

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Катаева Эльмара Юрьевича «Реакционная способность графена и графеноподобных материалов в процессах электрохимического восстановления кислорода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 — «Химия твердого тела» и 02.00.05 — «Электрохимия»

Диссертационная работа Эльмара Юрьевича Катаева посвящена детальному исследованию механизмов химических реакций графеноподобных углеродных материалов с окисными соединениями лития, моделирующих процессы, протекающие на катоде литий-воздушного аккумулятора. Основным методом исследования являются современные разновидности рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием источников синхротронного излучения третьего поколения.

Диссертация Эльмара Юрьевича Катаева построена традиционным образом. Она включает в себя Введение, Обзор литературы (Глава 1), Экспериментальную часть (Глава 2), Обсуждение результатов (Главы 3-4), Выводы и Приложение.

В **Обзоре литературы** приведена классификация химических источников тока (ХИТ), обоснована актуальность развития именно литий-воздушных аккумуляторов - наиболее перспективного по фундаментальным характеристикам типа ХИТ. Представлены электрохимические принципы функционирования литий-воздушных ячеек, проанализированы преимущества и недостатки различных химических систем, рассматриваемых в качестве кандидатов на материал электролита и катода. Подробно описаны различные разновидности тонкопленочных графеноподобных углеродных материалов как наиболее перспективных катодных материалов. Сформулированы нерешенные проблемы, сдерживающие развитие прикладных аспектов технологии литий-воздушных элементов, из которых логичным образом выведена цель диссертационной работы. Кроме того, в Литературном обзоре изложены физические принципы и подходы к инструментальной реализации ключевых методов физико-химического анализа, используемых в диссертации – спектроскопии КР, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в особенности, модификаций данных методов в режимах *in situ* и *operando* для исследования электрохимических процессов в режиме реального времени.

Литературный обзор включает около 150 цитируемых источников, подавляющее большинство из которых относится к периоду после 2010 года.

В **Экспериментальной части** приведено подробное описание синтеза исследуемых углеродных материалов, в том числе графена на различных кристаллических подложках, углеродных наностенок и нанолент, графеноподобных материалов, допированных бором и азотом. Описаны пошаговые процедуры модификации углеродных материалов окисными соединениями лития и калия (оксидами, пероксидами и надпероксидами), а также направленного введения кислород-содержащих функциональных групп в режиме *in situ*. Подробно описано оборудование и параметры проведения рентгенофотоэлектронных измерений на синхротронных источниках, а также вспомогательных методов. Представлена конструкция электрохимической ячейки и описана процедура спектральных измерений в режиме *operando*.

В Главе 3, первой из двух глав, составляющих основной раздел **Обсуждение результатов**, представлены результаты исследования «поверхностной химии» в системах углеродный материал + LiO_x/KO_x . Проанализированы эффекты структурного совершенства графеновой пленки, наличия и концентрации определенных поверхностных кислород-содержащих функциональных групп, а также гетеродопирования. На основе полученных экспериментальных данных предложен детальный механизм окислительной деструкции углеродного материала.

В Главе 4 приводятся результаты аналогичных исследований только не в модельных химических условиях, а в режиме непосредственного функционирования углеродного материала в качестве электрода электрохимической ячейки. Результаты и выводы предыдущей главы о механизме деградации электродного материала распространены на условия максимально реалистичного протекания процессов электрохимического восстановления кислорода.

Сформулированные выводы логичным образом вытекают из представленного массива экспериментальных данных.

Диссертационную работу Э.Ю. Катаева без каких-либо натяжек можно назвать исключительно яркой и незаурядной. **Актуальность** выбранной тематики не вызывает сомнений. Успешное решение проблем развития литий-воздушных аккумуляторов может привести к настоящей технологической революции.

Выбранные объекты исследования, графеноподобные углеродные материалы, так же крайне интересны и перспективны. В рамках диссертационной работы реализована целая серия сложных многостадийных «поверхностных» синтезов (характерным примером может служить контролируемое напыление лития или калия на пленку хемисорбированного кислорода при гелиевой температуре). Получающиеся на каждой стадии промежуточные продукты (многие из которых крайне реакционноспособны) всесторонне охарактеризованы физическими методами. В работе использованы наиболее современные методики и приборы, включая фотоэлектронные спектрометры синхротронных центров 3-го поколения BESSY II (Берлин, Германия) и Elettra (Триест, Италия), реализующие методики фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, спектромикроскопии, а также *in situ* спектроскопии в реакционной среде в условиях низкого вакуума. Диссертант исключительно скрупулезно подходит к количественному анализу полученных экспериментальных данных, анализируются все без исключения параметры: точные положения, ширины, относительные интенсивности фотоэлектронных линий. Вносятся все необходимые поправки, анализируются все факторы, способные исказить интерпретацию результатов. Для отнесения линий используются теоретические расчеты. Анализ экспериментальных данных проведен в высшей степени профессионально, да и вообще сутевая часть работы написана практически безукоризненно.

