

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного
учреждения науки Института физической химии
и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук
доктор химических наук профессор
(А.К.Буряк)
“28” ноября 2016 года



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертации 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 и 02.00.05 – электрохимия

Вторичные химические источники тока (ХИТ) нашли широкое применение как автономные накопители электроэнергии для питания всевозможной электронной аппаратуры, компьютеров, радиотелефонов, часов и многого другого. Они незаменимы на транспорте, в автомобилях, в промышленности, в космических аппаратах, в военной технике и во многих других областях. В настоящее время среди вторичных ХИТ наилучшие удельные характеристики демонстрируют литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), но даже их удельная энергия не превышает 250 Вт*ч/кг, в связи с чем ведутся активные работы по поиску новых электрохимических систем ХИТ. Среди рассматриваемых систем одной из наиболее многообещающих является система «литий – кислород»: согласно оценкам, литий-воздушные аккумуляторы смогли бы обеспечить удельную энергию в несколько раз выше, чем у традиционных ЛИА. К сожалению, практическая реализация литий-воздушного аккумулятора пока оказывается невозможной в силу ряда проблем, наиболее серьезной из которых является быстрая потеря емкости аккумулятора в ходе циклов разряд/заряд. Одна из основных причин этого – побочные реакции, протекающие на положительном электроде и приводящие к его деградации. Решение данной проблемы требует чёткого понимания механизмов побочных химических реакций, протекающих на положительном электроде, чему и посвящена данная диссертация.

В диссертационной работе Э.Ю. Катаева решён ряд важных вопросов, связанных с процессами восстановления кислорода на углеродных положительных электродах в аprotонной среде. В целом можно заключить, что тема диссертации **актуальна**, так как способствует созданию перезаряжаемых металл-воздушных аккумуляторов, которые по своим характеристикам могут заметно обойти существующие литий-ионные химические

источники тока.

Диссертационная работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», что само по себе гарантирует её высокий теоретический и экспериментальный уровень. Значимость диссертационной работы Э.Ю. Катаева подкрепляется также тем обстоятельством, что она была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№ RFMEFI61614X0007) в рамках совместно российско-немецкого исследовательского проекта «Синхротронные и нейтронные исследования накопителей энергии», а также при поддержке российско-немецкой научной организации G-RISC (German-Russian Interdisciplinary Science Center).

Структура диссертации Э.Ю. Катаева традиционна. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 225 наименований и приложения. Диссертация включает 15 таблиц и 121 рисунок.

Во введении отражена актуальность работы и сформулированы цель и основные задачи диссертации, отмечены научная новизна и практическая значимость исследования.

В обзоре литературы (глава 1) достаточно полно проанализированы наиболее значимые публикации, посвящённые реакции восстановления кислорода на углеродных положительных электродах в апротонной среде. Помимо этого, в данном разделе описаны структура и свойства графена, использованного в работе в качестве модельного материала, рассмотрены различные собственные и примесные дефекты в графене. В результате диссертантом показано, что в литературе отсутствует однозначное объяснение причины образования карбоната лития на углеродном положительном электроде. Для анализа протекающих процессов в работе предложено использовать модельные химические и электрохимические системы.

Глава 2 посвящена основным принципам экспериментальных методов, использованных в работе. Также описаны методики получения образцов и контроля качества на различных этапах синтеза.

В главе 3 приведены результаты систематического экспериментального исследования взаимодействия углеродных материалов с интермедиатами и продуктами реакции восстановления кислорода – оксидом, пероксидом и надпероксидом. Показано, что образование карбоната лития происходит вследствие радикального окисления графена молекулярным кислородом исключительно в присутствии надпероксид-аниона. Была проанализирована кинетика указанного процесса и предложен механизм реакции. В

дополнении к этому, в диссертации описывается влияние собственных и примесных дефектов в углеродном материале на его реакционную способность по отношению к надпероксид-аниону. Было показано, что примесные центры бора и пиридинового азота ускоряют диспропорционирование надпероксида лития до пероксида, а примесь решётчного азота приводит к уменьшению степени деградации углеродного материала. В то же время, наличие собственных дефектов и кислород-содержащих функциональных групп в графене увеличивает степень его деградации при взаимодействии с надпероксид-анионом и кислородом.

