

## **ОТЗЫВ**

### **официального оппонента**

на диссертацию Клейниковой Софьи Алексеевны  
«ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ (МЕТАНОЛ,  
ЭТАНОЛ) И АЛЬДЕГИДОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ БЛАГОРОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ», предоставленную на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

### **Актуальность темы диссертации**

Реакции электроокисления низших алифатических спиртов (метанола и этанола) относятся к числу важнейших модельных электрокаталитических процессов и используются в низкотемпературных топливных элементах с прямым окислением топлива. Механизмы электроокисления данных веществ на различных электродных материалах интенсивно исследуются уже в течение многих десятилетий. Наибольшее внимание уделяется природе адсорбатов и интермедиатов, детализации маршрутов реакций, механизму возможных медленных стадий, рН эффектам, роли природы аниона в кислых и катиона в щелочных растворах. Исследуется влияние загрузки катализатора и стадийности процессов электроокисления на эффективность работы практических топливных элементов. Установлены особенности процессов окисления на биметаллических катализаторах. Однако существующие подходы к характеристике электрохимических свойств катализаторов сложного состава для ТЭ не позволяют корректно оценить и прогнозировать эффективность их работы. Аналогичные проблемы возникают и при разработке активных слоев электрохимических сенсоров для определения спиртов и альдегидов в растворах. Отдельной до сих пор не решенной задачей является селективное определение альдегидов в спиртовых растворах такими сенсорами.

Таким образом, поставленные в диссертационной работе Клейниковой С.А. задачи по установлению закономерностей электрокаталитического окисления низших алифатических спиртов, альдегидов и некоторых интермедиатов, образующихся при их окислении на платиновых металлах, а также установлению способов практического использования разработанных подходов являются актуальными и их решение будет способствовать развитию электрокатализа и электроанализа.

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа Клейниковой С.А., изложенная на 156 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения. Первая глава посвящена обзору научных публикаций по теме исследования, в главе 2 приведены методики исследований, в главы 3-4 изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований. В диссертации 74 рисунка, 18 таблицы, список использованных источников насчитывает 182 наименования.

Во введении приводятся краткие обоснования актуальности настоящего диссертационного исследования; формулируется его научная новизна, а также

практическая и теоретическая значимость; представлены цель работы, ее основные задачи и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы, посвященной процессам электроокисления низших алифатических спиртов (метанол, этанол) и альдегидов (муравьиный, уксусный) на металлах группы платины. Особое внимание уделено рассмотрению механизмов процессов с позиций применения их в низкотемпературных топливных элементах, обсуждены проблемы, приводящие к снижению мощности: кроссовер, активационные потери, неполное окисление, отравление катализатора продуктами реакции, и способы увеличения активности катализаторов в отношении спиртов и кислорода.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Наночастицы различных металлов на поверхности носителей разной природы, нанокomпозиты металл-проводящий полимер исследовали комплексом физико-химических и электрохимических методов, в том числе в составе мембранно-электродного блока спиртового топливного элемента.

Третья глава посвящена характеристике используемых электродов и факторам, определяющим их активность в реакциях окисления альдегидов и спиртов; обсуждаются подходы к аттестации электрохимически активной площади электрода, определены некоторые закономерности электроокисления спиртов и промежуточных продуктов их окисления (альдегиды, кислоты) на металлических наночастицах.

В четвертой главе обсуждаются возможности использования катализаторов разной природы для конкретных практических приложений: селективное определение альдегидов в водных и водно-спиртовых растворах (на примере ацетальдегида и этанола), уменьшение эффекта кроссовера в спиртовых топливных элементах с прямым преобразованием спирта (на примере метанола).

В заключении приведены основные выводы диссертационной работы, адекватно отражающие результаты проведенных исследований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа.

