

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Виноградова Кирилла Юрьевича

«МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Топливные элементы, в которых катодная реакция представляет собой восстановление кислорода, — большая группа источников тока для ряда областей применения. Низкая скорость протекания этой реакции в отсутствие катализатора, а также высокая стоимость распространённого платинового катализатора являются основными проблемами таких систем. Поэтому разработка не платиновых катализаторов для кислородного или воздушного катода топливного элемента является актуальной задачей.

Научная и практическая значимость работы обусловлены вниманием автора к получению новых функциональных материалов на роль таких катализаторов, а именно углеродным материалам, модифицированным продуктами пиролиза азот- и металлсодержащих органических соединений, к практической апробации их в прототипе топливного элемента, а также к моделированию квантово-химическими методами пути катализируемой целевой реакции.

Структура диссертационной работы традиционная. Работа изложена на 145 страницах (включая титульный лист и содержание) и состоит из введения, восьми глав (главы с обзором литературы и семи глав, раскрывающих основное содержание исследования), заключения, списка сокращений, списка литературы из 152 источников.

Поставив цель разработать новые углеродные материалы, провести их физико-химические исследования и изучить возможность их применения в качестве катализаторов восстановления кислорода в топливном элементе, автор свою работу хорошо структурирует. От квантово-химического моделирования реакции электровосстановления кислорода с каталитическим участием углеродных материалов, модифицированных азотом и металлами, ожидается обоснование выбора конкретных модификаторов. От эксперимента, во-первых, ожидается проверка предположений, полученных в результате моделирования, во-вторых, апробация целевого применения и сопоставление с коммерческим катализатором.

Литературный обзор включает вопросы, связанные с разнообразием и особенностями углеродных материалов, способами их получения и модификации для целевого применения, а также квантово-химическим моделированием целевой реакции.

Структура обсуждения полученных результатов представляется следующим образом. На основе квантово-химического моделирования пути реакции электровосстановления кислорода с участием фрагмента графена, модифицированного атомами азота и металла из избранного перечня, выбираются металлы-модификаторы для внимания в эксперименте. В экспериментальной части автор последовательно уделяет внимание вопросам:

- 1) выбора углеродного материала-основы для модифицирования продуктами пиролиза фталоцианина металла и соли палладия;
- 2) модифицирования углеродных нанотрубок продуктами пиролиза фталоцианина металла и соли серебра, заменяющей соль палладия;
- 3) модифицирования углеродных нанотрубок продуктами пиролиза фталоцианинов сразу двух металлов;
- 4) модифицирования мезопористых углеродных материалов семейства СМК.

На каждом этапе эксперимента автор применяет комплекс физико-химических методов, а именно: низкотемпературную сорбцию-десорбцию азота, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый и термогравиметрический анализ; сканирующую электронную микроскопию; спектроскопию комбинационного рассеяния; рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию; линейную и циклическую вольтамперометрию — для сравнительной характеристики модифицированных материалов по их элементному и фазовому составу, строению, морфологии, а также целевой каталитической активности. Также автор систематизирует и проводит анализ корреляций между кинетическими параметрами катализируемой реакции и другими результатами физико-химических исследований.

Поэтапно автор приходит к итоговому предложению четырёх модифицированных углеродных материалов, продемонстрировавших хорошее поведение в качестве катализаторов реакции электровосстановления кислорода, сопоставимое с коммерческим платиновым катализатором, а именно: углеродных нанотрубок, модифицированных продуктами пиролиза смеси фталоцианинов кобальта и меди и соли палладия; углеродных нанотрубок, модифицированных продуктами пиролиза фталоцианина кобальта; углеродных нанотрубок, модифицированных продуктами пиролиза фталоцианина кобальта и соли палладия;

мезопористого углеродного материала, модифицированного продуктом пиролиза соли палладия.

Среди результатов квантово-химического моделирования можно отметить оценку перенапряжения как кинетического параметра реакции электровосстановления кислорода с участием модельного углеродного материала с включениями атомов азота и металлов. В исследовании автор доказывает наличие в углеродных материалах, модифицированных продуктами пиролиза фталоцианинов: веществ со связями ($-C=N-C-$), ($-C-N(H)-C-$) — интерпретацией данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; дефектов в углеродных фазах — спектроскопией комбинационного рассеяния; частиц металлической фазы, соответствующей модификатору, — сканирующей электронной микроскопией и рентгенофазовым анализом.

Автор последовательно представляет суждения, дополняет текст диаграммами и таблицами. Выводы к главам способствуют лучшему восприятию текста.

