

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Бедовой Евгении Валерьевны
«РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ
АКТИВНОСТЬ АНОДНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ Ag,Pd-
СПЛАВОВ»,

предоставленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

Интенсивное развитие водородной энергетики, одним из важнейших элементов которой являются топливные элементы, ставит задачи по созданию электрокаталитически активных электродных материалов с минимальным содержанием дорогих металлов платиновой группы. Для этого используются различные подходы, один из которых селективное растворение гомогенных сплавов, является перспективным способом увеличения каталитической активности. Селективное растворение при анодной поляризации характеризуется целым рядом настраиваемых параметров, таких как исходный состав сплава, электродный потенциал и электрический заряд, варьирование которых позволяет регулировать химическое, фазовое, микроструктурное и морфологическое состояние поверхностного слоя. В ходе селективного растворения он обогащается электрохимически стабильным компонентом и насыщается структурными дефектами, образующимися при ионизации электроотрицательного металла. Важной особенностью метода является то, что при пропускании определенного анодного заряда и при превышении критического потенциала дефектность поверхностного слоя повышается настолько, что становится возможной рекристаллизация атомов электроположительного компонента в собственную морфологически разупорядоченную наноструктурированную фазу.

Таким образом, поставленные в диссертационной работе Бедовой Е.В. задачи по установлению закономерностей и обоснование возможности управления электрокаталитическими характеристиками гомогенных сплавов путем модификации их поверхностного слоя селективным растворением в различных условиях анодной поляризации являются актуальными и их решение будет способствовать развитию электрокатализа.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Бедовой Е.В., изложенная на 135 страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения. Первая глава посвящена обзору научных публикаций по теме исследования, в главе 2 приведены методики исследований, в главы 3-5 изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований. В диссертации 50 рисунков, 4 таблицы, список использованных источников насчитывает 183 наименования.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа.

Диссертационная работа Бедовой Е.В. представляет собой логично выстроенное, завершённое научное исследование, посвящённое установлению закономерностей формирования электрокаталитически активного поверхностного слоя Ag,Pd-сплавов, подвергнутых селективному растворению и морфологическому развитию поверхности при закритических условиях анодной поляризации.

Оценка новизны полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые значимые результаты.

- Анодным селективным растворением Ag,Pd-сплавов на основе серебра в кислой нитратной среде при закритических зарядах и потенциалах получены материалы с высокоразвитым поверхностным слоем, электрокаталитически активные в реакции окисления муравьиной кислоты

- Установлено влияние анодного потенциала анодной поляризации и пропущенного заряда при селективном растворении в закритических условиях Ag,Pd-сплавов на степень развития поверхности, что позволяет получать электродный материал с варьируемыми морфологическими характеристиками высокоразвитого поверхностного слоя.

- Доказано, что окисление муравьиной кислоты на поверхности анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов в водном сульфатном растворе протекает преимущественно по механизму прямого электроокисления в смешанно-кинетическом режиме и включает стадию замедленной диссоциативной хемосорбции молекулы HCOOH.

- Ag,Pd-сплавы, подвергнутые селективному растворению характеризуются не только высокоразвитой поверхностью электрода, но и повышенной электрокаталитической активностью в реакции окисления муравьиной кислоты за счёт формирования энергонасыщенной высокоразвитой фазы палладия.

В целом, полученные автором результаты являются новыми знаниями в области электрохимии, имеют существенную теоретическую значимость и вносят вклад в развитие электрокатализа.

Практическая значимость диссертации обусловлена разработкой новых научно-обоснованных методических подходов к получению электрокатализаторов окисления муравьиной кислоты с варьируемой степенью развития и активностью поверхности, что имеет существенное значение для решения прикладных проблем электрохимической энергетики.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса методов исследования электрохимических процессов (циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия) и современных физических методов исследования морфологии и состава электродных материалов

(сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, энергодисперсионный анализ).

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 19 печатных работах, в том числе основные результаты в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (список ВАК), и многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Бедовой Е.В. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний.

1. Автору следовало бы сравнить электрокаталитические свойства полученных материалов на основе Ag,Pd-сплавов, не только со свойствами поликристаллического палладия, но и со свойствами электролитических осадков палладия, которые по своему физико-химическому состоянию ближе к состоянию исследованных электродов. Кроме того, это позволило бы провести валидацию разработанной модели на материалах, близких по свойствам и морфологии поверхности, но полученных иным способом.

