

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули «Структура электролитических никелевых пен и её влияние на кинетику выделения водорода при электролизе раствора щёлочи», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

1 Актуальность темы исследования

Водород является многообещающим источником энергии, способным удовлетворить экономические запросы и требования экологического характера. Он может быть использован в различных приложениях, но его производство все еще, даже со всеми новыми технологиями, ограничено из-за сложности процесса, стоимости, а также из-за выбросов CO_2 в некоторых процессах извлечения (паровая конверсия метана и природного газа, газификация угля, пиролиз и др.) Наиболее экологически чистым способом получения водорода является электролиз воды. Эффективность процесса электролиза воды связана с разработкой катодных материалов, обладающих высокоразвитой поверхностью, каталитической активностью. Использование пористых электролитических осадков металлов (пен) в качестве катодов при электролизе воды, несомненно, является перспективным направлением в решении задачи снижения удельного расхода электрической энергии при проведении процесса. Успешная реализация данного направления предусматривает не только изучение кинетики электрохимического формирования высокопористых материалов, морфологии образующихся пен, но и установление взаимосвязи между структурными свойствами пен и их каталитической активностью. В связи с этим диссертационное исследование Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули, направленное на изучение закономерностей электрохимического формирования никелевых высокопористых осадков, их структуры и каталитической активности применительно к процессу выделения водорода из водно-щелочного раствора несомненно актуально.

2 Научная новизна

В работе представлен ряд новых результатов, имеющих теоретическое значение, а именно:

1. установлены закономерности формирования структуры никелевых осадков (пен) при использовании метода динамической матрицы из пузырьков водорода. Показано, что макро- и микро- пористости электролитических осадков определяются режимом поляризации (гальваностатический, импульсный), зависят от материала подложки;

2. разработана феноменологическая модель для количественного описания изменения структурных характеристик по толщине осадка. Определены такие количественные структурные характеристики как:

-доля поверхности и площадь, занимаемая макропорами, площадь микропор,

- радиус вершин дендритов, их количество, занимаемая площадь на поверхности осадка.

Показана зависимость количественных характеристик от толщины никелевых пен;

3. доказана целесообразность использования логнормального распределения для характеристики изменения поверхности, занимаемой макропорами в электролитических никелевых пенах в изучаемом диапазоне плотностей тока;

4. установлена взаимосвязь структурных характеристик электролитических никелевых пен, в частности, доли поверхности, занимаемой макропорами, с каталитическими свойствами электрода по отношению к выделению водорода из щелочного электролита;

5. показано положительное влияние NiFe-P катализатора, нанесённого на поверхность электролитического никеля, на процесс выделения водорода.

3 Практическая значимость работы

Предложено математическое описание, позволяющее рассчитать количественные характеристики структуры формирующегося электролитического осадка никелевых пен в зависимости от условий их получения. Установлены параметры процесса электролитического нанесения никелевых пен, обеспечивающих повышение каталитических свойств материала по отношению к выделению водорода: использование габаритной плотности тока $1,2 \text{ A/cm}^2$, применение импульсного режима электролиза с амплитудой $0,3 \text{ A/cm}^2$ в расчёте на габаритную поверхность электрода при формировании пен, нанесение катализатора NiFe-P на электролитический осадок никеля.

Полученные экспериментальные результаты представляют несомненный интерес для научных сотрудников, технологов, занимающихся вопросами повышения эффективности электрохимических процессов, в частности, при получении водорода электролизом воды, при очистке сточных вод электрохимическими способами и др. Полезны при подготовке студентов, аспирантов химико-технологических вузов.

4 Достоверность и обоснованность результатов исследования

Достоверность результатов исследования подтверждается использованием комплекса апробированных современных экспериментальных

электрохимических (гальваностатический метод, линейная и циклическая вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, импульсный электролиз), физических методов (оптическая и электронная сканирующая микроскопия, энергодисперсионный и рентгеноструктурный анализ), волюметрическим и гравиметрическим методами, тщательной статистической обработкой экспериментальных результатов и их воспроизводимостью. Основные результаты, представленные в диссертации, достаточно обоснованы. Обоснованность результатов диссертации обусловлена соответствием полученных зависимостей основным научным положениям, разработанным ведущими учеными в области теории и технологии электрохимического формирования пористых структур и катодного выделения водорода, положительной оценкой при обсуждении результатов работы на 13 научных Всероссийских и международных конференциях по профилю специальности.

5 Содержание диссертации

Представленная диссертация Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули выполнена в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» на кафедре технологии электрохимических производств. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 154 наименований, включает 3 приложения. Работа изложена на 171 страницах печатного текста, имеет 66 рисунков, 23 таблицы.

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Анализ литературных данных, представленный в **первой** главе, позволил обосновать перспективность получения и применения металлических электролитических пен, в частности, методом динамической матрицы из пузырьков водорода, установить отсутствие информации по связи между структурными и каталитическими свойствами пен, сформулировать направление работы по достижению поставленной цели.

Во **второй** главе дано описание объектов и методов экспериментальных исследований, используемых в работе, приборной базы и оборудования.

