

**ВІДГУК офіційного опонента**  
на дисертаційну роботу **КУЛЕШОВА СЕРГІЯ ВОЛОДИМИРОВИЧА**  
**«ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**  
**КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ»**, подану на здобуття вченого  
ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Дисертаційна робота Сергія Володимировича Кулешова присвячена розробці нових матеріалів для електрокаталізу, які не містять благородних металів. Зокрема, такими матеріалами є карбіди вольфраму та композити на їх основі, що і було об'єктом дослідження дисертанта. Враховуючи величезні обсяги електрохімічних виробництв, які потребують каталізаторів (зокрема, отримання водню для потреб чистої енергетики), тема роботи є, безумовно, дуже актуальною.

Дисертаційна робота Кулешова С.В. відноситься до пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки «Нові матеріали». Вона виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: «Закономірності процесів формування у сольових розплавах нанокompозитів  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  із вуглецевими D-структурами, а також нанокристалів карбіду вольфраму та їх електрохімічні властивості» (№ державної реєстрації 0115U002807, 2015–2017 рр.); «Синтез, будова та електрохімічні властивості нових неорганічних сполук, сплавів та композитів для хімічних джерел енергії» (№ державної реєстрації 0118U003438, 2018–2022 рр.).

Автор кваліфіковано провів літературний пошук, що дозволило йому сформулювати мету роботи, а саме визначення умов електрохімічного синтезу дисперсних композитів карбідів вольфраму з вуглецем заданого складу та морфології і встановлення їх фізико-хімічних властивостей, зокрема електрокаталітичних.

Для досягнення цієї мети він провів термодинамічні розрахунки для оцінки потенціалів розкладу сполук вольфраму та карбону, а потім провів низку цікавих і доволі трудомістких експериментів, результатом яких було встановлено склад електролітичних ванн, температуру синтезу, тиск вуглекислого газу тощо. Проведено електролізи, отримана серія зразків карбідів та композитів на їх основі, встановлені кореляції між умовам синтезу та каталітичними властивостями в реакції виділення водню.

Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел, 45 рисунків, 9 таблиць та додатків. Основний текст роботи викладено на 119 сторінках. Загальний обсяг роботи становить 156 сторінок. Список цитованих джерел включає 253 найменування.

У вступі обґрунтована актуальність вибраної теми, визначено мету, завдання та предмет дослідження. Розділ 1 присвячений аналізу літератури і формулюванню висновків щодо напрямів необхідних досліджень, які з нього випливають. В розділі 2 описані методи синтезу та експериментальні методики фізико-хімічних досліджень, використаних у роботі. Власне експериментальні результати представлені в розділах 3, 4, що присвячені, відповідно, дослідженню електрохімічного синтезу нанорозмірних карбідів вольфраму в іонних розплавах та електрокаталітичних властивостей отриманих продуктів у реакції виділення водню.

На мій погляд, численні експерименти проведено на доволі високому рівні. Одержані результати є цілком достовірними завдяки використанню взаємодоповнюючих

сучасних методів (вольтамперометрія, потенціостатичний та гальваностатичний електроліз, скануюча та просвічуюча електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз, термогравіметрія, спектроскопія КРС).

Серед головних результатів, що мають наукову новизну, слід відмітити такі:

Вперше електрохімічним методом синтезовано композит складу WC/C напівсферичної морфології із високою питомою поверхнею (до 140 м<sup>2</sup>/г).

Розроблено новий склад хлоридно-оксидної електролітичної ванни Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>, який дав змогу знизити тиск CO<sub>2</sub> в електролізері з 1,5 до 0,5 МПа та підвищити чистоту і вихід монокарбіду вольфраму.

Використання Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> замість Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> дало змогу відмовитись від NaPO<sub>3</sub>, наявність якого в електролітичній ванні є необхідною умовою у відомих методах синтезу WC;

Встановлено, що механізм електрохімічного синтезу карбідів вольфраму із системи Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub> відрізняється від раніше відомих, оскільки сумісне відновлення компонентів синтезу (літєвих комплексів вольфрамат- і карбонат-аніонів) відбувається при близьких потенціалах (-1,1 – -1,3 В) на граничному струмі відновлення CO<sub>2</sub>;

Вперше встановлено, що сформована під час синтезу фаза вільного вуглецю у складі композиту WC/C сприяє підвищенню його каталітичної активності у реакції електролітичного виділення водню із кислих розчинів.

