

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Бедовой Евгении Валерьевны

«Развитие поверхности и электрокаталитическая активность анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы

Исследование процессов электроокисления спиртов на наноструктурированных катализаторах, содержащих благородные металлы, является важным направлением для разработки и внедрения спиртовых топливных элементов. При этом современные требования к электрокатализаторам стимулируют поиск альтернатив платиносодержащим материалам. Одним из перспективных направлений является модификация поверхности Ag,Pd-сплавов методом селективного растворения, позволяющим одновременно увеличивать активную площадь поверхности и каталитическую активность за счет структурных и фазовых изменений. Состав и микроструктура поверхности гомогенных сплавов обеспечивают особенности протекания селективного растворения компонентов и реорганизацию поверхности, приводящие к изменению электрохимического поведения катализаторов.

В ходе выполнения диссертационного исследования Бедовой Е.В. проведено комплексное исследование, включающее:

- получение и модифицирование поверхности Ag,Pd-сплавов методом анодного растворения;
- изучение морфологии и элементного состава поверхности методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и энергодисперсионного анализа;
- численное моделирование влияния шероховатости электрода на параметры вольтамперометрии электрохимических процессов;
- исследование кинетики электроокисления муравьиной кислоты на Ag,Pd-сплавах различного состава.

Актуальность темы диссертационного исследования подтверждается поддержкой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 гг. (проект № 675) и Федеральной научно-технической программы развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019-2027 годы (проект № 075-15-2021-1351).

В работе Бедовой Е.В. получен ряд новых научных результатов, имеющих теоретическую и практическую значимость. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести следующие:

- установлено, что селективное растворение серебра с поверхности Ag,Pd-сплавов приводит к формированию развитой поверхности с трещинами, каналами и наноразмерными дефектами;
- комплексом методов выявлена корреляция между потенциалом и зарядом селективного растворения Ag,Pd-сплавов, с одной стороны, и степенью развития поверхности модифицированного сплава, с другой;
- численным моделированием необратимого электрохимического процесса, осложненного нестационарным диффузионным массопереносом, установлено, что при высоких скоростях сканирования профиль диффузионного фронта повторяет микрорельеф шероховатого электрода, поэтому для расчета истинной скорости протекающего на его поверхности процесса необходимо корректировать плотность тока пика вольтамперограммы делением на фактор шероховатости;
- показано, что кинетический ток электроокисления муравьиной кислоты на Ag,Pd-сплавах, подвергнутых селективному растворению, увеличивается с ростом анодного потенциала с выходом на предельный ток, отвечающий, стадии диссоциативной хемосорбции молекулы HCOOH;
- установлено, что скорость процесса электроокисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавах, нормированная на единицу истинной площади поверхности электрода, выше, чем на палладии, что обусловлено увеличением электрокаталитической активности поверхностного слоя сплава в результате селективного растворения серебра, обогащения палладием и его фазового превращения.

Полученные данные развивают теоретические представления об особенностях процессов селективного растворения и фазовых превращений поверхности Ag-Pd-сплавов.

Практическая значимость работы заключается в представленных новых знаниях о реорганизации микроструктуры материалов, которые могут быть использованы при разработке способов получения электрокаталитически активных материалов для химических источников тока и электролизеров.

Достоверность полученных результатов, а также обоснованность научных положений и сделанных выводов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа, согласованностью полученных результатов с известными из

литературы. Работа прошла апробацию в виде значительного числа докладов на международных и российских конференциях разного уровня.

Результаты диссертационного исследования представлены в 6 научных статьях, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts, и входящих в утвержденный ВАК РФ перечень научных изданий, а также в 13 тезисах и материалах международных и всероссийских научных конференций.

