

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию

Рябовой Анны Сергеевны

«Электрокатализ реакций восстановления O_2 и H_2O_2 на оксидах марганца»

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Щелочные топливные элементы (ЩТЭ) являются первыми представителями широкого спектра технологий топливных элементов, которые начали применяться на практике. Кроме того, ЩТЭ являются одними из наиболее эффективных элементов, т.к. эффективность выработки электричества этими элементами достигает 70%. Одним из преимуществ ЩТЭ перед другими ТЭ является возможность использования в них катализаторов на основе оксидов переходных металлов вместо металлов платиновой группы, что приводит к существенному уменьшению их стоимости. Наиболее перспективными среди «бесплатиновых» катодных материалов для восстановления кислорода в щелочных средах являются оксиды марганца, поскольку они характеризуются высокой каталитической активностью и стабильностью, высокое содержание марганца в земной коре и экологическая безопасность оксидов марганца создают дополнительные преимущества для их коммерческого применения. Однако к настоящему времени, несмотря на не менее чем полувековые исследования электрокатализа кислородных реакций оксидами марганца, вопрос о влиянии состава и кристаллической структуры оксидов на их каталитическую активность остается открытым, как и вопросы о стадийности реакции восстановления кислорода и о закономерностях адсорбции молекулярного кислорода и интермедиатов реакции на поверхности оксида. Кроме того, существуют проблемы учета влияния углеродных материалов (УМ), используемых в качестве связующих, на электрокаталитическую активность оксидов, а также учета стабильности, как

оксидов, так и УМ. Диссертационная работа Рябовой А.С. посвящена разработке научных основ дизайна электрокатализаторов на основе оксидов марганца и оксид/углеродных композиций для их использования на катодах ЦТЭ. В связи указанными выше проблемами рассматриваемая диссертационная работа является крайне *актуальной и практически значимой*.

Цель работы состояла в установлении и интерпретации зависимости электрокаталитической активности оксидов марганца в реакции восстановления кислорода от их состава и кристаллической структуры. Автором впервые проведено глубокое и систематическое исследование серии дисперсных оксидов марганца в реакциях восстановления кислорода и превращения пероксида водорода, позволившее получить целый ряд *новых теоретически и практически значимых* результатов.

Рецензируемая диссертационная работа состоит из 6 разделов: введения, трех глав, выводов и списка использованных источников включающего 162 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов. Диссертация изложена на 193 страницах печатного текста и содержит 89 рисунков и 20 таблиц.

Во введении дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

Во второй разделе («Литературный обзор») проведен глубокий и широкий анализ (162 источника) литературы по рассматриваемой проблеме. Обзор характеризуется равномерным и подробным охватом специальной литературы, в основном иностранной, начиная от классических работ до абсолютно современных. Рассмотрены кинетика и механизмы восстановления кислорода на платине, углеродных материалах и оксидах марганца. Последний наиболее обширный раздел посвящен сравнению активности оксидов марганца и оксид/углеродных композитов в реакции электровосстановления кислорода, в частности, влиянию углерода в составе композиций.

Рассмотрены возможные стадийные схемы восстановления кислорода на оксидах переходных металлов. Приведены основные факторы, определяющие активность оксидов марганца в реакции восстановления кислорода. Проведенный обзор убеждает читателя в актуальности выбранного диссертантом направления исследований. Сформулированная в конце литературного обзора необходимость исследования серии оксидов марганца в рамках единого строго выверенного методического подхода представляется вполне разумной и актуальной, несмотря на имеющиеся многочисленные статьи, опубликованные до начала работ диссертанта.

В третьем разделе работы («Экспериментальная часть») подробно рассмотрены применяемые диссертантом экспериментальные методики и физико-химические методы исследования катализаторов (просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергии и др.). Описаны методики синтеза катализаторов и приготовления оксид/углеродных композиций. Очень подробно даны методики электрохимических измерений. Приведены характеристики использованных реактивов и материалов, а также некоторые характеристики катализаторов полученные в результате их исследования физико-химическими методами.

Хорошая техника измерения электрохимических и электрокаталитических характеристик исследуемых процессов, мощные физические методы исследования катализаторов и процессов обеспечивают *надежность и достоверность* экспериментальных результатов.

Четвертый раздел работы (Глава «Обсуждение результатов») является основным в данной диссертационной работе, и включает в себя четыре подраздела. Первый, наиболее емкий, раздел главы посвящен изучению влияния кристаллической структуры оксидов марганца на их электрокаталитические свойства. Следует подчеркнуть, что для выявления

