

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. заместителя директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
проблем химической физики
и медицинской химии
Российской академии наук
к.х.н. Казакова А.В.



25 сентября 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)
(142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, г. Черноголовка, проспект Академика
Семенова, д. 1, адрес сайта: <https://www.icp-ras.ru/>)

Диссертация «Электроокисление алифатических спиртов (метанол, этанол) и альдегидов на наночастицах благородных металлов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия выполнена в лаборатории электродных процессов в жидкостных системах отдела функциональных материалов для химических источников энергии ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

В период подготовки диссертации соискатель, Клейникова Софья Алексеевна, работала в ФИЦ ПХФ и МХ РАН, в отделе функциональных материалов для химических источников энергии, лаборатории электродных процессов в жидкостных системах в должности инженера, затем младшего научного сотрудника. В настоящее время работает там же в должности младшего научного сотрудника.

Соискатель Клейникова С.А. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в 2020 г. по специальности «Фундаментальная и прикладная химия».

В 2024 г. соискатель окончила очную аспирантуру ФИЦ ПХФ и МХ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, специальность 1.4.6. Электрохимия

(период обучения с 2022 по 2024 гг.). Соискателем сдан кандидатский экзамен по специальности 1.4.6. Электрохимия. Справка об обучении с результатами сдачи кандидатских экзаменов выдана в 2024 г. ФИЦ ПХФ и МХ РАН в качестве подтверждающего документа.

Научный руководитель:

Золотухина Екатерина Викторовна, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, и.о. заместителя директора по научной работе.

По итогам обсуждения диссертации «Электроокисление алифатических спиртов (метанол, этанол) и альдегидов на наночастицах благородных металлов» на заседании секции № 6 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН принято следующее заключение:

Работа Клейниковой С.А. посвящена изучению электроокисления алифатических спиртов (метанол, этанол) и альдегидов на наночастицах благородных металлов, что представляет теоретический и практический интерес для разработки катализаторов для топливных элементов с прямым преобразованием спирта и активных слоев амперометрических сенсоров альдегидов.

Актуальность темы

Процесс электроокисления спиртов на наноструктурированных катализаторах, состоящих из наночастиц металлов (преимущественно Pt и Pt-содержащие системы) на различных носителях (углерод, оксиды), находит свое применение в спиртовых топливных элементах. Однако существует ряд проблем, препятствующих широкой коммерциализации этих устройств, в частности, кроссовер, т.е. диффузия топлива через мембрану, приводит к ухудшению вольтамперных характеристик топливного элемента (уменьшение напряжения разомкнутой цепи, уменьшение плотности тока), а образующийся в результате окисления спирта СО способствует отравлению катализатора. Одним из путей решения этих проблем, предлагаемых в литературе, является использование катализаторов сложного состава. Для подбора оптимального состава катализатора необходимо учитывать механизм этой реакции, который является многостадийным, рН-зависимым и до сих пор окончательно не установлен даже на индивидуальных металлах. Подходы к характеристике электрохимических свойств катализаторов сложного состава в реакции электроокисления спиртов заметно варьируют в разных работах, что не позволяет провести сравнение и обоснованно выбрать природу добавок, оптимальный состав и способ синтеза используемого катализатора. Кроме того, как правило, не учитываются свойства дополнительных компонентов и используются те

же методические подходы для характеристики сложных по составу катализаторов, что и для чистых платиновых катализаторов. В результате эффективность работы катализатора может оцениваться некорректно.

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. Для этой цели в литературе предлагаются биосенсоры на основе ферментов, но и в этих устройствах стоит задача по сопряжению биохимической и электродной реакций и подбору электрокатализатора.

В соответствии с этой целью работы стало определение закономерностей электрокаталитического окисления этанола, метанола и некоторых интермедиатов, образующихся при их окислении на электродах, модифицированных наночастицами Pd, Ag, Pt, Rh, Ru и соосаженными частицами PdRh, PtRu.

Новизна и практическая значимость результатов работы

Установлено, что электроактивной частицей, определяющей основной токовый отклик катализаторов на основе благородных металлов в растворах спиртов (метанол, этанол), является гем-диолат, образующийся в ходе предшествующих химических и электрохимических стадий из спирта или соответствующего альдегида.

Доказано, что в смешанном растворе спирта и соответствующего альдегида (формальдегид, ацетальдегид) основной токовый отклик на ЦВА увеличивается пропорционально концентрации добавляемого альдегида, то есть именно он является основным источником электроактивного компонента – гем-диолята, даже в условиях избытка спирта.

Показано, что использование условий и режимов поляризации, подходящих для платины, для характеристики электрохимической активности биметаллических катализаторов на ее основе (PtRu, PtRu/C), приводит к недостоверным результатам. Предложены методические подходы, учитывающие свойства второго компонента катализатора, для сравнительной характеристики разных по составу каталитических материалов.

Показана возможность селективного определения альдегидов в присутствии спиртов на палладий- и серебросодержащих катализаторах.

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.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

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

Результаты работы подвергались многократной независимой экспертизе и опубликованы в ведущих рецензируемых изданиях, индексируемых в Scopus, Web of Science, RSCI, относящихся к журналам категории K1 в классификации ВАК Минобрнауки РФ; основные результаты диссертации неоднократно обсуждались на российских и международных конференциях: Всероссийское совещание с международным участием «Электрохимия органических соединений (ЭХОС)» (2018, 2022, г. Новочеркасск); XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2019, г. Москва); International Conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» (2019, г. Сочи); International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM) (2019, г. Боровец, Болгария); Всероссийская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (2019, г. Санкт-Петербург); 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (ISSIS) (2021, г. Краков, Польша); IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (2021, г. Казань); 64-ая Всероссийская научная конференция МФТИ (2021, г. Москва); VI International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (2022, г. Сан-Франциско); Научно-практическая конференция «Водородная маёвка» (2022, 2023, 2024, п. Мезмай); 16th International Meeting «Fundamental Problems of Solid State Ionics» (2022, Черногловка), 17th International Meeting «Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics» (2024, Черногловка).

