

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Института  
высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения РАН  
доктор химических наук  
П.А. Архипов  
« 26 » марта 2025 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ,

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, 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

Работа выполнена на кафедре физической химии Воронежского государственного университета, где И.К. Маршаковым, А.В. Введенским создана и успешно развивается при участии О.А. Козадерова научная школа по изучению электрохимии металлов и сплавов. Диссертационная работа Е.В. Бедовой выполнена в русле исследований этой школы.

### Общая характеристика работы

Диссертация состоит из двух основных частей. Первая из них посвящена анодной модификации поверхности сплавов серебра с палладием в кислых нитратных растворах. Такая модификация достигается на начальной стадии селективного анодного растворения сплава, когда пропущенный электрический заряд невелик, трехмерная перколяционная структура еще не возникла, но поверхность начинает претерпевать морфологические и энергетические изменения. Следствием этих изменений является увеличение каталитической активности сплава, которую автор изучает во второй части работы на примере электроокисления муравьиной кислоты.

Работа изложена на 135 страницах, включает 50 рисунков и 4 таблицы, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, который содержит 183 библиографических наименования. Каждая глава заканчивается обобщающими выводами.

Литературный обзор, занимает около 20 % диссертации и дает достаточно полное представление о кинетике селективного анодного растворения бинарных сплавов. Уделено внимание природе и механизмам процесса, приводящим к повышению каталитической активности сплавов. Сделан обзор способов определения истинной площади модифицированной поверхности. Специальный (весьма информативный!) раздел посвящен анодной деструкции муравьиной кислоты. Оказывается, палладий является наиболее эффективным катализатором электроокисления муравьиной кислоты, поскольку процесс на электродах из этого металла идет по оптимальному маршруту прямого дегидрирования. Поэтому палладий не так подвержен отравлению оксидом углерода, как, например, платина.

Главу 2, посвященную методикам экспериментов, хотелось бы видеть более подробной. То, что на кафедре и для диссертантки кажется хорошо известным и понятным из предыдущего опыта, читателю-новичку нужно разъяснять. В этой главе нет сведений об аттестации исходных сплавов, не приведена схема электрохимической ячейки, не обоснован выбор рабочих электролитов. Не описана методика определения фактора шероховатости исследуемых образцов, лишь дана ссылка на литературный источник. Приведены значения критических параметров селективного анодного растворения сплавов, но не показаны первичные кривые, по которым они были определены.

Третья глава посвящена анодной модификации поверхности четырех сплавов Ag-Pd, содержащих 4, 8, 15 и 30 мол.% Pd. Не вполне понятен выбор условий анодной модификации, представленный в табл.3.1. Их использование может продемонстрировать влияние состава сплава на степень развития поверхности и электрокаталитическую активность при одинаковом превышении пропущенного заряда ( $q_{\text{мод}}/q_{\text{кр}}$ ) и одинаковом превышении потенциала модификации ( $\Delta E_{\text{кр}} = E_{\text{кр}} - q_{\text{кр}}$ ) над критическими параметрами, а также влияние превышения заряда модификации при прочих равных условиях, но не влияние  $\Delta E_{\text{кр}}$ .

Несомненным достоинством работы является точное установление важнейшей характеристики селективного анодного растворения сплавов – критического потенциала. Евгения Валерьевна находит его, анализируя снятые при разных потенциалах хроноамперограммы. Это способ более надежный (но и более трудоемкий), чем распространенный и довольно приблизительный метод касательных. При определении истинной площади поверхности модифицированных сплавов автор не ограничивается одним методом, а использует два независимых способа: циклическую вольтамперометрию в двойнослойной области и катодную

потенциостатическую хроноамперометрию при осаждении серебра. Правда, первичных экспериментальных данных по второму методу не приведено, показаны лишь конечные результаты.

Нельзя не отметить тщательность, с которой произведена всесторонняя аттестация полученных продуктов. Использован комплекс современных физико-химических методов: сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ и атомно-силовая микроскопия. Много сведений о топографии поверхности удалось получить с помощью атомно-силовой микроскопии. Все это позволило убедительно показать, что, подбирая режим электролиза, можно контролировать морфологию, состав и фактор шероховатости модифицированного слоя.

Небольшая, но важная глава диссертации посвящена численному моделированию вольтамперометрии электрохимического процесса на электродах с шероховатой поверхностью. В результате этого исследования выяснены особенности распространения фронта диффузии в объем раствора при различных скоростях сканирования потенциала.

