

## УТВЕРЖДАЮ:

И.о. проректора по научной работе  
и инновациям федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Казанский  
национальный исследовательский  
технологический университет»,

Р.Р. Сафин

2023 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на диссертационную работу Трофимовой Тина-Тини Саулис Асулина тему «Структура электролитических никелевых пен и ее влияние на кинетику выделения водорода при электролизе раствора щелочи» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

### Общая характеристика работы

Диссертационная работа Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Диссертация изложена на 171 странице текста, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитированной литературы, включающего 154 наименования, 3 приложения, содержит 66 рисунков, 23 таблицы.

Во введении обоснована актуальность изучения закономерностей формирования структуры электролитических пористых осадков (никелевых пен) для повышения их каталитической активности по отношению к процессу получения водорода электролизом водных растворов, сформулированы цель и задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели. Отмечены результаты работы, указывающие на её научную новизну и практическую значимость.

В первой главе представлен подробный анализ литературных источников, в которых рассматриваются вопросы электроосаждения металлических пен, обладающих высокоразвитой поверхностью, методом динамической матрицы пузырьков водорода, а также влияние на этот процесс условий электролиза. Во второй главе описаны методика электроосаждения никелевых пен, оптические и физические методы исследования пористой структуры осадков,

электрохимические методы, использованные в работе для изучения кинетики выделения водорода на пенах в растворе щелочи.

Диссертационная работа состоит из двух самостоятельных и логически связанных между собой частей. Результаты изучения закономерностей формирования пористой структуры никелевых осадков и описание этого процесса с помощью модельных представлений, а также оценка влияния на этот процесс условий и режима осаждения даны в третьей главе диссертации. Четвертая глава содержит результаты исследования кинетики процесса выделения водорода в растворе щелочи и оценку влияния условий синтеза и структуры пен никеля на их электрокаталитические свойства. Каждая глава заканчивается выводами. В конце диссертации имеется заключение по работе в целом.

По объёму, структуре, содержанию, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации к диссертациям, представляемым на соискание учёной степени кандидата химических наук.

#### **Актуальность темы диссертации**

Использование водорода в качестве топлива позволяет значительно сократить вредные выбросы в атмосферу, поэтому вопросам развития водородной энергетики сейчас уделяется большое внимание. Одним из способов получения водорода является электролиз щелочных растворов, интерес к которому в последнее время возрос в связи с возможностью получения чистого водорода и относительной простотой технологического оформления, не требующего сверхвысоких температур. Направлением совершенствования технологии щелочного электролиза является снижения удельного расхода электроэнергии путем уменьшения перенапряжения электродных процессов. В качестве электродных материалов, обладающих электрокаталитическими свойствами по отношению к реакции выделения водорода, используют никелевые электроды с развитой поверхностью (металлические пены). Для их синтеза используют электрохимические методы, при этом основное внимание уделяют исследованию морфологических особенностей осадков и определению перенапряжения выделения водорода в растворах. Однако данные, позволяющие прогнозировать изменение структурных характеристик пористых осадков в процессе электроосаждения и их каталитической активности относительно реакции выделения водорода в литературе практически отсутствуют. В связи с этим поставленная в работе Трофимовой Т.С. цель – изучение закономерностей формирования пористой структуры электролитических никелевых пен в зависимости от условий электролиза, а также оценка влияния структурных характеристик на электрокаталитические свойства пен – является, несомненно, актуальной.

## **Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Процесс электроосаждения пористых осадков никеля в условиях задания высоких токов определяется стабильностью динамической матрицы, состоящей из пузырьков водорода. В представленной работе впервые предложен способ определения и рассчитана площадь поверхности, на которой происходит выделение водорода при параллельном протекании реакции разряда ионов никеля. Показано, что водород выделяется не только на поверхности фронта роста осадка, но и в глубине пор, что способствует сохранению матрицы.

