



САМАРСКИЙ  
ПОЛИТЕХ  
Огорный университет

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Самарский государственный  
технический университет»  
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,  
гл. корпус, г. Самара, 443100  
Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00  
E-mail: [rector@samgtu.ru](mailto:rector@samgtu.ru)  
ОКПО 02068396, ОГРН 1026301167683,  
ИНН 6315800040, КПП 631601001



СВЕРЖДАЮ  
Ректор СамГТУ  
Д.Е. профессор

Д.Е. Быков

«02» 04 2025 года

№ \_\_\_\_\_

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Рассмотрев диссертационную работу Виноградова К.Ю. «Модифицированные углеродные материалы для электрокаталитического восстановления кислорода в щелочных топливных элементах» в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении ученых степеней», отмечаем следующее.

#### Актуальность темы исследования

Создание катодных катализаторов восстановления кислорода с высокой удельной и массовой активностью, устойчивых в условиях функционирования топливных элементов и при этом недорогих, является одной из ключевых задач, от решения которой зависит расширение сферы практического применения электрохимических генераторов на основе топливных элементов (ТЭ). Платина является наиболее активным катодным катализатором восстановления кислорода, однако повышение ее электрохимических и коррозионных характеристик в составе моноплатиновой (Pt/C) системы достигло определенного предела, обусловленного специфическими свойствами применяемых наночастиц этого металла, а также их высокой стоимостью. Альтернативой катализаторам на основе платиновых наноструктур могут быть многокомпонентные нанокомпозитные материалы на основе различных углеродсодержащих носителей с наноразмерными кластерами переходных металлов, допированных различными перспективными лигандами.

Исследование поверхностной сегрегации в процессе формирования наночастиц подобных композитов, коррозионного воздействия и стабилизации структуры ядро-оболочка уже позволило создать системы с активностью, превышающей платину. Последнее стимулирует поиск альтернативных материалов для реакций восстановления кислорода (РВК). Представленная диссертационная работа посвящена разработке и исследованию новых катализаторов РВК для ТЭ. Выполненные исследования направлены на установление взаимосвязи между структурой, составом и электрокаталитическими свойствами материалов, что позволит создавать новые, эффективные катализаторы. Таким образом, можно заключить, что направленный поиск состава и структуры нанокompозитов с последующим созданием на их основе материалов для РВК **важная и актуальная задача**, требующая комплексного подхода, сочетающего теоретические и экспериментальные исследования. Вместе с тем, следует отметить, что поставленная задача еще далека от окончательного решения.

Диссертационная работа К.Ю. Виноградова изложена на 145 страницах, включает 24 таблиц и 56 рисунков. Диссертационная работа имеет традиционную структуру включая: введение, литературный обзор (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), обсуждение результатов (главы 3-8), заключение и выводы, а также список использованных источников из 152 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, четко определены цель, задачи, научная новизна и практическая ценность исследования, а также сформулированы положения, выносимые на защиту. Описаны методология и применяемые методы исследования, подчеркнут личный вклад автора и подтверждена достоверность полученных результатов.

### **Глава 1 Обзор литературы**

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный углеродным материалам (алмазы, графит, нанотрубки и др.) и их применению в электрокатализе РВК в качестве носителей (нанотрубки, оксид графена, пористые угли), а также разновидностям модификаторов (наночастицы переходных металлов) и допантов (азот, сера, фосфор). Рассмотрены методы квантово-химического моделирования активности материалов методом теории функционала плотности (DFT). На основании обзора сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

### **Глава 2. Методика эксперимента**

Описаны объекты и методы исследования. Представлен метод квантово-химического моделирования РВК с использованием метода DFT на моделях  $MeN_4$ . Описана методика синтеза модифицированных углеродных материалов пиролизом в атмосфере азота ( $900^\circ\text{C}$ ) с использованием различных углеродных носителей и прекурсоров металлов (фталоцианины, соли). Представлена схема темплатного синтеза мезопористых углеродных материалов СМК-1 и СМК-3.

### **Глава 3. Квантово-химическое моделирование свойств углеродных материалов в реакции восстановления кислорода**

Представлены результаты квантово-химического моделирования РВК на модельных системах  $MeN_4$  ( $Me = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ). Рассчитаны энергетические профили реакций и перенапряжения для каждой стадии. Показано, что кобальтсодержащая модель ( $CoN_4$ ) показала наименьшее перенапряжение в РВК, что в целом указывает на перспективность применения этих материалов для практического использования. На основе результатов квантово-химических расчётов для дальнейшего синтеза и

исследования в качестве модификаторов выбраны фталоцианины кобальта, меди и никеля. 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.