В заключительной главе устанавливается связь электрокаталитической активности сплавов с режимом анодного модифицирования их поверхности. Продемонстрирован весьма эффектный результат: сплавы, содержащие 4 и 8 % Pd и не обладающие способностью ускорять анодную деструкцию муравьиной кислоты, после анодной обработки начинают это делать почти на порядок эффективнее, чем чистый палладий. Два главных фактора могут вызывать рост каталитической активности: увеличение электрохимически активной площади модифицированных электродов и изменение энергетического состояния поверхности за счет появления большого количества вакансий в результате удаления атомов серебра. В этой работе на примере сплава Ag<sub>30</sub>Pd показано действие энергетического фактора. Морфология сплава практически не изменилась после анодной модификации, и содержание Pd увеличилось незначительно (до 36%), однако электрокаталитическая активность резко выросла (рис. 5.12.). Основной причиной такого увеличения может быть только насыщение поверхностного слоя сплава неравновесными дефектами.

Анализ экспериментальных данных, полученных методами вольтамперометрии и хроноамперометрии, позволил диссертантке предложить схему окисления муравьиной кислоты на модифицированной поверхности исследованных сплавов. Этот процесс протекает преимущественно по механизму дегидрирования без образования оксида углерода (II), который способен пассивировать поверхность катализатора, удерживаясь на ней. Поскольку серебро не обладает каталитической

активностью по отношению к реакции окисления муравьиной кислоты, автор предполагает, что деструкция этого соединения происходит на зародышах фазы палладия, образующихся на поверхности после селективного растворения серебра. Но и оставшееся серебро вносит свой вклад в электрокатализ, поскольку снижает адсорбционную способность угарного газа.

#### **Актуальность темы диссертации.**

Работа направлена на разработку способа повышения каталитической активности содержащих палладий электродных материалов и их удешевления за счет уменьшения доли благородного металла, стоимость которого неуклонно растет. Эти материалы используются в органическом синтезе и при создании низкотемпературных топливных элементов.

Не случаен выбор сплавов серебра с палладием в качестве объектов исследования. На кафедре физической химии Воронежского государственного университета они (наряду с Ag-Au, Zn-Ag, Cu-Au) служили модельными системами при изучении селективных процессов на границе бинарного гомогенного сплава со средой. В работах О.А. Козадрова получены данные о кинетике анодного селективного растворения сплавов Ag-Pd, содержащих 4, 8, 15 и 30 мол.% Pd и особенностях формирования неравновесного слоя на их поверхности при потенциалах, незначительно превышающих критические потенциалы. Е.В. Бедова сделала следующий шаг: рассмотрела эффекты морфологического развития и рекристаллизации электроположительного компонента при значительно больших отклонениях от критических условий, включая в это понятие не только критический потенциал, но и критический заряд. Как эти эффекты влияют на каталитическую активность модифицированных сплавов показано на примере электроокисления муравьиной кислоты.

Тематика работы относится к пункту 1.4.4.2. «Научные основы топливных элементов» Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021 – 2030 годы).

#### **Новизна и теоретическая значимость полученных результатов**

Можно выделить следующие элементы новизны:

1. Впервые методом селективного анодного растворения сплавов Ag-Pd с небольшим содержанием Pd (4 и 8 ат.%) получены электродные материалы с развитым поверхностным слоем, для которого характерна повышенная по сравнению с компактным палладием каталитическая активность при электроокислении муравьиной кислоты.

2. С помощью численного моделирования установлено, при какой скорости сканирования потенциала необходимо учитывать шероховатость поверхности электрода в вольтамперометрии необратимого электрохимического процесса.

3. Экспериментально доказано, что увеличение каталитической активности сплавов, подвергнутых селективному растворению, обусловлено не только развитием поверхности электрода, но и изменением его энергетического состояния.

**Значимость для науки** обусловлена получением не только специфических в рамках данного исследования, но и более универсальных данных о процессе электроокисления муравьиной кислоты на палладии, а также о влиянии шероховатости на кинетику и геометрию распространения диффузионного фронта в приэлектродной области при вольтамперометрических исследованиях.