Вказані результати є науковим внеском автора в електрохімію іонних розплавів. Із цих наукових результатів випливає також висновок про великі потенційні можливості прикладного застосування розроблених матеріалів в електрокаталізі, і цим обумовлено практичне значення роботи.

Практична значимість та наукова новизна згаданих результатів підтверджена 7 публікаціями у фахових наукових журналах та 11 доповідями на конференціях різних рівнів.

Сказане вище дозволяє стверджувати, що дисертаційна робота С.В. Кулешова є цілісним науковим дослідженням, що розширює наші уявлення про закономірності високотемпературного електрохімічного синтезу в розплавлених електролітах. З практичної точки зору, одержані дані є важливими для створення ефективних електрокаталізаторів, що не містять благородних металів. Достовірність одержаних результатів не викликає сумнівів.

У той же час, при читанні роботи виникли деякі зауваження і запитання:

1) Виходи за струмом при електролізі у всіх випадках значно менше теоретичних. Так, в системі Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, де продуктом є вольфрам, вихід становить 44% (0,5 г/А\*год); із системи Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–CO<sub>2</sub> отримано суміш WC + C(3,5%) з виходом 28% (0,2 г/А\*год), із системи Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub> отримано чистий карбід WC з виходом 41–55% (0,3 – 0,4 г/А\*год). Виникає питання – які ще побічні продукти утворюються?

2) На вольтамперограмі фоновому електроліту (рис.3.3) є невеликий анодний пік при -2,5 В відносно Pt електрода. Чим він обумовлений?

3) На стор.74 сказано, що катодним продуктом у системі Na,K|Cl–CO<sub>2</sub> є багатостінні ВНТ, «частково заповнені електролітом та металевими включеннями». Що це за метал і як він туди потрапив?

4) На стор. 78 автор пише, що «підвищити розчинність CO<sub>2</sub> можна шляхом збільшення температури». Але ж розчинність будь-якого газу в рідині зменшується при підвищенні температури, оскільки ентропія системи зменшується при розчиненні, а значить, розчинення має бути екзотермічним процесом. Невже вуглекислий газ є винятком?

5) Експериментатори, що працюють в галузях високотемпературної хімії, знають, що платина при підвищених температурах руйнується при контакті з вуглецем. Тому спостереження автора про наявність частинок платини (продуктів руйнування матеріалу катода) на стор.92 не є оригінальним. На наш погляд, вибір платини як катодного матеріалу при синтезі карбідів є невдалим. Сумнівно, що метод введення частинок Pt в продукт за рахунок руйнування катода є доцільним.

6) Термограма (дериватограма) окиснення порошку карбиду (рис. 4.4) представлена невдало. Що означають одиниці на лівій ординатній осі (мВ)? Як читач може оцінити зміну маси з кривої ТГА, якщо для неї не вказаний масштаб?

7) Робота написана грамотною українською мовою. Проте іноді зустрічаються помилки у термінології. Наприклад: «Квазіобертний» електрод – квазіоборотний. Вольфрамовий ангідрид (не ангідрит). «Окислення» – окиснення. Крім того, прості речовини, утворені елементом карбоном, називаються вуглецем (не карбоном).

Наведені вище зауваження не впливають на загальну високу оцінку роботи в цілому і не знижують достовірності одержаних результатів.

Подана до захисту робота є завершеним науковим дослідженням, присвяченим електрохімічному синтезу нанодисперсних карбідів вольфраму та їх застосуванню в електрокаталізі. Основні її результати в достатній мірі опубліковані у фахових виданнях та апробовані на конференціях різних рівнів, включаючи міжнародні. Текст автореферату повністю відображає найбільш вагомий результати дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Сергія Володимировича Кулешова повністю відповідає вимогам ДАК України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Результати роботи можуть бути використані у технологіях виробництва електродів для процесів добування водню електролізом водних розчинів.

Виконувач обов'язків завідувача кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету України «КПІ ім. Ігоря Сікорського»,

доктор хімічних наук, професор



Андрійко О.О.



Андрійко О.О.  
факівськ Барановська,  
15.03.21 Бф