#### **Глава 4. Физико-химические и электрохимические свойства углеродных материалов на основе различных носителей, допированных фталоцианинами кобальта, меди и никеля и модифицированных палладием**

Выполнено исследование текстурных, морфологических и электрокаталитических свойств синтезированных углеродных материалов на основе MWCNT, GO и UDD, модифицированных фталоцианинами меди и кобальта с добавлением палладия. Показано, что допирование MWCNT фталоцианинами приводит к повышению дефектности и азотированию углеродной поверхности. Методом СЭМ установлено неравномерное распределение металлических частиц на MWCNT. Изучена активность полученных материалов в РВК. Показано, что биметаллические материалы на основе MWCNT более эффективны, чем материалы на основе GO и UDD. Медьсодержащие материалы демонстрируют двухэлектронный механизм РВК, а кобальтсодержащие на MWCNT приближаются к четырехэлектронному ( $n \approx 3.6$  для MWCNT\_CoPc\_Pd). Материал MWCNT\_CoPc\_Pd обладает высокой коррозионной стойкостью (снижение тока на 7% после 2500 циклов). Предполагается, что повышение активности после коррозионных испытаний связано с формированием фазового состава кобальт-палладиевого интерметаллида.

#### **Глава 5. Физико-химические и электрохимические свойства углеродных материалов на основе MWCNT, модифицированных серебром и допированных фталоцианинами кобальта, меди и никеля**

Приведены результаты физико-химического исследования серебросодержащих катализаторов. СЭМ показал сохранение структуры MWCNT и образование металлических частиц (100 нм - 3 мкм) на их поверхности. КР-спектроскопия выявила дефекты в структуре MWCNT, особенно в MWCNT\_CoPc\_Ag. РФА подтвердил разложение фталоцианинов до наночастиц металлов при пиролизе. Электрохимические исследования показали, что MWCNT\_CoPc\_Ag обладает наилучшими каталитическими характеристиками в ЭВК ( $E_{1/2} = -0.20$  V) и высокой коррозионной стабильностью (потеря активности <1% после 1000 циклов).

#### **Глава 6. Физико-химические и электрохимические свойства углеродных материалов на основе MWCNT, допированных фталоцианинами кобальта, меди и никеля**

В этой главе представлено физико-химическое исследование материалов на основе MWCNT, модифицированных несколькими фталоцианинами и хлоридом палладия. СЭМ показал сохранение структуры MWCNT и образование наночастиц металлов (50-200 нм) с наиболее равномерным распределением для MWCNT\_CoPc\_CuPc\_Pd. КР-спектроскопия выявила снижение упорядоченности поверхности по сравнению с исходными MWCNT из-за образования аморфного углерода при пиролизе фталоцианинов. РФА показывает образование металлических частиц отдельных металлов и биметаллических сплавов/интерметаллидов. Вольтамперометрия показала высокую каталитическую активность, особенно у MWCNT\_CoPc\_CuPc ( $E_{1/2} = -0,24$  V) и

MWCNT\_CoPc\_CuPc\_Pd ( $E^{1/2} = -0,12$  В), сопоставимую с коммерческим платиновым катализатором.

## **Глава 7. Физико-химические и электрохимические свойства углеродных материалов на основе мезопористого углерода**

В диссертации исследованы текстурные, морфологические и электрокаталитические свойства материалов на основе мезопористых углей СМК-1 и СМК-3. Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота показал высокую удельную поверхность (до 1333 м<sup>2</sup>/г для СМК-3). Допирование СМК-1 азотом увеличивает диффузионный ток для СМК-1\_N\_Pd по сравнению с СМК-1\_Pd. Для СМК-3\_N, напротив, наблюдается снижение эффективности РВК, предположительно из-за закупоривания пор продуктами пиролиза. Число перенесенных электронов для СМК-3\_Pd составляет около 3,5, а для других материалов, включая допированные азотом, механизм близок к 2-электронному. Испытания СМК-3\_Pd в ЩТЭ показали максимальную плотность мощности 67 мВт/см<sup>2</sup> превышающую мощность коммерческого платинового электрода.