### **Практическая значимость**

Найденные в диссертации закономерности анодной модификации сплавов могут быть положены в основу электрохимической технологии получения новых электродных материалов с требуемой электрокаталитической активностью, в частности, при создании низкотемпературных топливных элементов. Устройство для генерации энергии на основе конверсии муравьиной кислоты рассматривается в настоящее время как альтернативный источник тока для питания, в том числе, электротранспорта, благодаря низким рабочим температурам, более простой и безопасной эксплуатации, а также низкой стоимости топлива. В связи с этим **значимость работы для промышленности** несомненна.

### **Вопросы и замечания**

1. Формулировки новизны и значимости результатов могли бы быть более четкими.
2. Недостаточно подробно изложена методическая часть:
  - Не ясно, насколько однородными были исходные сплавы. Температура выдержки металлического расплава 1450°C кажется недостаточной для гомогенизации сплава Ag80Pd и избыточно высокой для сплавов, содержащих 4 и 8 ат.% Pd.
  - Почему не приведены хотя бы для одного сплава экспериментальные кривые, по которым определяли  $E_{кр}$  и  $q_{кр}$ ?
3. В первом выводе по главе 3 (с. 77) упоминается, что на степень развития поверхности влияет состав рабочего раствора, однако в работе

использован только один состав электролита для модификации поверхности.

4. Какова максимальная длительность анодной модификации поверхности в ваших экспериментах? Что было бы при увеличении времени электролиза? Не пробовали ли воздействовать на поверхность образцов пропусканием тока постоянной плотности? На с. 98 автор утверждает «...превышение обоих критических параметров ( $E_{кр}$  и  $q_{кр}$ )..... является необходимым условием активации анодно-модифицированного сплава с малым содержанием палладия в отношении процесса электроокисления муравьиной кислоты». В качестве доказательства приводятся вольтамперограммы на рисунке 5.11, полученные в растворе муравьиной кислоты на сплаве Ag8Pd, подвергнутом 10-минутной анодной модификации при потенциалах ниже и выше критического. Сплавы, модификация которых происходила на 44 мВ ниже и на 56 мВ выше критического потенциала, электрокаталитической активностью не обладают. Она появляется, если превышение критического потенциала составляет 156 и 186 мВ. Однако не сообщается о величине пропущенного заряда, который может существенно различаться при одинаковой длительности пропускания, но разных потенциалах. Может быть, достаточно одного условия активации сплава – превышения критического заряда? Эта величина по определению связана с критическим потенциалом, и от нее напрямую зависит длительность анодной модификации.

5. С. 73. «Наблюдаемое явление можно объяснить замедленностью анодного брутто-процесса на Ag4Pd из-за меньшего вклада быстрых стадий (к примеру, массопереноса в растворе электролита) в кинетику процесса.» Поясните смысл этой фразы (обычно предполагается, скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии).

6. В некоторых случаях создаётся ощущение недостаточной конкретности представленных данных и выводов, сделанных по ним – например, в главе 4 проводится разделение между данными, полученными при «быстром» сканировании потенциала ( $v \gg 1$ ) и «медленном» ( $v < 1$ ), при этом разница в безразмерных скоростях составляет 7 порядков величины, что вызывает вопросы о локализации переходной скорости.

7. Использование нетипичной (например, твердофазно-диффузионные кинетические ограничения, смешанно-кинетический режим, смешанный диффузионно-кинетический режим, скорость

кинетической стадии, энергонасыщенная фаза, облагораживание/разблагораживание потенциала, нанокубический Pd) и некорректной (необратимый диффузионно-контролируемый процесс) терминологии часто затрудняет понимание.

8. Уравнение (5.2) – поясните смысл входящих в него величин и смысл фразы «Для определения парциальных кинетических токов  $i(0)$ , характеризующих процесс ЭО муравьиной кислоты при  $t \rightarrow 0$ , начальные участки кривых спада тока перестраивали в координатах  $i-t^{1/2}$ , отвечающих режиму смешанной кинетики, когда недиффузионная кинетическая стадия осложнена объемной диффузией.». Что такое парциальные кинетические токи и какие именно стадии имеются в виду?

9. Рисунок 5.17, 5.18 – что значит скорректированные на предельный ток некинетической стадии ЭО HCOOH? Из последующих объяснений вытекает, что корректировали на  $i_{\text{пред}}^{\text{хим}}$ , но ранее химическая реакция причислялась к кинетической стадии.

10. Схема механизма гетерогенно-каталитического разложения муравьиной кислоты (рисунок 5.22) выглядит неубедительной.

