

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации Клейниковой Софьи Алексеевны
«ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ
(МЕТАНОЛ, ЭТАНОЛ) И АЛЬДЕГИДОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.6. Электрохимия**

Квалификационная работа Клейниковой С.А. посвящена изучению закономерностей электрокаталитического окисления этанола, метанола и некоторых интермедиатов, образующихся при их окислении на электродах, модифицированных наночастицами Pd, Ag, Pt, Rh, Ru и соосажденными частицами PdRh, PtRu.

Актуальность и практическая значимость диссертационной работы обусловлена в первую очередь важностью подбора оптимального состава катализатора электроокисления спиртов, применяемых в спиртовых топливных элементах (ТЭ), а также в электрохимических сенсорах для селективного определения альдегидов в спиртовых растворах. Для разработки таких эффективных электрокатализаторов требуется знание механизма электроокисления, понимание причин влияния тех или иных ключевых факторов и добавок на процессы, выяснение роли отдельных стадий. Отсутствие единой методологии исследования катализаторов сложного состава крайне затрудняет их сравнение, а предложенные ранее механизмы не объясняют наблюдаемые активности, продукты, и влияние различных факторов. Сравнительное изучение механизма РОС на модельных системах, содержащих наночастицы индивидуальных и соосажденных металлов, полученные одинаковым методом, в отсутствие влияния природы носителя, и охарактеризованные в одинаковых условиях, представляется важной задачей.

Научная новизна исследования заключается в том, что в диссертационной работе установлено, что электроактивной частицей, определяющей основной токовый отклик катализаторов на основе благородных металлов в растворах спиртов (метанол, этанол), является гем-диолат, образующийся в ходе предшествующих химических и электрохимических стадий из спирта или соответствующего альдегида. Впервые доказано, что в смешанном растворе спирта и соответствующего альдегида (формальдегид, ацетальдегид) основной токовый отклик на циклических вольтамперограммах (ЦВА) увеличивается пропорционально концентрации добавляемого альдегида, то есть именно он является основным источником электроактивного компонента – гем-диолята, даже в условиях избытка спирта. Установлено, что использование условий и режимов поляризации, подходящих для платины, для характеристики электрохимической активности биметаллических катализаторов на ее основе (PtRu, PtRu/C), приводит к недостоверным результатам. Предложены новые методические подходы, учитывающие свойства второго компонента катализатора, для сравнительной характеристики разных по составу каталитических материалов. Впервые показана возможность селективного электрохимического определения альдегидов в присутствии спиртов на палладий- и сербросодержащих катализаторах.

Практическая значимость работы определяется установлением условий и выбором электродов, позволяющих селективно определять ацетальдегид в водно-этанольных растворах, на основании найденных в работе закономерностей электроокисления метанола, этанола и соответствующих интермедиатов их окисления. Предложены методические подходы к аттестации электрохимической

активности катализаторов сложного состава для спиртовых топливных элементов прямого действия.

Особо следует отметить, что Клейниковой С.А. найдены методические подходы к исследованию электроактивности катализаторов на основе наночастицы Pt, Pd, Rh, Ru, Ag и бинарных комбинаций PdRh, PtRu, а также композитов серебра и палладия с полипирролом, позволяющие сопоставлять результаты для катализаторов разного состава и способа синтеза, что важно для развития материалов для спиртовых топливных элементов с прямым преобразованием топлива.

Диссертантом установлено, что электроокисление спиртов и соответствующих им альдегидов на всех исследованных катализаторах, в том числе на платине в разбавленных спиртовых растворах, идет через одну электроактивную частицу – гем-диолат, концентрация которого регулируется рН среды, концентрацией анализируемого вещества, и скоростью предшествующих химических стадий диссоциации и гидратации.

Показано, что для оценки закономерностей процесса электроокисления спиртов требуется учитывать адсорбцию анионов фонового электролита и способ определения ЭХАП при сопоставлении активности катализаторов разного состава. Наиболее подходящим электролитом является хлорная кислота, а способом определения ЭХАП – метод окислительной десорбции СО.

Одним из важнейших результатов является предложенный методический подход, позволяющий проводить сравнительный анализ ЭХАП разных по составу катализаторов окисления спирта, основанный на выборе потенциала предварительной поляризации электрода в атмосфере СО.

В работе доказано, что на палладии и серебре при одновременном присутствии альдегида и спирта в растворе происходит преимущественное окисление альдегида, что позволяет проводить электроаналитическое определение, а на серебряных электродах – еще и обнаружение альдегидов в растворах спирта.

Показано, что наличие активного кислорода на поверхности серебра облегчает электроокисление ацетальдегида, что позволяет повысить чувствительность электрода при селективном электроокислении альдегида в спиртовом растворе. Показано, что катодные катализаторы, неактивные к метанолу в кислой среде, обеспечивают меньший ток кроссовера и меньшее падение напряжения разомкнутой цепи в метанольном топливном элементе в сравнении с Pt/C, что позволит использовать более концентрированные топлива с меньшими потерями напряжения.

Полученные результаты вносят существенный вклад в методологию электрохимии и электрохимических методов исследования. Автор проявил высокую квалификацию и мастерство при проведении исследований электрокаталитических систем. Достоинством работы является использование совокупности современных методов исследования, позволяющих интерпретировать результаты на высоком уровне. Морфологию и физико-химические свойства исследуемых катализаторов, состав исследуемых растворов характеризовали с использованием традиционных физических методов термогравиметрического, рентгенофазового анализов, растровой электронной микроскопии, спектроскопии ЯМР и др. В качестве электрохимических методов анализа использовали методы циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

Настоящая диссертационная работа является примером развития новой методологии электрохимических подходов исследований электрокаталитических систем. Повторюсь, что достоинством работы, подтверждающим высокий уровень

исследований и достоверность сделанных выводов, является использование широкого ряда современных физико-химических методов.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие практически значимые каталитические и электрокаталитические системы и связанные процессы. Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

В целом диссертация производит хорошее впечатление серьезного исследования, выполненного на высоком экспериментальном уровне. В ней действительно получены новые результаты, имеющие фундаментальное значение. Следует отметить высокий уровень публикаций автора в журналах с высоким импакт-фактором. Так, по материалам диссертации опубликовано 18 работ, из них 3 статьи в высокорейтинговых журналах (категория K1, уровень U1 по «белому списку» журналов), рекомендуемых ВАК при Минобрнауки РФ для защиты кандидатских диссертаций и индексируемых в базах данных Web of Science, RSCI и Scopus, 15 тезисов докладов.


В целом, автореферат оформлен аккуратно, информативно, может служить примером для других.

По **актуальности** темы, объему выполненных исследований, **новизне** полученных результатов, методам исследования, **практической значимости** диссертационная работа Клейниковой Софьи Алексеевны соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, (в том числе п.9) со всеми изменениями и дополнениями в текущей редакции, и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований решены задачи, имеющие существенное значение для электрохимии, а именно, разработки электрокатализаторов электроокисления алифатических спиртов и альдегидов на основе наночастицах благородных металлов, а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия. Даю согласие на обработку моих персональных данных Диссертационному Совету.

Кандидат химических наук,
Научный сотрудник
Лаборатории электрохимического синтеза
Института органической и физической химии
имени А.Е.Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

10.01.2025

Хризанфорова Вера Васильевна



Подпись *Хризанфорова В.В.*
Заверяю *Анисимова Е.В.*
"10" января 2025 г.

Почтовый адрес:

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

Факс: (8432)752253. **Электронная почта:** khrizanforovavera@yandex.ru