К сожалению, нельзя сказать, что в качестве результата диссертационной работы достигнут прорыв в реализации литий-воздушных элементов, но вины диссертанта в этом нет никакой. На реализацию этой концепции самой природой наложены серьезные ограничения фундаментального характера, которые и были детально исследованы, проанализированы и документированы диссертантом. С другой стороны, для некоторых типов углеродных материалов, в частности, допированных бором и азотом, получены обнадеживающие первые результаты, касающиеся возможностей повышения стабильности к окислительной деградации под действием пероксидов и надоксидов. Эти результаты намечают пути будущих исследований и, безусловно, являются ценным **практическим результатом** диссертационной работы. Более того, пионерская методология проведения исследований, включая использование электрохимической ячейки в сочетании с

operando рентгеноспектральными измерениями, может считаться значимым вкладом в науку.

В качестве замечаний к работе можно привести всего несколько незначительных оформительских и стилистических недочетов.

1. На стр. 35 допущена опечатка или некорректный перевод названия метода нерезонансное неупругое рассеяние (также часто именуемое рентгеновским рамановским рассеянием).

2. На стр. 75-76 в разделах 2.3.2 и 2.3.3 в качестве ссылки на методику напыления лития должен быть указан раздел 2.3.1.

3. Описание физических основ методик на стр. 76-83 более логично смотрелось бы в Литературном обзоре, а не в Экспериментальной части.

4. Используемая стехиометрия «литированного углеродного материала» LiC_6 (стр. 90) не обоснована экспериментальными данными. Данный состав соответствует объемному упорядоченному интеркаляту графита I ступени. Возможно, доля лития для «полусэндвичевого» ионного соединения с графеном может быть еще выше.

5. В подписях к Рис. 3.17 (стр. 108) и 3.23 (стр. 121) компонента С-О должна быть обозначена зеленым цветом.

6. В подписи к Рис. 3.25 спектральные особенности, связанные с калием, корректнее обозначить K-L_{2,3}.

7. В Приложении на стр. 160 обоснование необходимости контроля за возможностью протекания радиационно-индуцированных процессов логичнее связать не с литием, а с кислородными анионами со связью O-O.

8. В диссертации не до конца последовательно используются переводные русские и англоязычные термины: например, для обозначения спектроскопических методик NEXAFS и ARPES введены не очень распространенные аббревиатуры БТСРСП и ФЭСУР, при этом часть общелингвистических терминов оставлена на английском (top-fcc, top-hcp, top-bridge, DEC).

9. Во Введении и Литературном обзоре достаточно часто встречаются опечатки в виде недописанных окончаний, пропущенных предлогов и несогласованных падежей.

Указанные оформительские недочеты нисколько не затрагивают сути и не снижают высочайшего научного уровня работы. По материалам диссертации опубликовано три статьи в ведущих мировых периодических изданиях в области нанотехнологий, таких как ACS Nano и Nano Letters. Диссертация прошла всестороннюю апробацию на специализированных международных конференциях. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. В диссертации и автореферате отсутствуют некорректные заимствования без правильно оформленной ссылки на первоисточник. Решающий авторский вклад Э.Ю. Катаева во все ключевые достижения, результаты и выводы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Считаю, что диссертационная работа Катаева Эльмара Юрьевича «Реакционная способность графена и графеноподобных материалов в процессах электрохимического восстановления кислорода», может рассматриваться как законченное научно-квалификационное исследование, создающее системную основу для прогресса в области технологии литий-воздушных аккумуляторов. Диссертация удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением №842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, а диссертант Э.Ю. Катаев, безусловно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 — «Химия твердого тела» и 02.00.05 — «Электрохимия».

 29.11.2016

Зубавичус Ян Витаутасович, д.ф.-м.н.

Ведущий научный сотрудник

Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований

НИЦ «Курчатовский институт»

123182 Москва, пл. Акад. Курчатова, 1

Эл. почта: Zubavichus_YV@nrcki.ru, тел. 8(499)1967263

Подпись сотрудника НИЦ «Курчатовский институт» Зубавичуса Я.В. заверяю

Главный ученый секретарь НИЦ «Курчатовский институт»





С.Ю. Стремоухов