Впервые установлена закономерность, характеризующая изменение доли крупных пор на поверхности осадка от его толщины, которая может быть описана с помощью функции логнормального распределения. Убедительно показано, что пористая структура электролитических никелевых пен образована макропорами, представляющими собой каналы эвакуации водорода, и микропорами, обусловленными дендритной морфологией частиц, образующих осадок никеля. Несомненный интерес представляет разработанная автором модель формирования пористых осадков, позволившая рассчитать общую пористость и микропористость осадков разной толщины, что трудно выполнить экспериментально в силу сложной системы пор, отличающихся по размерам и форме. Проведенные расчеты показали, что по мере увеличения толщины осадков микропористость уменьшается.

Представляет интерес предложенный автором комплексный подход к оценке электрокаталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции выделения водорода, предполагающий расчет величины деполяризации (уменьшение перенапряжения водорода по сравнению с гладким электродом), доли снижения перенапряжения от перенапряжения на гладком электроде, а также определение величины электрохимически активной поверхности пен. Кроме того, автором выявлена возможность повышения деполяризации процесса выделения водорода до 440 мВ путем нанесения катализатора NiFe-P на поверхность электрохимически осажденных никелевых пен. Полученные результаты позволили установить, что с ростом толщины никелевых пен усиливается процесс экранирования их внутренней поверхности пузырьками выделяющегося водорода, что делает нецелесообразным использование в качестве катодов пен большой толщины.

### **Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов.**

Трофимовой Т.С. получены результаты, представляющие значимость для науки в области синтеза пористых никелевых осадков (пен) электроосаждением из хлоридных растворов в условиях высоких токови влияния на этот процесс параметров электролиза, а также оценки влияния толщины и структурных параметров пен на электрокаталитические свойства пен.

К практически важным результатам работы следует отнести выбор условий получения никелевых пен, характеризующихся однородной структурой и высокими электрокаталитическими свойствами: никелевая подложка, габаритная плотность тока 1,2 А/см<sup>2</sup>, толщина пористого осадка не более 137 мкм; а также возможность повышения эффективности пен путем электроосаждения на их поверхность сплава NiFe-P. Для повышения электрокаталитических свойств пен, осаждение которых проводили при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup>, необходимо использовать импульсный режим задания тока.

### **Рекомендации по расширенному использованию материалов диссертации**

Результаты диссертационной работы представляют интерес специалистов в области получения водорода электролизом и химических источников тока (ООО «АГС» (Адсорбционные газовые системы), НПО «Центротех», ООО «Химэнерго», АО «Уралхиммаш», ГК «КАЗ» (Курский аккумуляторный завод) и др.), а также преподавателей и сотрудников высших учебных заведений, осуществляющих научные исследования и подготовку специалистов в области электролиза воды, химических источников тока и нанесения покрытий (Казанский государственный национальный исследовательский университет (г. Казань); Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва), Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова (г. Новочеркасск), Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.).

### **Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений**

Надёжность полученных автором и представленных в диссертации данных основывается на применении комплекса современных электрохимических (хронопотенциметрия, линейная вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия) и физических (рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, оптическая микроскопия, гравиметрические и волюметрические измерения, ионное травление) методов с использованием современного оборудования. Анализ данных проводился с применением методов математической статистики.

Результаты работы были представлены и обсуждены на Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной памяти профессора Данилова Н. И. (1945–2015) (Екатеринбург, 2019), Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2019), IV и V Международной научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Энгельс, 2020, 2023), XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых

электролитов» (Нальчик, 2020), Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, 2021, 2022, 2023), IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я. А. Угая (Воронеж, 2021), XXVI Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Екатеринбург, 2022), Первом и Втором Всероссийском семинаре «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Нальчик, 2022, 2023), VI Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2023).

Положения, выносимые на защиту, вполне обоснованы, а цель исследования, поставленная автором, достигнута. Диссертационная работа включает достаточное количество исходных данных, содержит необходимые пояснения, рисунки и таблицы. Материал изложен последовательно, четко структурирован и аккуратно оформлен. Заключение и выводы, сделанные автором по материалам диссертации, полностью основываются на результатах теоретических и экспериментальных исследований.