В **третьей** главе представлены результаты работы, характеризующие кинетические закономерности и структурные особенности процесса электроосаждения никелевых пористых осадков при использовании метода динамической матрицы из пузырьков водорода. Установлено, что общая пористость осадков определяется макро- и микропористостью, причём влияние

микропористости в большей степени проявляется при малой толщине пен. Предложена и применена функция логнормального распределения для характеристики доли поверхности, занятой макропорами при изменении толщины осадка. Обоснован способ расчёта площади поверхности, на которой происходит выделение водорода при электролитическом формировании никелевых пен. Применена феноменологическая модель для количественной оценки пористой структуры никелевых пен. Установлено влияние материала подложки (меди, никеля), габаритных плотностей тока на изменение структуры осадка. Показано, что применение импульсных режимов электролиза сказывается на размере образующихся макропор и доли занимаемой ими поверхности электролитического осадка.

В четвертой главе представлены результаты по исследованию электрокаталитических свойств получаемых никелевых пен при электровосстановлении водорода из щелочного электролита. Предложены количественные критерии (перенапряжение выделения водорода, константы уравнения Тафеля, деполяризация процесса выделения водорода на пористом материале относительно гладкого электрода). Сделан вывод о влиянии на электрокаталитические свойства никелевых пен плотности тока формирования, их толщины во взаимосвязи с размером пор. Установлено влияние параметров импульсного электролиза, осаждения катализатора (NiFe-P) на эффективность работы никелевых пен при выделении водорода.

Каждая из экспериментальных глав (3,4) заканчивается выводами.

В заключении представлены обобщённые выводы по диссертационному исследованию.

Диссертационная работа логически выстроена, структурирована, хорошо оформлена. Содержание диссертации, полученные результаты соответствуют поставленной цели и сформулированным задачам, раскрывают пути их достижения. Тема диссертации, её содержание соответствуют заявленной научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, химической отрасли науки, направлениям исследований **паспорта специальности:**

- **«Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии»**, поскольку в работе рассматриваются теоретические основы катодного процесса, протекающего при формировании электролитических никелевых пористых осадков, закономерности электрохимического выделения водорода на микро- и макропористой поверхности никелевых пен;

- **«Структура, защитные, механические и декоративные и другие свойства коррозионностойких материалов и защитных покрытий»**, поскольку

изучены закономерности формирования пористой структуры электролитических никелевых пен, установлена связь между структурными и каталитическими свойствами электролитических пористых никелевых осадков применительно к процессу выделения водорода при электролизе воды.

Содержание автореферата соответствует основным результатам и выводам диссертации.

Результаты диссертации опубликованы в 19 научных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, и зарубежных изданиях, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science и в 13 тезисов докладов, представленных на конференциях различного уровня.

По диссертации имеются вопросы и замечания:

1. На рисунке 27 (стр.83) представлены микрофотографии поверхности никелевых пен, полученных при разных габаритных плотностях тока и при одинаковом времени процесса (15 мин.). Следовательно, толщина осадка различна. Можно ли в таком случае сравнивать и анализировать количество макропор и их размеры?

2. Насколько корректно проводить сравнение электрохимических характеристик выделения водорода на пенах и на гладком электроде при фиксированной величине плотности тока в расчёте на геометрическую площадь электрода?

3. Чем определяется влияние материала подложки на величину деполяризации выделения водорода на сформированной никелевой пене?

4. Как изменяется выход по току выделения водорода при использовании катализатора NiFe-P? Предполагаемый механизм действия катализатора?

5. Для определения стабильности каталитических свойств разработанных материалов использовалась методика ГОСТ?

6. Какова рекомендуемая толщина никелевых пен для их применения при получении водорода электролизом щелочного раствора?

7. Имеются небольшие погрешности при оформлении работы: на стр. 81, 86, 90, 116 (подпись к рис. 47).

Отмеченные замечания и вопросы носят дискуссионный характер, не затрагивают существа теоретических и практических результатов работы, не снижают её ценности как серьёзного научного исследования.

6 Заключение

Диссертация Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули на тему «Структура электролитических никелевых пен и её влияние на кинетику выделения водорода при электролизе раствора щёлочи» выполнена на высоком научном уровне, является завершённой научно-квалификационной работой, в которой

изучены закономерности формирования пористой структуры электролитических никелевых пен, установлена связь между структурными и каталитическими свойствами электролитических пористых никелевых осадков применительно к процессу выделения водорода при электролизе щелочных растворов. Диссертация соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. с изменениями на 26.10.2023, содержит обоснованное решение поставленной автором задачи по изучению структуры и каталитических свойств пористых материалов, способствующей повышению эффективности электрохимического экологически чистого способа получения водорода, для водородной энергетики страны

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.

Официальный оппонент, доктор технических наук
(диссертация по специальности 02.00.05- Электрохимия),
профессор, профессор кафедры «Технология и оборудование
химических, нефтегазовых и пищевых производств»
Энгельсского технологического института (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.»

413100, г. Энгельс Саратовской обл., площадь Свободы, 17
Телефон 89093409409
E-mail: tepeti@mail.ru


Соловьева Нина Дмитриевна

15.11.23

Подпись профессора, д.т.н. Н.Д. Соловьевой заверяю:

проректор по науке и инновациям СГТУ имени Гагарина Ю.А.,

д.х.н., профессор


Остроумов Игорь Геннадьевич

