

Протокол № 447
заседания диссертационного совета 24.2.288.04
от 15.05.2025

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 17 человек. Присутствовали на заседании 15 человек.

Председатель: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович

Присутствовали:

1.	Введенский Александр Викторович	д. х. н., 1.4.4
2.	Козадеров Олег Александрович	д. х. н., 1.4.6
3.	Семенов Виктор Николаевич	д. х. н., 1.4.1
4.	Хохлова Оксана Николаевна	к. х. н., 1.4.4
5.	Бобрешова Ольга Владимировна	д. х. н., 1.4.6
6.	Бутырская Елена Васильевна	д. х. н., 1.4.4
7.	Васильева Вера Ивановна	д. х. н., 1.4.6
8.	Томина Елена Викторовна	д. х. н., 1.4.1
9.	Козадерова Ольга Анатольевна	д. х. н., 1.4.6
10.	Кострюков Виктор Федорович	д. х. н., 1.4.1
11.	Кравченко Тамара Александровна	д. х. н., 1.4.4
12.	Овчинников Олег Владимирович	д. ф-м. н., 1.4.1
13.	Паршина Анна Валерьевна	д. х. н., 1.4.6
14.	Селеменев Владимир Федорович	д. х. н., 1.4.4
15.	Хохлов Владимир Юрьевич	д. х. н., 1.4.4

Из 6 членов совета по специальности 1.4.6. Электрохимия присутствует 5.

Официальные оппоненты по диссертации:

Смирнова Нина Владимировна - доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», кафедра «Химические технологии», профессор,

Алексеев Анастасия Анатольевна – кандидат химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», кафедра электрохимии, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург – положительный отзыв получен.

Слушали:

Защиту диссертационной работы Бедовой Евгении Валерьевны «Развитие поверхности и электрокаталитическая активность анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Вопросы задали: д. хим. наук Кравченко Т.А., д. хим. наук Бутырская Е.В., д. хим. наук Васильева В.И., д. хим. наук Томина Е.В., д. хим. наук Введенский А.В., д. хим. наук Кострюков В.Ф., д. хим. наук Бобрешова О.В.

В обсуждении диссертационной работы приняла участие: д. хим. наук Кравченко Т.А., д. хим. наук Селеменев В.Ф., д. хим. наук Васильева В.И., д. хим. наук Введенский А.В.

Постановили:

На основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Бедовой Евгении Валерьевны отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Результаты голосования: 15 – «за»; «против» – нет; недействительных бюллетеней – нет.

Стенограмма, Протокол счетной комиссии и Заключение диссертационного совета прилагаются.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

15.05.2025



Введенский Александр Викторович

Хохлова Оксана Николаевна

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.288.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»,
МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 15.05.2025 г., № 447

О присуждении Бедовой Евгении Валерьевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Развитие поверхности и электрокаталитическая активность анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите 06.03.2025 г. (протокол заседания № 444) диссертационным советом 24.2.288.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, приказ Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Бедова Евгения Валерьевна, 27.02.1990 года рождения работает Главным технологом в Службе исполнительного директора ООО «ИНЭСИС».

В 2013 году соискатель окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет».

В 2020 г. окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет».

В 2024 г. прикреплена соискателем для подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата наук без освоения программ подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет».

Диссертация выполнена на кафедре физической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Козадеров Олег Александрович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», химический факультет, кафедра физической химии, заведующий.

Официальные оппоненты:

Смирнова Нина Владимировна - доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», кафедра «Химические технологии», профессор,

Алексенко Анастасия Анатольевна – кандидат химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», кафедра электрохимии, ведущий научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном Хохловым Владимиром Антоновичем, доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории расплавленных солей и Кулик Ниной Павловной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории расплавленных солей, указала, что диссертационная работа Бедовой Евгении Валерьевны представляет собой 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 в низкотемпературных топливных элементах. По актуальности проблемы, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности и обоснованности результатов и выводов, диссертационная работа Бедовой Е.В. соответствует требованиям ВАК РФ, установленным п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Бедова Е.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Соискатель имеет 19 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 19, из них в рецензируемых научных изданиях 6. Основные результаты работы доложены на 13 Международных и Всероссийских конференциях. Работы посвящены установлению закономерностей формирования морфологически развитого и электрокаталитически активного поверхностного слоя Ag,Pd-сплавов, подвергнутых селективному растворению при закритических условиях анодной поляризации. В диссертации Бедовой Е.В. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. Авторский вклад составляет 80 %, общий объем – 5 п.л.

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. Bedova E. V. Kinetics of formic acid electrooxidation on anodically modified silver–palladium alloys / E. V. Bedova, O. A. Kozaderov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2024. – V. 60, №3. – P. 233-243.
2. Bedova E. V. Voltamperometry of a kinetically irreversible electrochemical process on a rough electrode / E. V. Bedova, D. I. Kolganova, O. A. Kozaderov // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy [Condensed Matter and Interphases]*. – 2020. – V. 22, №2. – P. 211-218.
3. Bedova E. V. Local parameters of the surface roughness of electrochemically dealloyed Ag-Pd alloys / E. V. Bedova, M. V. Grechkina, O. A. Kozaderov // *Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy [Condensed Matter and Interphases]*. – 2018. – V. 20, № 4. – P. 545-552.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва: 1) Андреев Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, заведующий лабораторией электрокатализа и Воротынцев Михаил Алексеевич, доктор физико-математических наук, профессор,

федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, заведующий лабораторией проточных редокс-батарей и электроактивных материалов. Вопрос: является ли содержание палладия порядка 8 ат. % оптимальным для каталитического эффекта, или указанные качественные результаты могут измениться при других выборах потенциалов и зарядов модификации?