Диссертационная работа хорошо структурирована, состоит из введения, 5 глав, заключения с общими выводами, списка литературы. Работа подробно и грамотно написана, изложение материала последовательно и логично представлено на 135 страницах, содержит 50 рисунков и 4 таблицы. Список литературы включает 183 библиографических наименования. Диссертация и автореферат оформлены согласно предъявляемым к ним требованиям и последовательно изложены ясным научным языком. Оформление таблиц и рисунков соответствуют требованиям ГОСТа.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

В первой главе приведен обзор литературных источников, в котором рассмотрены кинетические закономерности процесса селективного растворения гомогенных сплавов, отражено современное состояние проблемы морфологического развития поверхности и определения истинной площади шероховатого электрода, а также рассмотрены механизмы электроокисления муравьиной кислоты. **Во второй главе** изложены методы получения и подготовки объектов исследования, описаны процедуры исследования сплавов комплексом физико-химических методов. **В третьей главе** содержатся основные экспериментальные результаты, посвященные характеристике полученных морфологически высокоразвитых электродных материалов путем анодного селективного растворения Ag,Pd-сплавов. **В четвертой главе** описываются результаты численного моделирования необратимого процесса электроокисления на электродах с шероховатой поверхностью. **В пятой главе** представлены результаты исследования процесса электроокисления муравьиной кислоты на модифицированных сплавах Ag-Pd с применением нестационарных электрохимических методов: вольтамперометрии и хроноамперометрии.

Работа Бедовой Е.В. изложена логично, обладает внутренним единством, выдвинутые на защиту положения и сделанные заключения можно считать обоснованными. Работа выполнена на высоком научном уровне, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Могли ли повлиять на электрохимическую активность Ag,Pd-электродов кислородсодержащие соединения, обнаруженные на поверхности сплавов методом ЭДС?
2. Можно ли применить сделанные выводы о появлении шероховатости поверхности сплава вследствие селективного растворения компонента к электрокатализаторам со средним размером биметаллических наночастиц 2-5 нм? Есть ли ограничения у предложенной модели селективного растворения компонента из биметаллического сплава?
3. Учитывалось ли возможное влияние примесей в рабочих растворах (например, следовых количеств хлоридов) на процесс селективного растворения?
4. В ходе исследования электрохимического поведения Ag,Pd-сплавов наблюдались ли процессы деградации электродов? Если да, то чем это могло быть вызвано?
5. На рисунках 3.16 и 3.17 приведены зависимости среднеарифметической шероховатости R_a поверхности сплавов Ag₄Pd и Ag₈Pd от времени анодной модификации с указанием разброса значений. Почему для сплава Ag₈Pd разброс значений шероховатости для каждой экспериментальной точки существенно выше, чем для сплава Ag₄Pd?
6. На странице 97 указано что «... разница между потенциалами лишь в 10 мВ приводит к повышению скорости процесса деградации муравьиной кислоты почти в 4 раза». Что подразумевается под понятием: «деградация муравьиной кислоты»?
7. Возможно ли применение разработанного подхода (анодное селективное растворение) для создания тройных сплавов (например, Ag-Pd-Au) с улучшенными свойствами?

В работе присутствуют незначительное число опечаток.

Несмотря на высказанные замечания, они, несомненно, не влияют на общую высокую и положительную оценку данной работы и носят в основном дискуссионный или рекомендательный характер.

Заключение

Диссертационная работа Бедовой Евгении Валерьевны «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 прикладное значение для разработки электрокатализаторов для топливных элементов.

Учитывая высокий научный уровень и тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности **1.4.6. Электрохимия** в пп. 4 и 10, а ее автор Бедова Евгения Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент, кандидат химических наук
(02.00.05 – электрохимия),

Ведущий научный сотрудник
кафедры электрохимии химического факультета
федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»,

Алексеевко

Алексеевко Анастасия Анатольевна

23 апреля 2025 года

Контактная информация:

Адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7

Тел.: +7 863 297 51 51

e-mail: aalekseenko@sfnedu.ru

Подпись Алексеевко А.А. заверяю

Ученый секретарь Совета вуза



подпись *Алексеевко А.А.*

ученый секретарь Совета
Южного федерального университета
Мирошниченко О.С.

Я, Алексеевко Анастасия Анатольевна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Алексеевко

А.А. Алексеевко