Несмотря на общее хорошее впечатление, которое производит работа Трофимовой Тины Тини Саулис Асули, по содержанию диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Представляет интерес использование безразмерного критерия  $K$  для оценки электрокаталитических свойств никелевых пен. Однако в тексте работы отсутствуют данные о величине этого показателя для пен с катализатором NiFe-P. На какую долю удалось снизить перенапряжение водорода благодаря использованию электролитических пен и катализатора?
2. Насколько катализатор FeNi-P устойчив при эксплуатации в условиях выделения водорода?
3. Проводили ли оценку адгезионных свойств получаемых пористых осадков?
4. Какие проблемы могут возникнуть при получении пористых покрытий на электродах с большой поверхностью?
5. На рисунке 53 диссертации представлены кривые изменения потенциала в течение 10 часов получения водорода электролизом. Чем можно объяснить различный ход кривых на разных электродах?
6. В работе отсутствуют данные испытаний электродов на механическую прочность.
7. Не приведены характеристики шероховатости и поверхности гладкого никелевого электрода, хотя по ходу работы проводится сравнение с ним металлических пен.
8. Было бы целесообразно провести сравнительный анализ предлагаемых автором металлических пен с другими типами пеноникеля.
9. Параметры уравнения Тафеля на гладком никелевом электроде:  $a = 0,703$  и  $b = 0,201$ . Если на нем имеются оксиды (с.113), то вполне вероятен процесс их восстановления в течение длительного электролиза.

## Заключение

Отмеченные недостатки не затрагивают существа теоретических и практических результатов работы и не снижают её ценности как серьезного научного исследования. Диссертационная работа Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули по теоретическому и экспериментальному уровню, научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям. Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на различных международных конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным в работе целям и задачам. Автореферат отражает основное содержание и выводы диссертации. Диссертационная работа Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули на тему «Структура электролитических никелевых пен и ее влияние на кинетику выделения водорода при электролизе раствора щелочи» соответствует паспорту специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (п.1. Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии; п.3. Электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхности материалов и нанесения покрытий. Гальванопластика и гальваностегия; п.4. Технология электрохимического синтеза органических и неорганических веществ, электролиза, электрорафинирования и электроэкстракции).

Таким образом, диссертационная работа Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули на тему: «Структура электролитических никелевых пен и ее влияние на кинетику выделения водорода при электролизе раствора щелочи» является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные решения проблемы направленного синтеза электролитических пен никеля и регулирования их структурных и электрокаталитических свойств путем изменения условий и режима электролиза, имеющие важное значение для химической технологии, а именно для технологии электрохимических процессов и отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертационной работы Трофимова Тина-Тини Саулис Асули заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Отзыв на диссертацию Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули «Структура электролитических никелевых пен и ее влияние на кинетику выделения водорода при электролизе раствора щелочи» рассмотрен и одобрен на заседании кафедры «Технология

электрохимических производств» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (протокол № 69-11/23 от 02 ноября 2023 г.).

Заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», д.х.н., профессор (02.00.05. Электрохимия)

А.Ф. Дресвянников

Дресвянников Александр Федорович

Профессор кафедры «Технология электрохимических производств» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», д.х.н., доцент (02.00.05. Электрохимия)

Я.В. Ившин

Ившин Яков Васильевич

«15» ноября 2023 г.

Подписи Дресвянникова А.Ф., Ившина Я.В. удостоверяю.

Ученый секретарь Ученого совета ФГБОУ ВО «КНИТУ»

И.А. Загидуллина

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Почтовый адрес: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68

e-mail: [office@kstu.ru](mailto:office@kstu.ru), [DresvyannikovAF@corp.knrtu.ru](mailto:DresvyannikovAF@corp.knrtu.ru)

Контактные телефоны: +7(843)231-42-16, +7(843)231-41-20

Дресвянников А.Ф.  
Ившин Я.В. Загидуллина И.А.

удостоверяю.  
Начальник отдела по работе с сотрудниками ФГБОУ ВО «КНИТУ»

15.11.23

