

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации А.С. Рябовой ««Электрокатализ реакций восстановления O_2 и H_2O_2 на оксидах марганца»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по

- специальности 02.00.05 – электрохимия

Работа А.С. Рябовой выполнена в актуальной области современной электрохимии, связанной с исследованием электрокатализитических процессов, протекающих в электрохимических генераторах энергии. Одним из наиболее быстро развивающихся направлений в этой области является электрокатализ реакции восстановления кислорода (РВК), широко востребованный при разработке как топливных элементов, так и некоторых видов металл-воздушных аккумуляторов.

Диссидентом проведено систематическое исследование восстановления кислорода и превращений пероксида водорода в щелочной среде на хорошо охарактеризованных материалах на основе оксидов марганца с разными кристаллическими структурами. Весьма высокой оказалась активность простого оксида $\alpha\text{-Mn}_2O_3$ со структурой биксбита. Этот материал неоднократно исследовался ранее, однако другими авторами не были столь тщательно продуманы и выдержаны протоколы определения его функциональных характеристик, исключающие быструю деградацию. А.С.Рябова оптимизировала как состав электродной композиции, так и интервал потенциалов, что способствовало достижению высокой активности, всего в 4 раза ниже, чем для платины. Это – неординарный результат для катализаторов, не содержащих благородных металлов.

Интересна корреляция активности с величиной формального потенциала редокс-перехода Mn(IV/III) на поверхности оксидов. Вряд ли этот фактор является единственным определяющим влияние кристаллической структуры на катализическую активность, тем не менее, его роль важна.

Полезными с практической точки зрения являются результаты по изучению зависимости электрокатализитического поведения оксидуглеродных композиций от природы углеродного связующего. Сопоставленные в этом качестве углеродные материалы характеризуются разной дисперсностью, гидрофильностью и кристаллографией поверхности.

Автореферат является кратким изложением диссертации и, возможно поэтому, вызывает некоторые вопросы. В частности:

1) Я бы не согласился с утверждением автора о том, что в этой работе «впервые... установлено, что ...катализическая активность зависит от кристаллической структуры и состава оксида» (стр.4). Влияние состава и

структуры материалов на их катализитическую активность в тех или иных реакциях многократно продемонстрировано и представляется достаточно очевидным.

2) В работе в качестве катализатора исследуются нанесенные катализитические слои, содержащие частицы оксидов марганца и углерода. По-видимому, толщина, пористость, гидрофильность/гидрофобность пор в этих слоях могут отличаться. Из автореферата не ясно, каким образом автор пытался учесть влияние затруднений при массопереносе кислорода в нанесенном слое на кинетику реакции? Влияние этих явлений на вольтамперные характеристики могло быть разным для нанесенных слоев разного состава.

3) Обсуждая роль «углеродного связующего» в РВК, автор рассуждает о возможной конкуренции между активными центрами на поверхности углерода и оксидов марганца в этой реакции. Таким образом, с одной стороны речь идет о сопоставимости скорости протекания РВК на оксидах марганца и на платине, а с другой – на оксидах марганца и углероде. Между тем известно, что в платиноуглеродных катализаторах углеродный носитель вообще не рассматривается в качестве со-катализатора в связи с очень низкой по сравнению с Pt удельной каталитической активностью его поверхности. Оценивал ли автор соотношение скоростей электровосстановления кислорода на оксидах марганца и на углероде и насколько велик вклад активных центров на углероде в суммарную реакцию?

Поставленные вопросы не ставят под сомнение полученные автором результаты и сделанные выводы. Работа А.С. Рябовой по актуальности, научной новизне, объему и практической значимости соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», а автор Рябова Анна Сергеевна достойна присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.05 - «Электрохимия».

Гутерман Владимир Ефимович

Доктор химических наук по специальности 02.00.05 – «электрохимия», профессор,
344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, Химический факультет Южного
Федерального Университета
телефон +7 904 500 10 50
адрес электронной почты guter@sfedu.ru

Южный Федеральный Университет, Химический факультет, кафедра
электрохимии, профессор

7 мая 2018 г.

