

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Клейниковой Софьи Алексеевны
«Электроокисление алифатических спиртов
(метанол, этанол) и альдегидов на наночастицах благородных металлов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы

Исследование электроокисления спиртов на наноструктурированных катализаторах, содержащих благородные металлы, является важным направлением для разработки и внедрения спиртовых топливных элементов (ТЭ). Эти устройства обладают высоким потенциалом, но их коммерциализация затрудняется рядом проблем, такими как кроссовер — проникновение топлива через мембрану, что ухудшает вольтамперные характеристики ТЭ и образование в результате окисления спирта монооксида углерода, способствующего отравлению катализатора. Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена необходимостью поиска решений этих проблем. Разработка катализаторов сложного состава может повысить эффективность реакций, однако для этого требуется лучшее понимание многостадийного и рН-зависимого механизма электродной реакции, который недостаточно изучен.

Не менее важной и актуальной задачей в области электрохимической энергетики является подбор условий для аттестации электрохимического поведения катализаторов. Отсутствие единой методологии затрудняет сравнение и выбор оптимальных составов и методов синтеза наноструктурных материалов. Эти же вопросы являются актуальными для разработки каталитических слоев для электрохимических сенсоров, предназначенных для определения спиртов и альдегидов в растворах.

Исследования по теме диссертации Клейниковой С.А. выполнены в рамках тематической карты ФИЦ ПХФ и МХ РАН (АААА-А19-119061890019-5, 124013000692-4), а также частично выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126), что также подтверждает актуальность проведенных исследований.

В работе Клейниковой С.А. получен ряд новых научных результатов, имеющих теоретическую и практическую значимость. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести следующие:

Определено, что при электроокислении спиртов (метанол, этанол) и соответствующих альдегидов (метаналь, этаналь) на серебре, рутении, родии, палладии и платине, а также биметаллических системах PdRh, PtRu основной ток-определяющей частицей является гем-диолат, приэлектродная концентрация которого регулируется величиной рН раствора или режимом поляризации электрода.

Показано, что в смешанных водных растворах альдегидов (метаналь, этаналь) и соответствующего спирта возможно селективное определение альдегидов на палладиевом и серебряном электродах в щелочных растворах.

Установлено, что присутствие растворенного молекулярного кислорода облегчает реакцию окисления спирта на платине и палладии, несмотря на мешающий катодный процесс электровосстановления кислорода.

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.

Предложено для характеристики площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) биметаллических катализаторов на основе платины или палладия применять метод оценки по десорбции монослоя СО с заранее подобранным потенциалом адсорбции.

Предложены композитные материалы на основе различных благородных металлов, которые могут эффективно применяться в качестве электродов для спиртовых топливных элементов и сенсоров для определения ацетальдегид в водно-этанольных растворах.

Полученные данные **развивают теоретические представления** об особенностях процесса электроокисления спиртов (метанол, этанол) и соответствующих альдегидов (метаналь, этаналь) на поверхности наноструктурных катализаторов на основе благородных металлов.

Практическая значимость работы заключается в предложенных методических подходах к аттестации электрохимической активности катализаторов сложного состава для спиртовых топливных элементов прямого действия. А также на основании представленных в исследовании закономерностей электроокисления метанола, этанола и соответствующих интермедиатов их окисления подобраны электроды и условия, позволяющие селективно определять ацетальдегид в водно-этанольных растворах.

Достоверность полученных результатов, а также обоснованность научных положений и сделанных выводов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа, согласованностью полученных результатов с известными из

литературы. Работа прошла хорошую апробацию в виде значительного числа докладов на международных и российских конференциях разного уровня.

По результатам диссертационной работы опубликовано 18 печатных работ, из них 3 статьи в высокорейтинговых журналах (категория K1), рекомендуемых ВАК при Минобрнауки РФ для защиты кандидатских диссертаций и индексируемых в базах данных Web of Science, RSCI и Scopus, 15 тезисов докладов.

Диссертационная работа хорошо структурирована, состоит из введения, 4 глав, заключения с общими выводами, списка литературы. Работа изложена на 156 страницах, содержит 74 рисунка и 18 таблиц. Список литературы включает 182 библиографических наименования. Диссертация и автореферат оформлены согласно предъявляемым к ним требованиям и последовательно изложены ясным научным языком. Таблицы и рисунки аккуратно оформлены, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа. Работа подробно и грамотно написана, изложение материала последовательно и логично.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

В первой главе приведен обзор литературных источников, в котором рассмотрены предлагаемые механизмы электроокисления низших алифатических спиртов и альдегидов на индивидуальных металлах (Pt, Pd). Приводятся возможные подходы для увеличения активности катализаторов в отношении спиртов. На основании проведенного анализа научной литературы сделан выбор основных направлений исследования. **Во второй главе** изложены методы получения и подготовки электродов на основе наночастиц благородных металлов, представлены используемые в работе физико-химические методы исследования состава и структуры, подробно описаны методы исследования электрохимического поведения исследуемых материалов. **В третьей главе** содержатся основные экспериментальные результаты, посвященные характеристикам используемых электродов и факторам, влияющим на их активность в реакциях окисления альдегидов и спиртов, а также обсуждаются подходы к аттестации ЭХАП. **В четвертой главе** обсуждаются возможности использования катализаторов разной природы для конкретных практических приложений. **В заключении** приводятся основные положения работы и выводы, которые в полной мере отражают основные результаты, полученные в представленном диссертационном исследовании.

