

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

### Катаева Эльмара Юрьевича на тему: «РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГРАФЕНА И ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям:

*02.00.21 – химия твёрдого тела*

*02.00.05 – электрохимия*

В современную эпоху развития портативных электронных устройств, электротранспорта и других энергоемких отраслей все большее внимание уделяется проблемам запасания энергии с использованием перезаряжаемых химических источников тока (ХИТ). Среди вторичных ХИТ широкое распространение получили литий-ионные аккумуляторы, удельная мощность которых составляет до 250 Вт\*ч/кг. В то же время ведётся активная разработка новых перспективных ХИТ, одними из которых являются литий-воздушные аккумуляторы (ЛВА), теоретическая удельная мощность которых оказывается в несколько раз выше литий-ионных аккумуляторов и достигает значений 1000 Вт\*ч/кг. Большинство представленных в литературе конструкций ЛВА включают в себя положительные электроды на основе углерода. Углеродные материалы с практической точки зрения наиболее привлекательны как с точки зрения их высокой удельной емкости, так и ввиду их низкой стоимости, низкого удельного веса и высокой электронной проводимости. Тем не менее, устойчивое циклирование ЛВА с углеродным положительным электродом до сих пор не было продемонстрировано по ряду причин, важнейшей из которых является нестабильность углерода положительного электрода в условиях разряда ЛВА. Поиск путей решения данной проблемы требует понимания механизмов процессов, протекающих на положительном электроде в ходе работы аккумулятора, что и обуславливает актуальность данной работы. Основной целью диссертационной работы Катаева Э.Ю. является установление причин химической нестабильности углеродных положительных электродов в ходе протекания электрохимического восстановления кислорода в апротонных средах.

С учётом всего выше указанного тему диссертации, представленную к защите Катаева Э.Ю., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Катаева Э.Ю. написана по традиционному плану, она изложена на 178 страницах и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы (225 наименований) и приложения. Диссертация включает 15 таблиц и 121 рисунок.

Во *введении* кратко, но обоснованно и ясно сформулированы актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В *первой главе* тщательно и подробно изложены литературные данные о реакции восстановления кислорода в апротонной среде. Показано, что систематические данные о побочных химических реакциях с участием углеродных электродов отсутствуют. Отдельные разделы первой главы диссертации, посвященные фундаментальным проблемам в разработке литий-воздушных аккумуляторов (раздел 1.2), а также описанию современных



данных о структуре, методах синтеза и легирования графена (раздел 1.6) могут быть рекомендованы к публикации в качестве обзоров в журнале "Успехи химии" или зарубежных журналах.

Во *второй главе* диссертации представлена постановка эксперимента, описаны методики синтеза исследуемых объектов. Очень важен и полезен для понимания результатов и выводов диссертационной работы представленный в данной главе раздел 2.4, описывающий использованные в работе методы исследования. Данную часть работы несомненно нужно рекомендовать в качестве пособия для студентов, аспирантов и исследователей, поскольку в диссертационной работе Катаева Э.Ю. используются самые современные физические методы, такие как фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением, рентгеновская фотоэлектронная микроскопия и др.

В *третьей главе* представлены результаты по исследованию реакционной способности углеродных материалов с пероксидами, оксидами и надпероксидами лития и калия в модельных химических системах. Следует отметить уникальность предложенных методик синтеза и исследования, которые показывают высочайший уровень квалификации соискателя.

*Четвёртая глава* посвящена исследованию механизма побочных химических процессов в условиях электрохимического восстановления кислорода на графеновых положительных электродах при комнатной температуре.

Основные результаты диссертационной работы сводятся к следующему:

1. Было показано, что в процессе разряда ЛВА на положительном электроде происходит образование побочного продукта реакции – карбоната лития. Образовавшийся карбонат лития может быть в дальнейшем электрохимически окислен, что неминуемо ведёт к падению удельной ёмкости ЛВА.

2. Установлено, что образование карбоната лития происходит вследствие взаимодействия углерода не с конечными продуктом реакции восстановления кислорода – оксидом и пероксидом лития, а с интермедиатом этой реакции – надпероксид-анионом. Предложен механизм образования карбоната, который заключается в радикальной реакции окисления графена кислородом в присутствии надпероксид-аниона.

3. На примере образцов графена, синтезированных на различных подложках показано, что определяющую роль в деградации углеродных материалов в процессе разряда ЛВА имеют собственные дефекты и кислородсодержащие функциональные группы.

4. Автором также установлено, что примесные центры бора и пиридинового уско-ряют диспропорционирование надпероксида лития до его пероксида. В то же время, примесь решёточного азота приводит к уменьшению степени деградации углеродного материала.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость принципиальных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы при поиске материалов электродов стабильного циклируемого литий-воздушного аккумулятора с углеродным положительным электродом. Разработанные автором модельные химические и электрохимические системы могут быть использованы для проведения систематических исследований по реакционной способности электродных материалов в процессах электрохимического восстановления кислорода.

*По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:*

1. В диссертационной работе Катаева Э.Ю. исследована роль кислородсодержащих функциональных групп углеродных материалов в процессе их деградации в ходе циклирования ЛВА (поскольку именно такие материалы имеют наибольшие перспективы для



реального применения в качестве электродных материалов). В частности, соискателем исследовано взаимодействие надпероксида калия  $\text{KO}_2$  с графеном, предварительно обработанным атомарным кислородом. Автором также показано, что неоокисленный графен не взаимодействует с пероксидом лития. Однако в работе отсутствуют данные о взаимодействии пероксида лития  $\text{Li}_2\text{O}_2$  с оксидом графена или другими окисленными формами углеродных материалов. Хотя вероятность протекания такой реакции невелика, в особенности в присутствии надпероксид-ионов, тем не менее, исследование взаимодействия пероксида лития и окисленных форм углеродных материалов позволило бы еще более увеличить значимость сделанных в диссертационной работе выводов.

2. Текст диссертации перегружен сокращениями, при этом многие из них (например, МС, ВЭ, РЭ, ЭС и другие) отсутствуют в списке сокращений, представленном на странице 5, а некоторые дублируются на английском и русском языках (например, DFT и ТФП, ML и МС), что немного затрудняет восприятие содержания диссертационной работы. В тексте имеется незначительное число опечаток (с.17, 65, 75 и др.).

3. Описание методики синтеза надпероксида лития, представленное в разделе 2.3.2., страница 75, далее значительно более подробно и ясно изложено и проиллюстрировано на странице 102.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы, не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Катаева Э.Ю.. Выводы представленной работы основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы в полной мере отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 3 статьях в зарубежных изданиях и 1 заявке на патент.

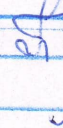
Считаю, что диссертационная работа Катаева Э.Ю. заслуживает самой высокой оценки, полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Катаев Эльмар Юрьевич, несомненно заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела и 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент  
Доктор химических наук,  
Заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе  
Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Приходченко П.В.

25 ноября 2016 г.

Подпись Приходченко П.В. заверяю.

Подпись руки тов.   
**УДОСТОВЕРЯЮ**  
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