2. Автор не исследует стабильность полученных материалы в условиях анодного окисления муравьиной кислоты, реализуемых в топливных элементах. Такие данные имеют чрезвычайно важное значение для оценки перспектив практического применения разработанных подходов.

3. Для чего в электролит для селективного анодного растворения Ag,Pd-сплавов вводится нитрат серебра? Какую функцию он выполняет в данном процессе?

4. В таблице 3.1. приведены условия анодной модификации Ag,Pd-сплавов, всего автором получены 17 различных материалов, отличающихся не только составом исходного сплава, но и условиями селективного растворения. Думаю, полезно было бы ввести обозначения материалов, а не указывать в тексте все условия их получения при каждом упоминании конкретного материала.

5. В методической части работы недостаточно подробно описаны методики определения фактора шероховатости исходных материалов – указано, что «факторы шероховатости исходной поверхности электродов, определены адсорбционно-электрохимическим методом [158]». Почему для поликристаллического палладия и поверхностно обогатенных палладием сплавов не использованы способы определения электрохимически активной поверхности по десорбции адатомов кислорода или окислительной адсорбции СО, традиционно применяемые в электрохимических исследования металлов группы платины, и в том числе палладия?

6. К недостаткам работы следует отнести отсутствие обобщения полученных данных о влиянии условий селективного растворения сплавов на фактор шероховатости модифицированной поверхности. Если такие данные были по-

лучены, то их обязательно следовало бы внести в текст диссертации, поскольку именно фактор шероховатости является важным критерием оценки развитости поверхности электрода, полученной любым использованным способом – электроосаждением или селективным растворением.

7. Для оценки состава поверхности модифицированных селективным растворением сплавов автор использовал метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Этот метод и использованное автором оборудование дает информацию о составе поверхностного слоя довольно большой (для данных объектов) толщины – около микрометра. Таким образом автор имеет данные о составе не поверхностного слоя, находящегося в контакте с раствором электролита, а о слое, состав которого изменяется по толщине, т. е. неким усредненным по глубине ~1 мкм составом. Следует предположить, что состав действительно поверхности в существенно большей степени обогащен палладием. Дополнительную информацию о реальном составе поверхности полученных материалов можно было бы получить, используя метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

8. Каким методом были получены данные рисунка 3.12? Если это вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, то почему на рисунке приведены дискретные значения (точки) и почему при разной скорости измерений использован разный интервал потенциалов?

9. При моделировании концентрационного поля диффузанта в растворе вблизи шероховатой поверхности электрода (раздел 4.1) автор задавался объемной концентрацией диффузанта 1 моль/м³ (таблица 2.3), а при экспериментальных исследованиях 1 моль/л (Глава 5), т.е. в 1000 раз больше. При такой высокой концентрации реагента трудно предположить, что скорость процесса может лимитироваться массопереносом. В электрохимической кинетике для исследований природы лимитирующей стадии (электрохимическая или массоперенос) используется метод вращающегося дискового электрода. Применение данного метода позволило бы более однозначно трактовать полученные автором результаты.

10. Диссертация тщательно отредактирована, практически не встречаются опечатки, однако встречаются некоторые недочеты редакционного характера, например, ссылки 43 и 163 дублируют друг друга.

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

Заключение

В целом, диссертация Бедовой Е.В. «Развитие поверхности и электрокаталитическая активность анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для теории и приложений электрокатализа, и в более общем плане для электрохимии. Полу-

ченные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Диссертационная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями в действующей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13-14, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия:

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. Трехмерные проточные электроды;

п. 10. Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран. Теория, исследование и моделирование химических источников тока (первичных элементов, аккумуляторов, топливных элементов, суперконденсаторов, проточных редокс-батарей). Устройства для преобразования и временного запасаания электрической энергии,

а ее автор Бедова Евгения Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент
д.х.н. (02.00.05 Электрохимия),
доцент, профессор кафедры
«Химические технологии»
Южно-Российского государственного
политехнического университета (НПИ) имени
М.И. Платова,

Нина Владимировна Смирнова
«4» апреля 2025 г.

Согласна на обработку персональных данных.

Подпись Н.В. Смирновой заверяю

Ученый секретарь ЮРГПУ (НПИ)



Н.Н. Холодкова

«4» апреля 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ЮРГПУ (НПИ)

346428, г. Новочеркасск, Ростовской области, ул. Просвещения, 132

тел. 8-8635-255967

e-mail: smirnova_nv@mail.ru