

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке,

инновациям и цифровизации
ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»,
доцент физико-математических
наук, доцент



Д.В. Костин
Д.В. Костин

«16» января 2025 года

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Клейниковой Софьи Алексеевны на тему
«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 исследования. Мембранные топливные элементы на основе метанола или этанола являются химическими источниками тока, в которых используются реакции прямого анодного окисления низших спиртов и интермедиатов, образующихся в ходе многостадийного электродного процесса. Основными промежуточными соединениями являются альдегиды, селективное обнаружение которых в различных средах, в свою очередь, является важной задачей экологического мониторинга. При этом широкому практическому внедрению как энергоконверсионных устройств, так и электрохимических сенсоров, функционирующих с использованием спиртов, альдегидов, а также их смешанных растворов, препятствует ряд проблем. Во-первых, крайне нежелательным является перенос восстановителя через ионообменную мембрану (кроссовер), поскольку резко снижает электрохимические и мощностные характеристики топливного элемента. Во-вторых, в ходе электроокисления спиртов и альдегидов в качестве интермедиата зачастую образуется СО, блокирующий активные центры электрокатализатора на аноде. Перспективным подходом для решения этих проблем является разработка и применение электрокатализаторов сложного состава. При этом выбор оптимального электродного материала

для использования в электрохимических источниках тока или сенсорах предполагает установление механизма и основных электрохимических характеристик многостадийного электродного процесса, зачастую включающего различные химические стадии, определяющие вариации состава раствора. Кроме того, для корректной оценки эффективности катализаторов различного состава требуется разработать единый методический подход к определению их электрохимически активной поверхности (ЭХАП). Особо следует отметить, что рН-зависимый состав смешанных водных растворов спиртов и альдегидов, как и весьма широкий спектр промежуточных соединений, образующихся при их анодном окислении, существенно затрудняет возможность селективного определения компонентов анализируемой системы.

Таким образом, актуальной является задача по установлению закономерностей анодного окисления спиртов и альдегидов, в том числе, в их смешанных водных растворах, на металлических катализаторах сложного состава. Диссертационное исследование Клейниковой С.А. направлено на решение этой задачи, поскольку целью работы является, согласно тексту диссертации, «определить закономерности 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».

Исследования, проведенные в рамках диссертационной работы Клейниковой С.А., выполнены в рамках тематической карты ФИЦ ПХФ и МХ РАН (AAAA-A19-119061890019-5, 124013000692-4). Часть работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126).

Общая характеристика работы. Представленная диссертационная работа, изложенная на 156 страницах, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 182 наименований; содержит 74 рисунка, 18 таблиц. Автором выполнен обстоятельный обзор литературных публикаций по теме диссертации, в котором обоснована актуальность темы исследований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны выводы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Клейниковой Софьи Алексеевны представляет собой логично выстроенное, завершенное научное

исследование, посвященное установлению закономерностей анодного окисления спиртов и образующихся в ходе этого процесса промежуточных соединений на электродах, модифицированных металлическими и биметаллическими наночастицами.

Оценка новизны полученных результатов. Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые научные результаты, наиболее значимые из которых следующие.

Установлено, что гем-диолат, образующийся при анодном окислении метанола и этанола на серебре, рутении, родии, палладии, платине и бинарных композициях PdRh, PtRu на этапе предшествующих химических и электрохимических стадий, для всех исследованных металлических или биметаллических систем является общим ток-определяющим интермедиатом.

Найдено, что именно гем-диолат, главным образом, отвечает за формирование электрохимического отклика, пропорциональный рост которого с концентрацией метанола или этанола в спиртовом растворе подтверждает его образование из соответствующего альдегида и накопление на поверхности электрода.

Выявлено, что в смешанных альдегидно-спиртовых щелочных растворах, характеризующихся высоким содержанием и замедленным образованием гем-диолята как основной электроактивной частицы, становится возможным селективное определение альдегидов при анодном окислении на палладии и серебре.

Показано, что наиболее универсальным методом измерения электрохимически активной поверхности металлических и биметаллических электрокатализаторов различного состава является десорбция CO, при этом определяемое значение зависит от степени полноты восстановления поверхности электрода.

Достоверность полученных результатов обусловлена применением комплекса апробированных методов синтеза наночастиц благородных металлов на электродах и композитных материалов на основе благородных металлов и полипиррола; современных физических методов термогравиметрического и рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и спектроскопии ЯМР для характеристики морфологии, физико-химических свойств исследуемых катализаторов, а также состава исследуемых растворов; нестационарных методов циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии для исследования кинетических закономерностей изучаемых процессов. Достоверность проведенных исследований подтверждается соответствием результатов,

полученных в работе, опубликованным в ведущих научных изданиях и корректно принятым допущениям. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электрохимии.