## **Глава 8. Сравнение физико-химических и электрохимических характеристик полученных углеродных материалов**

Обобщены и проанализированы данные физико-химических и электрохимических характеристик изученных материалов и установлены взаимосвязи между ними. На основании физико-химических исследований определено, что углеродные нанотрубки и пористый углерод являются наиболее подходящими носителями для катализаторов РВК в топливных элементах. Палладий и пиролизат фталоцианина кобальта признаны наилучшими модификаторами. Подчеркнуто, что увеличение удельной площади поверхности и снижение упорядоченности структуры благоприятно влияют на электрокаталитические свойства материалов.

**В Заключение** сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе.

Область исследования диссертации **соответствует паспорту** научной специальности 1.4.4. «Физическая химия» (пп. 1, 3, 6-9 и 12).

**Оформление диссертации** соответствует ГОСТ Р 7.0.11-2011. Автореферат диссертации аккуратно оформлен, выполнен с соблюдением установленных требований, полностью отражает её содержание, полученные в ней практические и теоретические результаты и выводы.

### **Новизна полученных результатов**

1. С использованием квантово-химических расчетов (DFT) смоделирован механизм РВК на N-допированных углеродных материалах, модифицированных переходными металлами, определены энергетические пути и структуры активных центров.

2. Разработаны методы синтеза моно- и полиметаллических углеродных катализаторов пиролизом фталоцианинов (>900°C) с последующим физико-химическим и электрохимическим анализом.

3. Исследовано влияние природы углеродного носителя (углеродные нанотрубки, пористые угли), природы металла (Co, Ni, Cu, Pd, Ag) и текстурных характеристик на кинетику и термодинамику РВК в щелочной среде, включая оценку активности и коррозионной стойкости.

## Степень достоверности результатов исследования

Представленные в диссертации научные положения и выводы подкреплены глубоким пониманием теоретических аспектов каталитического восстановления кислорода. Автор продемонстрировал компетентное применение современных физико-химических и электрохимических методов исследования, реализованных с использованием передового оборудования и программного обеспечения, включая суперкомпьютерные вычисления. Результаты основаны на тщательном изучении научной литературы и корректной статистической обработке экспериментальных данных. Положения, выносимые на защиту, обладают достаточной теоретической базой и экспериментальным подтверждением, что также отражено в публикациях в авторитетных научных изданиях и апробации на научных конференциях.

Диссертационная работа прошла очень хорошую *апробацию*. Соискателем опубликована 21 научная работа, из них по теме диссертационной работы опубликованы 8 статей в ведущих рецензируемых научных изданиях (из которых 1 статья в издании Q1, 4 статьи – Q2, 3 статьи – Q3 и Q4) и 13 тезисов докладов в сборниках профильных Всероссийских и Международных конференций. Следует особо подчеркнуть, что выполненные исследования неоднократно поддерживались престижными научными грантами (РНФ, РФФИ и международным грантом БРИКС), что свидетельствует о большой актуальности, значимости и всесторонней экспертизе выполненных исследований и полученных новых результатов. Публикации и автореферат *полностью отражают* содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

## Практическая значимость результатов диссертационной работы

Разработанные катализаторы электровосстановления кислорода могут найти применение в производстве высокоэффективных и экономически доступных щелочных топливных элементов. Кроме того, результаты исследований могут быть интегрированы в учебный процесс для подготовки квалифицированных специалистов в области химии в высших учебных заведениях.

## Замечания по работе.

Диссертационная работа Виноградова К.Ю. выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровнях. Вместе с тем, по работе имеется ряд замечаний, вопросов и пожеланий.

1. Можно ли оценить величину потенциальных барьеров для разных стадий на энергетической кривой, соответствующей рассмотренному в работе механизму РВК (5 стадий) и, как следствие, величину эффективной энергии активации каталитического процесса в целом (рис.8, стр.49 диссер.)?

2. Следует ли считать сферические микрочастицы металлов на «поверхности углеродных носителей» активными центрами в РВК? Каков механизм их образования из фталоцианинов металлов при высокотемпературном синтезе? Какой компонент системы являлся восстановителем нативных катионов металлов при пиролитическом синтезе? Если восстановителем выступал фталоцианиновый фрагмент, то в результате пиролитического синтеза активные центры MeN<sub>4</sub> на поверхности углеродного носителя будут отсутствовать. Из каких соображений для пиролитического синтеза были выбраны температуры 900°C и 1000°C?