взаимосвязи электрокаталитической активности с основополагающими физико-химическими характеристиками катализаторов, автором изучен широкий ряд катализаторов отличающихся фазовым составом и текстурой (Mn_2O_3 (6 образцов отличающихся методом приготовления и текстурными свойствами), MnO_2 , $MnOOH$, Mn_3O_4 , Mn-содержащие перовскиты). Приведены и подробно описаны циклические вольтамперограммы (ЦВА) с разными катодными пределами потенциала для серии оксидов марганца, позволившие определить интервалы потенциалов, обеспечивающие стабильность оксидов, охарактеризовать редокс-переходы Mn(IV)/Mn(III) на поверхности оксидов и определить полные заряды поверхности. Автору удалось определить формальные потенциалы E_f , ранее почти не обсуждавшиеся в литературе, с точностью ± 0.01 В, а также показать, что этот потенциал характеристичен для кристаллических структур. Далее приводится последовательное описание результатов экспериментальных исследований кинетики и стадийности реакции восстановления кислорода на оксидах с разной кристаллической структурой. Следует отметить, что количественное сопоставление кривых восстановления кислорода проведено с учетом различия удельных поверхностей и вклада углеродного связующего. В частности, кинетические токи, нормированные на истинную поверхность оксида. Анализ тафельских зависимостей скорости восстановления кислорода на оксид марганца/углеродных композициях позволил получить удельные активности для различных оксидов марганца, из которых наиболее высокую активность продемонстрировали образцы на основе биксбиита. Отметим, что высокая активность, по сравнению с литературными данными, достигнута благодаря оптимизации оксид/углеродной композиции (высокая степень использования поверхности оксида) и проведению экспериментов в интервале потенциалов, отвечающем стабильности материала. Анализ зависимостей обратных токов от скорости вращения электрода позволил определить общее число электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода: для Mn_2O_3 и перовскитов близкое к 4; для $MnOOH$ и MnO_2 – к 3.

Далее рассмотрены результаты экспериментов на вращающемся дисковом электроде с кольцом, необходимые для определения выходов пероксида водорода в реакции восстановления кислорода. Различие выходов пероксида водорода в реакции восстановления кислорода показало, что кинетика второго этапа процесса существенно зависит от кристаллической структуры оксида, к которой также, возможно, чувствительны и начальные стадии процесса восстановления кислорода. Автором показано, что кристаллическая структура оксида влияет на кинетику заключительных стадий восстановления кислорода, а существенное различие между оксидами марганца с разными кристаллическими структурами проявляется в качественно разных зависимостях катодных предельных токов от скорости вращения. В последней части первого раздела главы продемонстрировано, что для исследованной серии оксидов кинетический ток восстановления кислорода экспоненциально возрастает при смещении E_f в сторону положительных значений потенциала. Предложена стадийная схема восстановления кислорода на оксидах в щелочной среде, отличающаяся от принятой в настоящее время, которая позволяет на качественном уровне объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности. В частности, влияние на каталитическую активность потенциала редокс-перехода, не зависящие от скорости вращения электрода предельные кинетические токи восстановления пероксида водорода, влияние его концентрации на смешанный потенциал. И, наконец, подчеркивается возможность использования формального потенциала редокс-перехода E_f , характеристичного для той или иной кристаллической структуры оксида, в качестве критерия активности оксида марганца в реакции восстановления кислорода.

Второй раздел главы обсуждает результаты, полученные при исследовании влияния типа углеродного связующего в оксид/углеродных композициях на электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода на примере наиболее активного оксида Mn_2O_3 . В частности, данные

по электрохимическим и электрокаталитическим свойствам углеродных материалов. Показано, что активность оксид/углеродных композиций существенно зависит от природы используемого углеродного связующего, Предположение о том, что углерод выступает в качестве со-катализатора, обеспечивая восстановление кислорода до пероксида водорода, который далее восстанавливается на поверхности оксида, подтверждено кажущимся четырехэлектронным механизмом на оксид/углеродных композициях. Показано, что природа углеродного связующего влияет на количество доступных активных центров на поверхности Mn_2O_3 и, таким образом, на кинетический ток восстановления кислорода. Анализ экспериментальных результатов позволил автору сформулировать критерии выбора углеродных материалов для обеспечения высокой активности композиций.

Следующий раздел главы посвящен изучению стабильности оксидов марганца, опять же, на примере наиболее активных образцов биксиита. Обнаруженное снижение электрокаталитической активности как при потенциостатической катодной, так и при анодной поляризации вне области стабильности, автор объясняет деградацией Mn_2O_3 , и переосаждением на поверхности электрода других высокодисперсных фаз оксидов марганца.

Последний подраздел главы описывает и обсуждает результаты, полученные на допированных Fe, Al и Sr образцах Mn_2O_3 . Допирование биксиита не позволило улучшить каталитические характеристики и/или стабильность катализаторов. Однако данные полученные для катализаторов с частичным катионным замещением являются ещё одним подтверждением предложенной в работе корреляции скорости восстановления кислорода с величиной формального потенциала редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III).

Среди новых и наиболее важных достижений автора диссертации можно выделить следующие:

– систематическое исследование серии дисперсных оксидов марганца в реакциях восстановления кислорода и превращения пероксида водорода,

позволило впервые надежно установить зависимость электрокаталитической активности кристаллической структуры и состава оксида, а также предложить неизвестный ранее критерий для прогнозирования активности – формальный потенциал редокс-перехода $Mn(IV/III)$, с увеличением которого электрокаталитическая активность экспоненциально растет;

– установлено, что оксид Mn_2O_3 со структурой биксбиита характеризуется самой высокой среди простых и сложных оксидов марганца удельной электрокаталитической активностью и может реально заменить металлы группы платины в качестве кислородного катода в щелочной среде;

– обнаружено, что процесс восстановления кислорода до воды на наименее активных оксидах марганца, протекающий с увеличенными выходами пероксида водорода, лимитируется химической стадией, что имеет принципиальное значение для анализа стадийного механизма процесса;

– установлено, что свойства (дисперсность и доля базисных граней) углеродного связующего в оксид/углеродных композициях влияют на степень использования поверхности оксида (что экспериментально регистрируется как увеличение заряда затрачиваемого на перезарядку поверхности), так и количество генерируемого в реакционном слое пероксида водорода.

