

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.

Диссертация Клейниковой С.А. посвящена электрохимическому окислению простых алифатических спиртов и альдегидов на наночастицах ряда благородных металлов Pt, Pd, Ag, Rh, Ru и композиционных частиц PdRh, PtRu. Подобные исследования в таком ключе ранее не проводились; результаты являются совершенно оригинальными. Диссертационная работа Клейниковой С.А. обладает актуальностью, научной новизной, практической и теоретической значимостью, полученные результаты достоверны. Об актуальности работы свидетельствует еще и публикация трех статей автора в высокорейтинговых журналах.

Среди множества интересных результатов я бы особо отметил следующие. Диссертант исследования проводит на стеклоуглеродном электроде с нанесенными металлами. Рассмотрим результаты на примере окисления метанола с металлическим Pd, хотя рассуждения применимы и к другим изученным металлам и другому спирта этанола. На циклической вольтамперограмме метанола, снятой в водной щелочной среде с нанесенным металлическим палладием, регистрируется один пик окисления. При обратной развертке потенциала также фиксируется один пик окисления спирта, но при потенциалах, сдвинутых на 0.2÷0.3 В в сторону менее положительных потенциалов. Это необычный не тривиальный ход ЦВА. Обычно на ЦВА-кривых наблюдается пик окисления и сопряженный с ним пик восстановления или вообще отсутствует пик восстановления. А в данном случае и при прямом и обратном ходе наблюдаются пики окисления. Причем интенсивность обоих пиков окисления возрастает до определенного предела при последующих циклах. Клейникова С.А. предположила накопление электроактивного компонента, образующегося в ходе химических превращений. Судя по схеме реакции (стр.14 автореферата), такими адсорбирующимися компонентами являются формальдегид и муравьиная кислота. Делается заключение, что электроокисление альдегидов и спиртов идет через одну и ту же электроактивную частицу – гем-диолят анион.

Однако такая трактовка вольтамперограмм встречает трудности. Во-первых, альдегиды (формальдегид, уксусный альдегид) очень хорошо растворяются в воде, у них высокая энергия гидратации и, следовательно, нет оснований полагать, что они

адсорбируются. Во-вторых, нет оснований полагать также и замедленность стадий окисления анионных частиц (метилат- и гем-диолят анионов).

Возможна иная трактовка полученных результатов. Она опирается на известные факты проявления каталитической активности только чистыми, не окисленными металлами. ЦВА в фоновом растворе показывает, что Pd в ходе анодной поляризации окисляется, а при обратной развертке восстанавливается. Предположим, что раствор в качестве примеси содержит некое вещество А, которое из-за малых концентраций медленно покрывает всю поверхность электрода. Диссертант не предпринимал усилий по очистке исследуемого раствора, поэтому такое вполне вероятно. Каталитическое окисление спирта на таком покрытом адсорбированным веществом электроде протекает с некоторым перенапряжением, чем на чистом металлическом электроде. При каком-то потенциале происходит окисление поверхности металлического электрода, по мере окисления поверхности каталитическая реакция уменьшается и при полном покрытии оксидом каталитическая реакция окисления прекращается и ток падает практически до нуля. Кроме того, при полном покрытии оксидом полностью десорбируется вещество А. При обратной развертке при каком-то потенциале происходит восстановление оксида металла, начинается каталитическое окисление метанола. Нетрудно заметить, что потенциал восстановления оксида металла в точности совпадает с потенциалом начала каталитического окисления при обратной развертке потенциала. Однако на чистой металлической поверхности начинается медленная, лимитируемая малой концентрацией адсорбция А. В конце-концов происходит полное заполнение поверхности веществом А и окисление полностью прекращается.

Потенциалы пиков окисления сохраняются при полициклировании. Это дает повод говорить о неизменности всех предполагаемых стадий суммарного процесса. Что касается увеличения интенсивности пиков до определенного предела при полициклировании? Некоторую ясность могли бы внести исследования поверхности нанесенного палладиевого электрода. Однако такие исследования не проводились и можно только предположить некоторое разрыхление от цикла к циклу поверхности вначале компактного палладиевого электрода, приводящее к увеличению истинной площади электрода. Разрыхление не бесконечно, оно конечно и поэтому токи в режиме полицикла имеют определенный предел.

Таким образом, мы на примере нанесенного палладиевого электрода показали возможность иной трактовки экспериментальных результатов. Аналогичная трактовка применима и к другим использованным электродным материалам и другому спирту.

А в целом, судя по автореферату, диссертация отвечает требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.6 – Электрохимия (по химическим наукам), а также требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

Таким образом, соискатель Клейникова Софья Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 – Электрохимия.

Доктор химических наук,
старший научный сотрудник
лаборатории Электрохимического синтеза
Института органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного
подразделения Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Казанский научный
центр Российской академии наук»».
420088, РФ, г. Казань, ул. Арбузова, 8. Телефон:
+7 (843) 273-93-65; e-mail: arbutov@iopc.ru

Янилкин Виталий Васильевич

Я, Янилкин Виталий Васильевич,
даю согласие на обработку моих персональных данных
диссертационному совету 24.1.108.04

14.01.2025 г.