11. В тексте встречаются неточности и опечатки. Неверно указаны некоторые ссылки (например, в подписи к рисунку 2.1), неудачна подпись к рисунку 5.5 (с. 91). Описание работы [154] не вполне соответствует ее содержанию. Нет уравнений 1.5, 1.6 и 5.1, уравнения (3.1) и (3.5) идентичны. Уравнение (2.9) описывает плотность тока, однако слева записан ток ( $I$ ) и в тексте ниже говорится о силе тока. На с. 34 радикал -COOH назван формилом. Точка с абсциссой  $\lg c = -0,3$  (0,5 М раствор муравьиной кислоты) на графической зависимости, представленной на рис. 5.5 (с. 91), не соответствует вольтамперограмме на рис. 5.4 (с. 90).

Сделанные замечания не умаляют хорошего впечатления от работы, а вопросы носят, как правило, дискуссионный характер. Автору удалось достичь поставленной цели и выполнить намеченные задачи. Диссертация логично построена. Оформлена в соответствии с ГОСТом, единственное отступление от его рекомендаций – это размещение используемых обозначений и сокращений до, а не после основной части. И это сделано в интересах читателя.

Автореферат соответствует содержанию диссертации, которое достаточно полно представлено в 6 публикациях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК: 1 – в «Электрохимии», 3 – в журнале «Конденсированные среды и межфазные границы», который индексируется в

базе данных Scopus, по одной – в «Вестнике ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация» и «Электрохимической энергетике». Результаты прошли апробацию на 11 международных и 2 Российских конференциях.

Тема и содержание работы **соответствуют заявленной научной специальности 1.4.6. Электрохимия**. Направления исследований отвечают следующим пунктам паспорта специальности:

4. «Динамика процессов на межфазных границах» сплавов Ag-Pd с водными растворами кислот. «Электрокатализ» окисления муравьиной кислоты. «Макрокинетика электродных процессов».

5. «Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электрохимико-химических процессов с участием неорганических и органических веществ» при селективном анодном растворении сплавов Ag-Pd и электрохимическом окислении муравьиной кислоты. «Смешанный транспортно-кинетический режим» их протекания.

8. «Теория и приложения процессов фазообразования» палладия при селективном растворении серебра из сплавов Ag-Pd; «процессы электрохимического формообразования», «микро- и наноструктурирование поверхности» этих сплавов.

10. «Оптимизация палладийсодержащих электродных материалов» в низкотемпературных топливных элементах.


Результаты работы рекомендуются для использования на производствах, занятых изготовлением низкотемпературных топливных элементов на полимерной мембране – – производства группы компаний «ИнЭнерджи» и НИЦ «Топаз» (г. Москва), ООО «Прометей РД» (г. Ростов-на-Дону), ПАО «КАМАЗ» (г. Набережные Челны). Рекомендации по продолжению исследований могут быть даны Воронежскому государственному университету, Институту физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Институту проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институту высокотемпературной электрохимии РАН и Уральскому федеральному университету (г. Екатеринбург), Институту катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск).

Диссертация Бедовой Е.В. представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития электрохимии сплавов и низкотемпературных топливных элементов задача: установлены закономерности влияния анодной модификации поверхностного

слоя сплавов Ag-Pd с низким содержанием палладия (4-8 ат.%) на их каталитическую активность при электроокислении муравьиной кислоты, используемой в низкотемпературных топливных элементах. По объему, актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям ВАК РФ, установленным пунктами 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции, а ее автор Бедова Евгения Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв составлен в лаборатории расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН и принят единогласно по результатам обсуждения диссертационной работы Бедовой Е.В. на научном собрании Института (протокол № 2 от 20.03.2025 г.).

Главный научный сотрудник  
лаборатории расплавленных солей,  
доктор химических наук

 Хохлов Владимир Антонович

Старший научный сотрудник  
лаборатории расплавленных солей,  
кандидат химических наук

 Кулик Нина Павловна

25.03.2025



*Подписи Хохлова В.А. и Кулик Н.П. заверяю*

Ученый секретарь  
ИВТЭ УрО РАН, к.х.н.

 Кодинцева Анна Олеговна

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

Адрес: 620066 г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20.

Тел.: +7(343) 374-50-89.

Электронная почта: info@ihte.ru.

Официальный сайт: [https://ihte.ru/?page\\_id=155](https://ihte.ru/?page_id=155).