Плановый характер работы

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках тематической карты ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номера госрегистрации АААА-А19-119061890019-5, 124013000692-4). Часть работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126).

Полнота опубликования результатов и ценность научных работ соискателя ученой степени

Всего по материалам диссертации соискателем совместно с соавторами опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки РФ для защиты диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, и 15 тезисов докладов на конференциях разного уровня.

Статьи по результатам работы:

1. **Kleinikova, S.A.** Selective electrooxidation of acetaldehyde in aqueous ethanol alkaline solutions on silver-containing electrodes / S.A. Kleinikova, K.V. Gor'kov, E.V. Gerasimova, N.N. Dremova, E.V. Zolotukhina. – DOI 10.1016/j.electacta.2021.138076 // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 377. – 138076.
2. **Kleinikova, S.A.** Some features of alcohols electrooxidation process on Pd, Rh and PdRh catalysts / S.A. Kleinikova, M.G. Levchenko, A.B. Yalmaev, N.V. Talagaeva, N.N. Dremova, E.V. Gerasimova, E.V. Zolotukhina. – DOI 10.1016/j.electacta.2022.139998 // *Electrochimica Acta*. – 2022. – V. 409. – 139998.
3. **Kleinikova, S.A.** New insight on the study of electrocatalytic oxidation of methanol on some Pt-group metals: important methodological aspects / E.V. Gerasimova, S.A. Kleinikova, N.V. Talagaeva, K.V. Gor'kov, M.G. Levchenko, E.V. Zolotukhina. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2023.05.233 // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48, № 88. – 34396-34409.

Все статьи, выполненные в соавторстве, процитированы в диссертации в соответствии с п. 14 критериев Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.04.2013 г. (в текущей редакции). Результаты, описанные в диссертации, являются оригинальными, заимствованные материалы без ссылки на источник заимствования отсутствуют.

В опубликованных материалах довольно полно изложены основные результаты работы. В работах [2], [3] рассматривается влияние природы аниона, pH, режима поляризации на электроокисление метанола, формальдегида и муравьиной кислоты на различных наночастицах металлов (разделы 3.3, 3.4, 3.10), влияние концентрации спирта и добавок альдегидов на токовые отклики (разделы 3.5, 3.8). Работа [3] содержит описание методологии определения ЭХАП катализаторов сложного состава, приведенное в третьей главе диссертации (раздел 3.2), и объяснение влияния химических стадий на токовые отклики (раздел 3.6). В работе [1] показаны результаты селективного определения ацетальдегида в спиртовых растворах на серебросодержащих электродах, данные результаты включены в четвертую главу диссертации (раздел 4.1).

Ценность научных работ соискателя для электрохимии обусловлена уточнением методики аттестации каталитических систем сложного состава; выявлением факторов,

влияющих на процесс электроокисления спиртов и альдегидов; обнаружением возможности селективного определения альдегидов в спиртовых растворах.

Личный вклад автора

Постановка задач, а также интерпретация результатов и их опубликование в научных журналах выполнены автором совместно с научным руководителем. Выбор методов исследования и все экспериментальные работы, обработка полученных данных, формулировка основных выводов сделаны лично соискателем. ^1H -ЯМР спектры, микрофотографии, данные рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии получены в аналитическом центре коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Запись кривых ТГА и ДСК выполнена инженером ОФМХИЭ Блиновой Л.А. Интерпретация результатов этих анализов выполнена лично соискателем.

Публикации по материалам, изложенным в диссертации, выполнены в соавторстве. В работах [1-3] соискателем выполнены электрохимические измерения, обработка и интерпретация результатов, написание первичных версий, редактирование переработанных версий.

Соответствие диссертации научным специальностям, отрасли науки

Диссертация Клейниковой С.А. на тему: «Электроокисление алифатических спиртов (метанол, этанол) и альдегидов на наночастицах благородных металлов» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решена задача по установлению закономерностей электроокисления спиртов и альдегидов на наночастицах металлов и подбору электродной системы для селективного определения альдегидов в спиртовых растворах.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия, химические науки, в 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. Трёхмерные проточные электроды), п. 5 (Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электрохимических процессов с участием неорганических, металлоорганических и органических веществ; синтетические приложения. Транспортные явления в жидких и твердых средах; диффузионный, миграционный и конвективный перенос; вынужденная и естественная конвекции; стационарные и переменноточковые процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и микро/наноэлектроды. Развитие

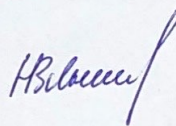
аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов).

Решение о рекомендации работы к защите

Диссертация Клейниковой Софьи Алексеевны «Электроокисление алифатических спиртов (метанол, этанол) и альдегидов на наночастицах благородных металлов» соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.04.2013 г., с учетом всех последующих изменений, применительно к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

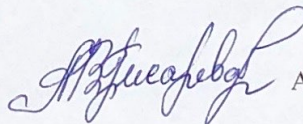
Заключение принято на заседании секции № 6 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН (протокол № 11 от 16 сентября 2024 г.). Присутствовало на заседании 14 членов совета из 21. Результаты голосования: «за» – 14, «против» – нет, «воздержались» – нет.

Председатель секции № 6
Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
кандидат химических наук



Н.В. Лысков

Секретарь секции № 6
Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
кандидат химических наук



А.В. Писарева