Диссертационная работа Клейниковой С.А. представляет собой логично выстроенное, завершенное научное исследование, посвященное установлению основных закономерностей электрокаталитического окисления алифатических спиртов и альдегидов на электродах, модифицированных наночастицами Pd, Ag, Pt, Rh, Ru и соосажденными частицами PdRh, PtRu.

### **Оценка новизны полученных результатов**

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

- Установлена природа электроактивной частицы, определяющей основной токовый отклик катализаторов на основе благородных металлов в растворах спиртов (метанол, этанол) - гем-диолят, образующийся в ходе предше-

ствующих химических и электрохимических стадий из спирта или соответствующего альдегида.

- Предложены новые методические подходы для характеристики электрохимической активности биметаллических катализаторов на основе платины (PtRu, PtRu/C) для сравнительной характеристики разных по составу каталитических материалов.

- Показано, что причиной снижения электроактивности платины и платина-рутениевых катализаторов в отношении реакции окисления метанола в щелочной среде является потеря электроактивности данных электродов к формиат-аниону.

- Впервые показана возможность селективного электрохимического определения альдегидов в присутствии спиртов на палладий- и серебросодержащих катализаторах.

В целом, полученные автором результаты являются новыми знаниями в области электрохимии, имеют существенную теоретическую значимость и вносят вклад в развитие электрокатализа.

**Практическая значимость диссертации** обусловлена разработкой новых научно-обоснованных методических подходов к характеристике электрохимической активности биметаллических катализаторов на основе платины и селективному электрохимическому определению альдегидов в присутствии спиртов.

**Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов** обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса методов исследования электрохимических процессов (метод вращающегося дискового электрода, циклическая вольтамперометрия) и современных физических методов исследования морфологии и состава электродных материалов (растровая (сканирующая) электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, рентгенофазовый анализ).

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 18 печатных работах, в том числе основные результаты в 3 статьях в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях (список ВАК, категория К1; Белый список, уровень У1) и индексируемых в библиографических базах данных Scopus и Web of Science, и многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

### **Общие замечания по диссертационной работе**

Квалификационная работа Клейниковой С.А. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. На рис. 12 приведены Тафелевские зависимости реакции восстановления кислорода на Pt/C электроде. Наклон для разных участков составляет 39 и 57 мВ/декаду. Давно установлено, что на платине в кислой среде в данной области потенциалов лимитирующей стадией процесса является передача 1-го

электрона, чему соответствует наклон Тафелевского участка 120 мВ. Как автор трактует приведенные данные?

2. Электроосаждение металлов Pd, Rh, Ru на СУ производилось в одинаковых условиях катодной поляризации, сопровождающиеся одновременным выделением водорода, из растворов солей металлов 1 мМ, биметаллов - при тех же условиях, но с концентрацией 0,5 мМ каждого металла. Pt осаждалась из существенно более концентрированного раствора 73 мМ в присутствии 7 мМ  $Pb(NO_3)_2$  при анодно-катодной поляризации поскольку «платина слабо адсорбируется на стеклоуглерод» (стр. 41). При этом в случае осаждения Pt-Rh использовался в 150 раз более разбавленный раствор (0,5 мМ) и просто катодная поляризация, что не помешало платине адсорбироваться на поверхности СУ. Почему? Как повлияло присутствие ионов свинца на структуру осажденной платины?

3. Используемые автором условия получения электродов - электроосаждение или каталитические чернила – не позволили готовить материалы одинаковые по составу. Так при электроосаждении были получены  $Pt_3Ru_1$  и  $Pd_1Rh_2$  (табл.9), тогда как нанесенные на сажу биметаллы имели состав  $Pd_2Rh_1/C$  (табл.10). Почему не были подобраны условия получения одинаковых по химическому составу биметаллических катализаторов, это позволило бы более корректно оценивать их каталитическую активность и влияние второго компонента.