Работа Клейниковой С.А. изложена логично, обладает внутренним единством, выдвинутые на защиту положения и сделанные заключения можно считать обоснованными. Работа выполнена на высоком научном уровне,

однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Во второй главе в таблице 5 указаны условия электрохимических измерений при определении ЭХАП различных наноструктурных систем. При определении ЭХАП методом адсорбции/десорбции водорода верхний потенциал выбран 0.9 В, а скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Для Pt-содержащих каталитических материалов исследователи зачастую проводят циклирование до 1.0 или 1.2 В (относительно обратимого водородного электрода) со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Укажите, почему в работе для этого метода определения ЭХАП были выбраны такие диапазоны потенциалов и соответствующая скорость сканирования?
2. В таблице 9 для образца Pt отсутствует величина среднего размера металлических наночастиц, но есть указание «агрег.», по-видимому, означающее присутствие агломератов наночастиц и невозможность провести расчет среднего размера единичных НЧ. Однако, ЭХАП этого образца превышает таковое значение для остальных материалов в 10 раз. Хотелось бы понять, в чем заключается особенность данного материала, возможное отличие его микроструктуры. Также в разделе 2 не представлена информация как выполнили определение среднего размера наночастиц (учтенное число частиц для обработки; используемое программное обеспечение; не представлены данные о ширине дисперсии по размеру).
3. В таблице 11 представлены величины ЭХАП для композитных металл-полипиррольных систем. Величина площади активной поверхности для палладий содержащего катализатора в несколько раз превышает таковое значение для серебро содержащего композита. С чем связаны имеющиеся различия?
4. В качестве образцов для исследования были получены биметаллические PdRh и PtRu системы. В таблице 9 представлено соотношением металлов, определенное энергодисперсионным анализом 1:2 и 3:1 соответственно. Чем обоснован выбор именно таких составов в качестве модельных систем?
5. На рисунке 21 представлены ЦВА десорбции CO в 0.1 М HClO₄ на электродах различного состава. Для PtRu электрода начало десорбции для предварительно восстановленной поверхности происходит раньше, чем для предварительно окисленной. Для электрода с нанесенным PtRu/C катализатором характер зависимости изменяется. Для предварительно окисленной формы наблюдается наиболее раннее начало десорбции CO. В чем заключается различие этих образцов, влияющее на различное электрохимическое поведение? Также на рисунке 21г на ЦВА Pt/C

катализатора имеется два пика на начальном участке пика десорбции CO. С чем связано наличие нескольких пиков для этого электрода?

6. В таблице 12 представлены величины ЭХАП, определенные различными методами, для исследуемых образцов, однако отсутствуют данные для материала PdPh/C.

В работе присутствуют незначительное число опечаток.

Несмотря на высказанные замечания, они, несомненно, не влияют на общую высокую и положительную оценку данной работы и носят в основном дискуссионный или рекомендательный характер.

Заключение

Диссертационная работа Клейниковой Софьи Алексеевны «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 разработки электрокатализаторов для водородной энергетики.

Учитывая высокий научный уровень и тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности **1.4.6. Электрохимия:**

п.3. Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Адсорбционные явления. Электрохимия двумерных систем. Квантохимическое и молекулярно-статистическое моделирование;

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 запасания электрической энергии;

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

Официальный оппонент, кандидат химических наук
(02.00.05 – электрохимия),
Ведущий научный сотрудник
кафедры электрохимии химического факультета
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,

Алексеев

Алексеевко Анастасия Анатольевна

27 января 2025 года

Контактная информация:

Адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7

Тел.: +7 863 297 51 51

e-mail: aalekseenko@sfedu.ru



Личную подпись Алексеевко Анастасия Анатольевна

удостоверяю

Ученый секретарь Совета

Южного федерального университета

Мирошниченко О.С.

Подпись Алексеенко А.А. заверяю

Ученый секретарь Совета вуза

Я, Алексеенко Анастасия Анатольевна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Алексеевко

А.А. Алексеенко



Личную подпись Алексеевко А.А.

удостоверяю

Ученый секретарь Совета

Южного федерального университета

Мирошниченко О.С.