаты:

- выполнены квантово-химические расчеты, моделирующие процесс электрохимического восстановления кислорода в щелочном электролите на углеродных материалах, модифицированных азотом и переходными металлами. Важным результатом является выявление наиболее перспективных материалов, которые рекомендованы для дальнейших экспериментальных исследований.

- предложена оригинальная методика синтеза моно- и полиметаллических углеродных материалов, допированных азотом и модифицированных кобальтом, никелем, медью, палладием и серебром. Разработанный метод высокотемпературного пиролиза фталоцианинов при температурах выше 900°С в инертной атмосфере представляется перспективным для получения каталитически активных материалов с контролируемым составом и структурой.

- получен обширный массив экспериментальных данных по физико-химическим и электрохимическим характеристикам синтезированных

материалов. Впервые синтезированные материалы были тщательно исследованы, оценена их электрокаталитическая активность и коррозионная стойкость в условиях реакции электрохимического восстановления кислорода в щелочной среде. Это позволяет провести комплексный анализ структуры и свойств полученных материалов и установить связь между их характеристиками и электрокаталитической активностью.

- установлено влияние природы и текстурных характеристик углеродного носителя, а также природы металла на кинетику и термодинамику реакции электрохимического восстановления кислорода в щелочной среде. Полученные результаты имеют важное значение для понимания механизма реакции восстановления кислорода на модифицированных углеродных материалах и позволяет оптимизировать состав и структуру катализаторов для достижения их максимальной активности и стабильности.

При общем положительном впечатлении о диссертации имеется ряд вопросов и замечаний:

Достоверность и обоснованность результатов работы

Научные положения и выводы диссертационной работы основаны на знании автором теоретических представлений о протекании процесса каталитического восстановления кислорода; грамотном использовании комплекса физико-химических и электрохимических методов исследования изучаемых материалов, реализованных на современном оборудовании, использовании суперкомпьютера и современного программного обеспечения; на тщательном анализе научной литературы, и использовании общепринятых математических методов обработки экспериментальных данных. Положения, выносимые на защиту, теоретически и экспериментально обоснованы. Результаты работы прошли апробацию на многочисленных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых журналах.

Практическая значимость результатов диссертационной работы

Результаты исследований по разработке катализаторов электровосстановления кислорода могут быть использованы при создании эффективных и недорогих щелочных топливных элементов, а также при подготовке специалистов химического профиля в университетах.

При общем положительном впечатлении о диссертации имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Электрохимический эксперимент проводился при комнатной температуре, а не при термостатировании, что могло сказаться на

кинетических характеристиках РВК. Учитывали ли это при оценке эффективности полученных катализаторов?

2. В работе были использованы хлорсеребряный и оксидно-ртутный электроды сравнения. Чем обусловлены изначальный выбор и смена электрода сравнения в ходе работы?

3. В квантово-химическом моделировании изучались активные центры типа MeN_4 , однако РФА показывает наличие металлической фазы металлов. Насколько корректна применимость модельных систем к результатам практических исследований?

4. Как влияет концентрация допирующего агента на эффективность синтезированных катализаторов?

5. В тексте диссертации имеются незначительные опечатки и неточности формулировок.

Указанные вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, в которой на основании большого объема теоретического и экспериментального материала решена важная научная и практическая проблема создания дешёвых катализаторов электрохимического восстановления кислорода и развит квантово-химический подход, позволяющий прогнозировать физико-химические характеристики процесса. Диссертационная работа является законченным научным исследованием, выполненным на высоком научном уровне.

Работа соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация выполнена в рамках паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно:

- Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях;

- Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении»;

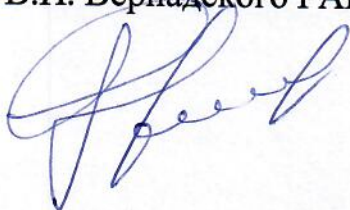
- Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

По актуальности, новизне полученных результатов, научной и практической значимости диссертационная работа «Модифицированные углеродные материалы для электрокаталитического восстановления кислорода в щелочных топливных элементах» соответствует требованиям

п.п. 9-11, 13-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор Виноградов Кирилл Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Я, Хамизов Руслан Хажсетович, согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело по диссертации Виноградова Кирилла Юрьевича, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Официальный оппонент:
доктор химических наук:
02.00.04 - Физическая химия,
05.17.01 - Технология неорганических веществ,
член-корреспондент РАН,
директор Института геохимии и аналитической
химии им. В.И. Вернадского РАН



Хамизов Руслан Хажсетович

«10» апреля 2025 г.

Телефон: 7 (495) 939-01-84

Электронная почта: khamiz@mail.ru

Адрес места работы:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт
геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской
академии наук

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

Телефон: 7 (495) 939-01-84