4. Большая часть работы посвящена подбору условий для аттестации активности электрокатализаторов, в частности определения электрохимически активной площади поверхности катализатора методом окислительной десорбции СО. Поскольку этот метод является достаточно разработанным, установлены зависимости степени заполнения  $CO_{адс}$  от потенциала адсорбции, рН раствора, времени адсорбции и предыстории электрода, автору следовало бы уделить больше внимания описанию условий эксперимента. Почему измерения ЦВА окисления  $CO_{адс}$  проводили при низкой скорости сканирования 20 мВ/с в растворе насыщенном СО без его предварительного удаления продувкой азотом?

5. Исследуя особенности токовых откликов модифицированных наночастицами электродов в зависимости от режима поляризации автором установлен рост пика окисления метанола при циклировании и выдерживании электрода в растворе без поляризации. Для нанесенных на сажу катализаторов типа Pt/C и полученных из них электродов очень важным является режим разработки материала. Обычно, это циклирование в определенном интервале потенциалов не менее 100 циклов, в ходе которого токовые отклики увеличиваются вплоть до стабилизации электрода. Проводилась ли такая подготовка исследованных электродов?

6. При исследовании токовых откликов СУ, модифицированных электроосажденными частицами металлов, в смешанных растворах автор использует метод введения добавок. Поскольку недостаточно четко описаны условия этих измерений – проводились ли они на стационарном или вращающемся электроде, т.е. в условиях стационарной или конвективной диффузии, то не представ-

ляется возможным корректно оценить полученные автором результаты. Если измерения ЦВА проводили в неподвижном электролите, что сопровождается обязательным истощением приэлектродного слоя по активному компоненту, то перемешивание при введении добавки в ячейку обязательно сопровождается ростом концентрации всех активных компонентов у поверхности электрода и соответственно ростом токового отклика системы.

7. Существенным недостатком работы считаю представление потенциалов в разных шкалах – в основном относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода, для щелочных растворов – относительно ртутно-оксидного электрода, и только иногда относительно обратимого водородного электрода. Все исследуемые автором процессы являются рН-зависимыми и корректное сравнение полученных экспериментальных результатов возможно только при их представлении в шкале обратимого водородного электрода.

8. Диссертация тщательно отредактирована, практически не встречаются опечатки, однако встречаются не корректные выражения, например «для каталитического слоя... с малой плотностью покрытия плотности тока» (с. 100) или «общий вид ЦВА схож с электроосаженным Pd» (с.117).

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

### **Заключение**

В целом, диссертация Клейниковой С.А. «Электроокисление алифатических спиртов (метанол, этанол) и альдегидов на наночастицах благородных металлов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для теории и приложений электрокатализа и электроанализа, и в более общем плане для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Диссертационная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями в действующей редакции), в том числе п.п. 9-12, 14, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия:

п.4. Динамика процессов на межфазных границах (кинетика элементарных стадий электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ. Электрохимические процессы на пористых электродах, макрокинетика электродных процессов. Трехмерные проточные электроды.

п. 10. Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран. Теория, исследование и моделирование химических источников тока (первичных элементов, аккумуляторов, топливных элементов, суперконденсаторов,

проточных редокс-батарей). Устройства для преобразования и временного запаса электрической энергии.

п.14. Развитие экспериментальных методов анализа электрохимических систем. Теоретические основы электрохимических, электроаналитических и комбинированных методов,

а ее автор Клейникова Софья Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент  
д.х.н. (02.00.05 Электрохимия),  
доцент, профессор кафедры  
«Химические технологии»  
Южно-Российского государственного  
политехнического университета (НПИ) имени  
М.И. Платова,

Нина Владимировна Смирнова  
«28» января 2025 г.

Согласна на обработку персональных данных.

Подпись Н.В. Смирновой заверяю

Ученый секретарь ЮРГПУ (НПИ)



Н.Н. Холодкова

«28» января 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ЮРГПУ (НПИ)

346428, г. Новочеркасск, Ростовской области, ул. Просвещения, 132

тел. 8-8635-255967

e-mail: smirnova\_nv@mail.ru