Основные результаты и выводы, сформулированные в заключении ко всей работе, соответствуют основному содержанию работы и положениям, выносимым на защиту.

Научной новизной отмечаются результаты квантово-химического моделирования пути реакции электровосстановления кислорода с участием фрагмента графена, модифицированного атомами азота и металла, а также предложение ряда модифицированных углеродных материалов как катализаторов электровосстановления кислорода в топливном элементе, в том числе методики их получения и закономерности влияния природы носителя и модификатора на их состав, строение и физико-химические свойства.

Материал работы в достаточной мере отражён в автореферате, соответствует научным публикациям по теме диссертации соискателя. По теме диссертации автором опубликованы 8 работ в рецензируемых изданиях и тезисы 13 докладов.

Вместе с этим при знакомстве с работой возникают **вопросы**, обнаруживаются **неточности**.

1. Квантово-химическое моделирование реакции электровосстановления кислорода предполагает участие в качестве катализатора *фрагмента* графена с включениями четырёх атомов азота и одного атома металла. Эта модель — отдельная *молекула*. Насколько корректны полученные результаты моделирования, если катализатор в реальности — композит из веществ с более протяжённой периодической или *кристаллической структурой*?

2. При визуальном сопоставлении рассчитанных пиков и фрагментов экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров (рисунок 31), создаётся впечатление, что число уточняемых параметров при аппроксимации избыточно. Насколько статистически значимо включение в расчёт пика «CN» при аппроксимации фрагмента 280-300 эВ, пика «R-NO₂» при аппроксимации фрагмента 390-410 эВ, пика «NO₂» при аппроксимации фрагмента 525-540 эВ? Каковы доверительные интервалы для соответствующих значений количественного содержания в таблице 11?

3. При пиролизе фталоцианинов в присутствии углеродной основы атомы азота действительно *допируют* углеродный материал основы, *замещая* в ней атомы углерода, или сохраняют связи с теми же атомами углерода, которые были во фталоцианине?

4. Чему соответствуют пики рентгенофлуоресцентных спектров: около 10.5 и 12.5 кэВ на рисунках 22 и 46, около 7.5 кэВ на рисунке 46?

5. Чем объясняются пики на рентгеновских дифрактограммах при углах $2\theta \sim 29^\circ$ или $\sim 54^\circ$ на рисунке 32? Попутное замечание: при обсуждении результатов рентгенофазового анализа (к рисункам 32 и 40) упоминается величина θ , а значения приводятся для 2θ .

6. По рисункам 27, 36, 43 и 53 ширина диапазонов потенциалов при коррозионных испытаниях катализаторов составляет 1.2 В, 1.4 В, 1.4 В, 1.15 В соответственно. Чем обусловлено различие?

7. На кривых термопрограммированного восстановления (рисунок 48) интенсивность поглощения водорода почти не меняется после достижения температуры 250°C. Почему выбрана температура 350°C для активации соответствующих образцов перед испытанием каталитической активности?

8. Встречаются неудачные словосочетания. Например: «расщепляемость кристаллической *решётки*» (с. 11), «электроосаждают *соли* палладия» (с. 21), «молекула кислорода и углерод ... имеют спины, которые мешают им ... *адсорбировать кислород*» (с. 26), «диссоциация *иона металла*» (с. 27), «...в N-метил-2-пирролидоне, *диспергированном в УНТ*» (с. 35), «качественный анализ ... методом рентгенофлуоресцентного ... анализа» (с. 53), «обработка *меди (кобальта)* фталоцианином» (с. 71) и другие.

9. Большинство библиографических записей в списке литературы неправильно оформлены.

Приведённые вопросы и замечания являются частными и не снижают целостности работы и ценности защищаемых результатов.

Заключение

Диссертационная работа Виноградова Кирилла Юрьевича выполнена на высоком научном уровне. Защищаемые результаты являются новыми, обоснованными и имеющими весомое научное и практическое значение. Содержание работы позволяет её отнести к специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация написана понятным языком. Автореферат, опубликованные работы и основное содержание диссертации соответствуют друг другу.

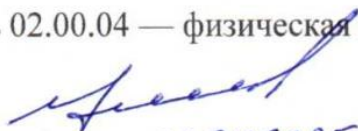
Работа отвечает требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, в актуальной редакции, а её автор, Виноградов Кирилл Юрьевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Доцент кафедры физической химии

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

кандидат химических наук

(специальность 02.00.04 — физическая химия)


29.04.2025

Арсений Владимирович УШАКОВ

Адрес: ул. Астраханская, д. 83, Саратов, 410012.

Тел. +7 (8452) 51–64–13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