3. Имеется ли кристаллическая фаза, образованная углеродными нанотрубками в составе полученных материалов? В каком фазовом состоянии находятся углеродные нанотрубки в составе полученных материалов? Насколько корректно идентифицировать углеродную фазу как графит по одному характерному пику в спектре РФА (рис.32, стр.88 диссер.)?

4. Как соотносятся результаты выполненных квантово-химических расчётов с реальным составом и состоянием синтезированных материалов, проявляющих подтверждаемую экспериментом каталитическую активность? В какой мере выполненные диссертантом квантово-химические расчёты характеризуются новизной и какие экспериментальные данные диссертации подтверждают их правильность?

5. Какова природа перенапряжения в рассмотренной реакции РВК и как величина перенапряжения связана с каталитической активностью изученных материалов?

6. Поскольку изученные материалы предлагаются в качестве катализаторов РВК, то какова должна быть их пористость для обеспечения необходимой эффективности в реальном ТЭ?

7. Почему при направленном модифицировании поверхности был выбран трудноконтролируемый пиролитический способ закрепления модификатора? По нашему мнению, способ нанесения и закрепления посредством полимеризации на поверхности носителя представляется более перспективным.

8. По тексту диссертации имеются неудачные формулировки и опечатки.

Следует отметить, что сделанные замечания и возникшие вопросы не снижают общего положительного впечатления о диссертационной работе К.Ю. Виноградова и по ряду позиций могут рассматриваться как элементы научной дискуссии. Вместе с тем, рекомендуем учесть их при выполнении дальнейших исследований в этом направлении.

### **Заключение.**

Оценивая диссертацию Виноградова К.Ю. в целом, следует сказать, что работа производит положительное впечатление. Выполнен большой объем теоретических и экспериментальных исследований, свидетельствующий о достаточно высокой квалификации соискателя. Работа хорошо структурирована, оформлена, изложена ясно и последовательно. Получены интересные результаты и сделаны выводы по обширному экспериментальному материалу, связанному с направленным поиском новых эффективных материалов для получения катализаторов РВК. Автором предложено теоретическое обоснование сложных физико-химических процессов, происходящих на поверхности этих материалов, количественная оценка активности новых катализаторов РВК, адаптированы известные методы синтеза катализаторов применительно к различным аллотропным наноразмерным форм углерода. Полученные в диссертации результаты соответствуют поставленной цели и задачам работы. Выполненное диссертационное исследование вносит заметный вклад в развитие физической химии и электрохимии процессов, протекающих в ТЭ. Диссертационная работа отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а её автор – Кирилл Юрьевич Виноградов – **заслуживает** присуждение ему ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

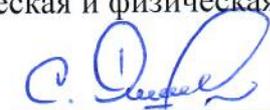
Отзыв на диссертацию и автореферат Виноградова К.Ю. составлен доктором химических наук (специальности 02.00.04 - физическая химия и 02.00.02 – аналитическая химия) профессором кафедры «Аналитическая и физическая химия» Яшкиным Сергеем Николаевичем и кандидатом химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия) доцентом кафедры «Аналитическая и физическая химия» Кудряшовым Станиславом Юрьевичем Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Отзыв рассмотрен и утверждён на расширенном заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», протокол №10 от 22 апреля 2025 г.

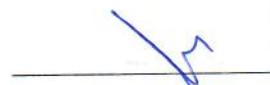
Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия»

 Владислав Анатольевич Блатов

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия, 02.00.02 – аналитическая химия), профессор кафедры «Аналитическая и физическая химия»

 Сергей Николаевич Яшкин

Кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия), доцент кафедры «Аналитическая и физическая химия»

 Станислав Юрьевич Кудряшов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус СамГТУ  
Тел. +7(846) 278-43-11, e-mail: rector@samgtu.ru, сайт: <https://samgtu.ru>

Подписи д.х.н., проф. Блатова В.А., д.х.н., проф. Яшкина С.Н. и к.х.н., доц. Кудряшова С.Ю. заверяю

Ученый секретарь ФГБОУ ВО СамГТУ



Ю.А. Малиновская

Я, Блатов Владислав Анатольевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.392.03, и их дальнейшую обработку

Я, Яшкин Сергей Николаевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.392.03, и их дальнейшую обработку

Я, Кудряшов Станислав Юрьевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.392.03, и их дальнейшую обработку

