

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули на тему: «Структура электролитических никелевых пен и ее влияние на кинетику выделения водорода при электролизе раствора щелочи» по специальности 2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Актуальность темы

В настоящее время актуальными являются вопросы посвященные водородной энергетике. Водород представляет интерес как перспективный энергоноситель благодаря высокой удельной теплоте сгорания и его экологичности. Одним из методов получения водорода является водно-щелочной электролиз, который обеспечивает получение «зеленого» водорода. Однако, несмотря на ряд достоинств водно-щелочного электролиза (простота используемого оборудования, отсутствие жестких условий получения) имеется главный недостаток – высокая стоимость водорода, полученного данным методом, что связано с высоким энергопотреблением. В связи с этим поиск путей снижения напряжения на электролизере (и соответственно снижения расхода электроэнергии) является актуальным в настоящее время. Основным направлением снижения напряжения на электролизере является разработка электродных материалов, позволяющих снизить перенапряжение выделения водорода. Тематика диссертационной работы Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули является актуальной, так как в ней исследован процесс получения пористых никелевых осадков (пен) с высокоразвитой поверхностью и изучено влияние структуры пен на их электрокаталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода в растворе щелочи.

Обоснованность выбора методов исследования и достоверность полученных данных.

Исследования структуры и морфологии осадков, а также их электрохимических свойств проведены с применением современных электрохимических (хронопотенциометрия, линейная вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия,

электрохимическая импедансная спектроскопия) и физических методов (рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, оптическая микроскопия, гравиметрические и волюметрические измерения, ионное травление). Все используемые методы исследования представляют собой современные и надежные способы изучения структуры и морфологии осадков, а также их электрохимических свойств, что в совокупности с проведенной математико-статистической обработкой экспериментальных данных обеспечивает достоверность результатов, представленных в работе.

Научная новизна результатов

В диссертационной работе представлены результаты комплексных исследований процесса формирования пористых никелевых пен в зависимости от времени и условий осаждения, установлена взаимосвязь структуры пористых осадков никеля и их электрокаталитических свойств по отношению к реакции выделения водорода в растворе гидроксида натрия. Тщательный анализ полученных закономерностей и их интерпретация на основе современных научных представлений позволили автору получить новые в научном плане результаты.

Автором впервые проведена количественная оценка площади поверхности, на которой происходит выделение газообразного водорода при одновременном восстановлении ионов никеля. Данный параметр, как показано в работе, является важной характеристикой с точки зрения формирования матрицы из пузырьков водорода, которая является главным условием получения высокопористой структуры никелевых пен.

Изучены особенности структуры электролитических пен, а также механизм образования макро- и микропор. Показано, что количественная оценка структуры электролитических пен должна проводиться с учетом макро- и микропористости.

В работе получены данные об изменении количества и размеров макропор по толщине осадков, полученных в различных условиях электролиза. На основе полученной информации было предложено использовать функцию логнормального распределения для количественного описания изменения доли макропор по толщине осадка. Результаты статистической обработки данных доказывают применимость функции логнормального распределения для описания свойств никелевых пен, полученных в различных условиях осаждения.

Предложен способ расчета на основе модельных представлений общей пористости, макро- и микропористости в зависимости от толщины пен. В связи с особенностями структуры пен экспериментальное определение макро- и микропористости

электролитических пен представляет собой крайне трудную задачу, поэтому предложенные модельные представления вызывают несомненный интерес.

Установлено, что электрокаталитическая активность никелевых пен по отношению к реакции выделения водорода в растворе щелочи зависит от структуры пор, а при увеличении толщины осадков меняется по кривой с максимумом. Показано, что снижение электрокаталитических свойств у осадков большой толщины связано с экранированием внутренней поверхности пузырьками газа.

Обоснованность и достоверность положений и выводов

Разработанные в диссертации Трофимовой Т.С. модельные представления о формировании пористого дендритного осадка находятся в соответствии с основными положениями о процессах электрокристаллизации металлов и являются научно обоснованными. Использование модельных представлений для расчета пористости никелевых пен позволило получить новые данные о влиянии условий электролиза на структуру пен.

