

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.108.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 18 февраля 2025 г. № 1

О присуждении Клейниковой Софье Алексеевне, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электроокисление алифатических спиртов (метанол, этанол) и альдегидов на наночастицах благородных металлов» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите 29 ноября 2024 года (протокол № 13) диссертационным советом 24.1.108.04, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), подведомственного Министерству науки и высшего образования РФ: 142432, Московская область, г.о. Черноголовка, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1 (адрес сайта: <http://www.icp-ras.ru>), состав диссертационного совета утвержден приказом Минобрнауки РФ от 22.06.2023 г. № 1321/нк.

Соискатель Клейникова Софья Алексеевна, 30 марта 1998 года рождения, в 2020 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (ведомственная принадлежность – Правительство РФ), получив квалификацию специалиста по направлению 04.05.01. Фундаментальная и прикладная химия. В 2024 году окончила очную аспирантуру ФИЦ ПХФ и МХ РАН по направлению 04.06.01. Химические науки, специальность 1.4.6. Электрохимия. Соискатель в настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электродных процессов в

жидкостных системах отдела функциональных материалов для химических источников энергии ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Золотухина Екатерина Викторовна, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, заместитель директора по научной работе.

Официальные оппоненты:

1. Смирнова Нина Владимировна, доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия), доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», кафедра «Химические технологии», профессор;

2. Алексеенко Анастасия Анатольевна, кандидат химических наук (02.00.05 – Электрохимия), Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», кафедра электрохимии химического факультета, ведущий научный сотрудник дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ВГУ), г. Воронеж, в своем положительном отзыве, подписанном заведующим кафедрой физической химии доктором химических наук, доцентом Козадеровым Олегом Александровичем, и утвержденном проректором по науке, инновациям и цифровизации, доктором физико-математических наук, доцентом Костиным Дмитрием Владимировичем указала, что: «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.

<...> 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 и 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).

Соискатель имеет 18 опубликованных работ по теме диссертации (общий объем 58 стр.), в том числе 3 статьи в рецензируемых высокорейтинговых научных изданиях (категории К1 и уровня У1 «Белого списка»), рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых в РИНЦ, Web of Science и Scopus. Все научные работы опубликованы в соавторстве и процитированы в тексте диссертации, недостоверные сведения об опубликованных работах отсутствуют. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1) Kleinikova S.A., Gor'kov K. V., Gerasimova E. V., Dremova N.N., Zolotukhina E. V. Selective electrooxidation of acetaldehyde in aqueous ethanol alkaline solutions on silver-containing electrodes // *Electrochimica Acta*. 2021. Vol. 377. P. 138076.

2) Kleinikova S.A., Levchenko M.G., Yalmaev A.B., Talagaeva N. V., Dremova N.N., Gerasimova E. V., Zolotukhina E. V. Some features of alcohols electrooxidation process on Pd, Rh and PdRh catalysts // *Electrochimica Acta*. 2022. Vol. 409. № October 2021. P. 139998.

3) Gerasimova E. V., Kleinikova S.A., Talagaeva N. V., Gor'kov K. V., Levchenko M.G., Zolotukhina E. V. New insight on the study of electrocatalytic oxidation of methanol on some Pt group metals: Important methodological aspects // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. Vol. 48. № 88. P. 34396-34409.

В вышеперечисленных работах представлены основные закономерности, установленные в работе для механизма электроокисления спиртов и альдегидов на целом ряде благородных металлов. Продемонстрирована возможность селективного электроокисления альдегидов в спиртовых растворах на серебросодержащих катализаторах.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, все положительные. В отзыве н.с. ИОФХ им. А.Е. Арбузова к.х.н. Хризанфоровой В.В. замечаний нет. В отзыве с.н.с. ИХТТМ СО РАН к.х.н. Овчинниковой С.Н. содержится 1 замечание технического характера. В 3-х отзывах содержатся критические замечания. В отзыве заведующей кафедрой физической химии КубГУ д.х.н. Фалиной И.В. указано: «Не во всех случаях автором обоснован выбор материалов, для которых представлены ЦВА на различных рисунках <...>. Кроме того, для электродных наноразмерных материалов стоило указать их физико-химические характеристики, т.к. часть из них получена автором самостоятельно, а часть представляет собой коммерчески доступные материалы». Остальные замечания технического характера. В отзыве г.н.с. Института химии растворов им. Г.А. Крестова д.х.н. Парфенюка В.И. содержится замечание: «<...> в материалах автореферата не удалось найти какой-либо информации о скорости диссоциации и гидратации. Да и те реакции, которые приведены на стр. 14, требуют доказательств и пояснений. В частности, по уравнению 1. Метанол в водных растворах не диссоциирует». В отзыве с.н.с. ИОФХ им. А.Е. Арбузова д.х.н. Янилкина В.В. содержатся замечания дискуссионного характера: «<...> 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) <...> 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 <...>».