В главе 4 приведены результаты по исследованию побочных химических процессов при электрохимическом восстановлении кислорода на углеродном положительном электроде.

При выполнении работы для исследования химических процессов на поверхности углеродных материалов диссертант применил комбинацию современных методов исследования поверхности: рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, дифракцию медленных электронов, сканирующую туннельную микроскопию, спектроскопию ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения. Подобный комплексный подход к анализу исследуемых систем позволяет с уверенностью говорить о **надёжности и достоверности** полученных результатов.

Основные результаты работы характеризуются **новизной** и органично дополняют имеющиеся в литературе данные по процессам восстановления кислорода в апротонной среде. Автором показано, что использование углеродных положительных электродов в металл-воздушных аккумуляторах затруднено вследствие их сильной деградации, промотируемой надпероксид-анионом. **Практическая значимость** диссертационной работы Э.Ю.Катаева, как фундаментального исследования будет оценена в полной мере только в более или менее отдалённом будущем. Однако уже сейчас определённые результаты работы рекомендованы к использованию при разработке новых материалов положительных электродов металл-воздушных аккумуляторов с неводными электролитами. В частности, разработанные диссертантом подходы к изучению механизма восстановления кислорода помогут разобраться в причинах деградации электродов в указанных химических источниках тока.

Замечания по диссертации:

1. В работе отсутствует сравнение реакционной способности модельных углеродных материалов, использованных в данной работе, с углеродными материалами, наиболее часто используемыми в опубликованных работах в области литий-воздушных аккумуляторов.

2. В работе не обсуждается влияние электролита на реакционную способность надпероксид-аниона в литий-воздушных аккумуляторах. В частности, из-за наличия сольватной оболочки у надпероксид-аниона реакционная способность может отличаться от таковой в вакууме.
3. В работе отсутствует детальное описание гальваностатических кривых модельных электрохимических ячеек, использованных для *operando* РФЭС экспериментов.

Перечисленные замечания носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от диссертации. Представленный в работе материал диссертационной работы в значительной степени представлен в **публикациях** автора и прошел **апробацию** на международных и всероссийских конференциях высокого уровня. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Катаева Эльмара Юрьевича «Реакционная способность графена и графеноподобных материалов в процессах электрохимического восстановления кислорода», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твёрдого тела и 02.00.05 – электрохимия **удовлетворяет требованиям п. 9** Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013; она представляет собой **законченную научно-исследовательскую работу**, в которой решена важная фундаментальная задача установления фундаментальных физико-химических процессов, ответственных за химическую нестабильность углеродных положительных электродов при электрохимическом восстановлении кислорода в апротонных средах. Автор диссертации, Катаев Эльмар Юрьевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела и 02.00.05 – электрохимия. Диссертация Катаева Эльмара Юрьевича «Реакционная способность графена и графеноподобных материалов в процессах электрохимического восстановления кислорода» соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела в части 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов» и в части 10 «Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз», а также специальности 02.00.05 – электрохимия в части 3 «Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электродных процессов с участием неорганических, металлоорганических и органических веществ; синтетические приложения» и части 4 «Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран».

Отзыв обсужден и одобрен на заседании семинара лаборатории процессов в химических источниках тока 18 ноября 2016 года (протокол № 16-09).

Председатель семинара
заведующая лабораторией
доктор химических наук



Т.Л.Кулова

Секретарь семинара
кандидат химических наук



А.Ю.Рычагов

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, +7(495) 954-86-73
<http://www.phyche.ac.ru>
AKBuryak@ipc.rssi.ru