Научные положения, выводы и заключения, сформулированные на основе результатов диссертационной работы, обоснованы и не противоречат результатам других авторов и развивают представления о закономерностях как формирования пористых электролитических пен, так и влияния структуры пен на их каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода в растворе щелочи.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

Представленные в диссертационной работе результаты, несомненно, имеют значимость для науки и практики. Полученные автором количественные закономерности, которые описывают процесс формирования системы макропор, позволят прогнозировать структурные и электрокаталитические свойства металлических пен в зависимости от условий их синтеза. Автором установлено, что высокой электрокаталитической активностью обладают никелевые пены, полученные при плотности тока $1,2 \text{ A/cm}^2$: деполяризация выделения водорода на них по сравнению с гладким никелем составила 374 мВ при толщине осадка 136 мкм. Показаны возможные пути снижения перенапряжения водорода на никелевых пенах за счет изменения их структуры в результате осаждения в условиях импульсного электролиза, а также нанесения слоя катализатора NiFeP.

Результаты и выводы, полученные в диссертации Трофимовой Т.С., могут найти применение в научно-исследовательских организациях, в вузах химического и химико-

технологического профиля при проведении исследований структуры пористых материалов, а также при изучении процессов выделения водорода из водных растворов (Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Московский энергетический институт, Уральский федеральный университет).

Содержание диссертации, ее завершенность

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы (154 литературных источника) и трех приложений, содержит 66 рисунков и 23 таблицы. Объем работы составляет 171 страницу машинописного текста.

Во введении обоснована актуальность тематики работы, сформулированы цели и задачи, научная новизна полученных результатов, их значимость для практики. В первой главе представлен подробный анализ литературных источников, в которых описаны процессы синтеза пористых осадков металлов и исследования кинетических закономерностей выделения водорода. Методики экспериментальных исследований описаны во второй главе. Результаты проведенных исследований представлены в 3 и 4 главах, каждая из которых представляет собой самостоятельное законченное исследование, и в то же время они логически связаны. Третья глава посвящена изучению закономерностей формирования пористой структуры никелевых осадков в различных условиях электроосаждения, а также количественному описанию изменения пористости с помощью модельных представлений. Результаты оценки влияния структурных характеристик на электрокаталитические свойства пен по отношению к реакции выделения водорода при электролизе раствора щелочи представлены в 4 главе. Каждая из 4 глав диссертации заканчивается выводами, наиболее существенные результаты и выводы представлены в конце работы.

Диссертационная работа выполнена в едином стиле, оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11-2011. Материал изложен логически и последовательно и представляет собой завершенное исследование формирования структуры электролитических никелевых пен в различных условиях электролиза и кинетики выделения водорода на полученных осадках. Поставленная цель – установление закономерностей формирования пористой структуры электролитических никелевых осадков и оценка влияния структурных характеристик на электрокаталитическую активность никелевых пен по отношению к реакции выделения водорода в растворе щелочи – достигнута, что подтверждается полученными результатами. Материалы

диссертационной работы представлены в 19 печатных работах, включающих 6 статей из перечня ВАК, Scopus и Web of Science и 13 тезисов докладов российских и международных конференций. Диссертация по содержанию и качеству соответствует опубликованным в печати работам. По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основные результаты работы апробированы на научных Международных и Российских конференциях, которые проходили в Екатеринбурге, Минске, Энгельсе, Нальчике, Воронеже и Санкт-Петербурге.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация по своему содержанию, объему и полученным результатам соответствует паспорту научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, а именно п. 1 «Теоретические основы электрохимических и химических процессов электроосаждения, электролиза» (электроосаждение никелевых пен, получение водорода электролизом), п.3 «Электрохимические методы нанесения покрытий» (влияние условий и режима осаждения пористых покрытий на их структуру); п.5 «Структура, защитные, механические и другие свойства защитных покрытий» (исследование структуры пористых осадков никеля)..

Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата.

Диссертация написана грамотным научным языком, однако имеется небольшое количество стилистических и пунктуационных ошибок. В целом диссертация отличается хорошим оформлением, данные, представленные в виде графиков и таблиц, удобны для восприятия. По каждой главе работы сделаны основательные выводы, которые позволяют проследить логику всего проведенного исследования. Несмотря на хорошее впечатление, имеется ряд замечаний:

1. Данные приведенные в разделе 3.2 не позволяют сделать однозначные выводы о природе влияния (материала и/или морфологии) подложки на структуру получаемых осадков.

2. В таблицах 4, 6 и 12 разрядность сравниваемых расчетных и экспериментальных величин различаются.

3. В разделе 4.5 был проведен синтез катализатора NiFeP, однако данных подтверждающих получение соединений заявленного состава не представлено, за исключением карты распределения элементов.