Наряду с рассмотренными выше несомненными достоинствами диссертации, она не лишена и некоторых недостатков.

1. На мой взгляд, неудачной (или непривычной), а также затрудняющей чтение и понимание работы кажется разбиение диссертации на 6 глав. Было бы лучше использовать стандартную структуру: введение, четыре главы (литературный обзор, материалы и методы, физико-химические исследования катализаторов, результаты исследования электрокаталитической активности), выводы, список литературы.

2. К сожалению, результаты физико-химических исследований катализаторов, использованные в работе, описаны поверхностно и почти не

обсуждаются. Кроме того, часть результатов физико-химических исследований дана в главе «Экспериментальная часть», а часть в следующей главе. Это затрудняет понимание работы.

3. Экспериментальная часть работы перегружена информацией и деталями. Например, стр. 49 приводится информация о методиках синтеза, а на стр.54-60 результаты исследования методами СЭМ и ПЭМ катализаторов, которые в дальнейшем не обсуждаются (SrFeO_{3-y} , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, SrFeO_{3-y}). Катализатор LaCoO_3 обсуждается в разделе 3.9, но, на мой взгляд, этот раздел является излишним. Кроме того, излишними кажутся методики приготовления растворов: смеси серной кислоты и пероксида водорода, перманганата калия, для фотометрического анализа.

4. В результате изучения стабильности катализаторов обнаружено снижение электрокаталитической активности как при потенциостатической катодной, так и при анодной поляризации вне области стабильности, которое автор объясняет деградацией Mn_2O_3 , и переосаждением на поверхности электрода других высокодисперсных фаз оксидов марганца, причем разных. Делалась ли попытка идентифицировать эти фазы, например, метод ПЭМВР?

5. В тексте нет ссылки на рисунки 3.24 и 3.29, а рисунок 4.1.20, напротив, отсутствует.

6. В тексте диссертации имеются неверно переведенные с английского термины и не удачные выражения. Например: «характеризация» вместо «исследование физико-химическими методами», «утилизация» вместо «степень использования», «филаментарный» вместо «волоконистый». Стр. 81 – «перестают быть нестабильными», стр.113 – «образующийся пероксид должен обратно окисляться», стр. 116 – «переход регулируют на соотношение разных форм», стр. 159 – «проявляется при наименее низкой катодной границе» и др.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям,

установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.05 – «электрохимия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Диссертантом поставлена и решена важная научно-техническая задача, имеющая существенное значение для области электрокатализа: впервые проведено всесторонне экспериментальное исследование представительной серии простых и сложных оксидов марганца в реакциях электрокаталитического восстановления кислорода и пероксида водорода в щелочной среде при потенциалах, отвечающих режимам восстановления кислорода на катодах топливных элементов. В результате работы, установлена высокая удельная электрокаталитическая активность оксида марганца со структурой биксбиита Mn_2O_3 , значительно превышающая активности других простых и сложных оксидов марганца, что внушает оптимизм по поводу перспектив разработки высокоэффективных катализаторов для катодов щелочных топливных элементов на основе биксбиита.

Автореферат диссертации и список опубликованных работ в полной мере отражают основные положения диссертационной работы. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 4 статьи, в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК, и 11 тезисов конференций.

В целом диссертация Рябовой А.С. является законченным научным исследованием, которое обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и аргументированные выводы. Таким образом, соискатель

Рябова Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – «электрохимия».

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор РАН

Ведущий научный сотрудник

лаборатории каталитических методов

преобразования солнечной энергии

04.05.2018

ФГБУН «Института катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской академии наук»



Таран О.П.

Кандидатская работа:

Таран О.П. Катализаторы на основе наноструктурированных металлов для селективного окисления метанола

Специальность, в которой официально оппонентом

защита диссертация:

Химическая кинетика и катализ

Адрес места работы:

630000, г. Новосибирск, пр. Академический, д. 5

Лаборатория катализа на основе наноструктурированных металлов Г.К. Борескова Сибирского отделения

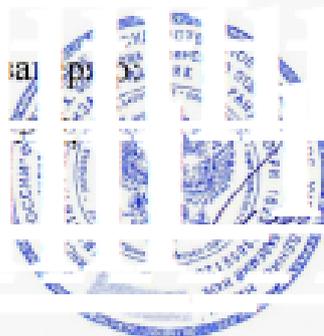
Российской академии наук»

тел. (383) 330-67-71; e-mail: bic@analysis.ru

Исследовательский институт катализа

ФГБУН «Института катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН



Таран О.П.