Результаты диссертации изложены в 18 печатных работах. Основные результаты изложены в 3 статьях, опубликованных в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах (категория K1), рекомендуемых ВАК при Минобрнауки РФ для защиты кандидатских диссертаций и индексируемых в базах данных Web of Science, RSCI и Scopus, и неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Практическая значимость диссертации и рекомендации по ее использованию. Предложены новые методические подходы для корректной оценки эффективности сложных катализаторов на основе благородных металлов в процессах анодного окисления низших спиртов и их интермедиатов, которые могут быть использованы для сравнительной характеристики различающихся по составу электродных материалов и обоснованного выбора оптимального состава анодных катализаторов мембранных топливных элементов, работающих на прямом окислении метанола или этанола.

Установленная в диссертации возможность селективного электрохимического обнаружения альдегидов в смешанных водно-спиртовых растворах с использованием Pd- и Ag-содержащих катализаторов может быть положена в основу технологии определения альдегидов и спиртов при совместном присутствии в водных средах.

Полученные в диссертационной работе результаты, выводы и рекомендации полезны для организаций, занимающихся проблемами электрокатализа и метрологии: КубГУ, ЮФУ, ВГУ, ИФХЭ РАН, МГУ, ООО «Компания «ЭЛТА», ООО «Инэнерджи», ЮРГПУ, ФИЦ Казанский научный центр РАН и других.

Общие замечания и вопросы по диссертационной работе:

При чтении диссертации и автореферата возникают следующие замечания и вопросы:

1. Какую роль играют анодно сформированные оксиды в механизме электроокисления спирта на различных металлических системах в кислых и щелочных растворах?

2. Проводилась ли оценка морфологической устойчивости нанокатализаторов, какими физико-химическими или электрохимическими методами? Почему в работе при выявлении влияния различных факторов на активность катализатора приведены данные без учета ЭХАП? Это не позволяет комплексно оценить степень проявления различных факторов в электрохимической активности всех рассмотренных каталитических систем и сделать обобщающее заключение о наличии соответствующей закономерности.

3. Чем обусловлен выбор серебра в качестве электрокатализатора, каковы его преимущества и недостатки по сравнению с другими исследуемыми металлами и бинарными композициями?

4. Стр. 54. «Гладкие электроды типа (А) - (стеклоуглерод, платина, серебро, золото) - полировали до зеркальной поверхности, контролировали отсутствие микрошероховатостей под оптическим микроскопом». Контроль наличия неровностей микронного масштаба с помощью оптического микроскопа представляется малоэффективным, более информативным в данном случае является метод АСМ.

5. Стр. 103. «Обычно о диффузионном характере реакции судят по линейной зависимости тока пика от корня квадратного из скорости развертки». Что подразумевается под «диффузионным характером» реакции? Следует отметить, что зависимость тока максимума вольтамперограммы от корня квадратного из скорости сканирования потенциала будет линейной как для процессов, контролируемых стадией диффузионного массопереноса, так и в случае контроля со стороны стадии переноса заряда (см., например, Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М: Мир, 1974). Поэтому для более глубокого анализа вольтамперограмм следовало провести также сравнение зависимостей потенциала максимума от скорости развертки.

6. Вывод 3 является декларативным; следовало описать конкретные особенности и преимущества упомянутого в нем методического подхода.

7. Диссертация и автореферат не лишены опечаток (например, Рэнделса-Шевчека на стр. 103 и 104). Имеются неудачные выражения и словосочетания, например, в подписи к рисунку 17: «Схема окисления *пиррола* нитратом серебра *до металлического серебра ...*».

Отмеченные недостатки не снижают общей высокой теоретической и практической значимости выполненных Клейниковой С.А. исследований, а вопросы и замечания могут быть использованы при развитии данного направления исследований.

Заключение

В целом диссертация Клейниковой Софьи Алексеевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для электрокатализа и развития научных представлений о закономерностях электроокисления органических соединений. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы. По актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов работа Клейниковой Софьи Алексеевны соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми последующими изменениями) и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пп. 4, 5, 13, 14 а ее автор Клейникова Софья Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (протокол № 1004-1 от 16.01.2025).

Отзыв составил:

Заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «ВГУ»,
доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия),
доцент

 Козадеров Олег Александрович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Сайт организации: <https://www.vsu.ru>

Электронная почта: ok@chem.vsu.ru

Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1

Телефон: +7 (473) 220-85-46

Подпись Козадерова О. А. заверяю
Ученый секретарь
Ученого совета ФГБОУ ВО «ВГУ»



 Лопаева Мария Артуровна