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания соискатель Клейникова С.А. дала полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их общепризнанным авторитетом в области электрохимии: д.х.н. Смирнова Нина Владимировна является автором более 120 работ, признанным специалистом в области электрохимической кинетики, в том числе электроокисления органических веществ на наноструктурированных электродах сложного состава; к.х.н. Алексеенко Анастасия Анатольевна является автором более 60 работ, высококвалифицированным специалистом в области электрокатализа на платиносодержащих катализаторах сложного состава. Выбор ВГУ в качестве ведущей организации обусловлен тем, что в этой организации сформирована известная электрохимическая школа, занимающаяся процессами в сложных по составу электродах, в том числе, биметаллических, электрокаталитическими процессами, что является основным предметом исследований в работе Клейниковой С.А.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

выявлена определяющая роль стадии образования и окисления гем-диолята в процессе электроокисления метанола, этанола и соответствующих альдегидов на катализаторах ряда металлов платиновой группы, что позволило установить причины селективного электроокисления альдегидов в спирте на некоторых исследованных электродах;

установлены особенности электрохимического поведения платины, родия, рутения и палладия, а также некоторых их бинарных сочетаний в реакциях окисления метанола, этанола, формальдегида и ацетальдегида,

свидетельствующие о необходимости модификации общепринятых методик аттестации электрохимической активности электрокатализаторов этих реакций.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

уточнен механизм реакции электроокисления метанола и этанола на ряде катализаторов платиновой группы с учетом влияния химических стадий и установлена природа ток-определяющей частицы;

показана роль различных факторов и условий проведения эксперимента в изменении активности электрокатализаторов окисления спиртов;

предложены подходы для характеристики электрохимической активности катализаторов платиновой группы сложного состава, обладающие универсальностью.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

на основании найденных в работе закономерностей электроокисления метанола, этанола и соответствующих интермедиатов их окисления найдены условия и подобраны электроды, позволяющие селективно определять ацетальдегид в водно-этанольных растворах;

предложены методические подходы к аттестации электрохимической активности катализаторов сложного состава для спиртовых топливных элементов прямого действия.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Методологической основой работы послужили известные теоретические представления о механизмах и кинетике электроокисления спиртов на благородных металлах и подходы, используемые в классической электрохимии для изучения электрохимической активности электродов и закономерностей кинетики электродных процессов. В работе использованы известные и неоднократно апробированные методы синтеза наночастиц благородных металлов на электродах и композитных материалов на основе благородных металлов и полипиррола. Морфологию и физико-химические свойства исследуемых катализаторов, состав исследуемых растворов характеризовали с

использованием традиционных физических методов анализа.

Все экспериментальные данные в работе получены с использованием современного сертифицированного оборудования. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физических, электрохимических и химических методов исследования, а также непротиворечивостью полученных в работе результатов с данными, известными из литературы.

Личный вклад соискателя состоит в выборе методов исследования, выполнении экспериментальных работ, обработке полученных данных и формулировке основных выводов. Постановка задач, а также интерпретация результатов и их опубликование в научных журналах выполнены автором совместно с научным руководителем.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры, микрофотографии, данные рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, запись кривых термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии получены сотрудниками профильных лабораторий и аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Интерпретация результатов этих анализов выполнена лично соискателем.

В ходе защиты диссертации были высказано следующее критическое замечание: в диссертационной работе недостаточно полно изучено влияние составов исследуемых биметаллических катализаторов на их активность в реакции электроокисления спиртов и альдегидов.

Соискатель Клейникова С.А. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы, согласилась с высказанным замечанием и привела собственную аргументацию: влияние состава и способа синтеза биметаллических катализаторов было умышленно проигнорировано в работе, чтобы показать общность поведения, а следовательно, и механизма электроокисления спиртов на разных по природе металлах платиновой группы, и ключевые внешние факторы, влияющие на концентрацию электроактивной частицы.

На заседании 18 февраля 2025 года диссертационный совет принял решение:

за решение научной задачи по уточнению механизма электроокисления метанола, этанола и соответствующих альдегидов на катализаторах платиновой группы, имеющей значение для развития электрокатализа и электрохимии наноструктурированных катализаторов сложного состава присудить Клейниковой С.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, участвовавших в заседании, из 13 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за присуждение ученой степени – 12, против присуждения ученой степени – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета  
д.ф.-м.н.



Кривенко Александр Георгиевич

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.х.н.

Шмыглева Любовь Вячеславовна

18.02.2025 г.