2) Шейн Анатолий Борисович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», профессор кафедры физической химии и Полковников Игорь Сергеевич, кандидат химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», старший преподаватель кафедры физической химии. Вопросы: 1) Почему для селективного растворения Ag,Pd-сплавов использовали растворы, содержащие нитрат калия, нитрат серебра и азотную кислоту? 2) Проводились ли исследования долговечности полученных образцов? Происходит ли изменение морфологии поверхности после электроокисления муравьиной кислоты?

3) Бирюков Александр Игоревич, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет», доцент кафедры аналитической и физической химии, проректор по научной работе. Замечание: В автореферате диссертационной работы представлены информативные электронно-микроскопические изображения, позволяющие описать морфологию полученных структур. Значимым дополнением к электронно-микроскопическим изображениям могло бы стать более подробное описание морфологии поверхностного слоя и обсуждение химического состояния кислорода, зарегистрированного на поверхности рентгеноспектральным микроанализом.

4) Цыганкова Людмила Евгеньевна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина", заведующий кафедрой химии. Вопросов и замечаний нет.

Все отзывы положительные, в них отмечается актуальность работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также достоверность результатов. Замечания носят частный характер и определяют перспективу дальнейших исследований в предложенном диссертантом направлении.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан новый подход к получению электродных материалов с морфологически развитым поверхностным слоем, характеризующихся повышенной электрокаталитической активностью в отношении анодного окисления муравьиной кислоты и основанный на селективном растворении Ag,Pd-сплавов, построенных на основе серебра, при закритических условиях потенциостатической анодной поляризации;

предложена схема процесса анодного окисления муравьиной кислоты на поверхности анодно-модифицированных Ag,Pd-сплавов в водном сульфатном

растворе, включающая стадии дегидрирования и замедленной диссоциативной хемосорбции молекулы HCOOH ;

доказано, что увеличение кинетического тока электроокисления муравьиной кислоты на Ag,Pd -сплавах, подвергнутых закритическому селективному растворению, обусловлено не только увеличением истинной площади поверхности электрода, но и ростом электрокаталитической активности поверхностного слоя анодно-модифицированного сплава;

введены подходы, позволяющие на основе численного моделирования необратимого электродного процесса, осложненного нестационарным диффузионным переносом электроактивного вещества, более корректно учесть шероховатость поверхности электрода в значениях характеристических параметров потенциодинамических измерений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что учет шероховатости поверхности электрода при вольтамперометрическом исследовании кинетики необратимого электрохимического процесса, главным образом, необходим при относительно высоких скоростях сканирования потенциала;

изложена процедура установления кинетических закономерностей электроокисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных Ag,Pd -сплавах с учетом развития их поверхности в ходе селективного растворения;

раскрыты взаимосвязи между режимом анодной поляризации гомогенного Ag,Pd -сплава, морфологическими свойствами и химическим составом его поверхностного слоя, обуславливающими повышение электрокаталитической активности в реакции анодной деструкции HCOOH ;

изучено влияние количественных характеристик шероховатости поверхности анодно-модифицированного Ag,Pd -сплава на кинетические параметры протекающего на ней процесса электроокисления муравьиной кислоты;

проведена модернизация существующей модели вольтамперометрии электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля, позволившая получить новое решение задачи описания кинетики электродных реакций на шероховатой поверхности твердого электрода в потенциодинамическом режиме поляризации.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны основы получения электродных материалов с варьируемыми морфологическими характеристиками высокоразвитого поверхностного слоя и высокой электрокаталитической активностью в отношении процесса электрохимического окисления муравьиной кислоты с применением анодного селективного растворения гомогенных Ag,Pd -сплавов с низким исходным содержанием палладия;

определены условия электрокаталитической активации Ag,Pd -сплава в отношении анодного окисления HCOOH на основании выявленной зависимости степени развития электродной поверхности от потенциала и заряда закритического анодного селективного растворения сплава;

созданы научные основы анодной модификации Ag,Pd -сплавов селективным растворением в водном растворе при закритических условиях потенциостатической поляризации, которые могут быть использованы при разработке электрохимического способа получения электрокаталитически активных материалов для химических источников тока и электролизеров;

представлены перспективы практического использования полученных данных о корреляции между параметрами анодной модификации Ag,Pd-сплавов, морфологическими характеристиками их поверхностного слоя и скоростью электроокисления муравьиной кислоты, которые могут быть положены в основу электрохимической технологии получения новых электродных палладийсодержащих материалов с заданной электрокаталитической активностью.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием современных физических и физико-химических методов исследований с применением точной контрольно-измерительной аппаратуры, показана воспроизводимость результатов;

теория, основанная на известных методах описания кинетических закономерностей нестационарных процессов, и разработанный автором новый теоретический подход к учету шероховатости в кинетике необратимой электродной реакции, не противоречат, а взаимно дополняют друг друга в более глубоком понимании закономерностей электрохимических процессов, протекающего на морфологически развитых твердых электродах в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля;

идея базируется на обобщении накопленных результатов изучения закономерностей морфологического развития поверхности при анодном селективном растворении сплавов, установлении роли шероховатости в кинетике необратимого электродного процесса, осложненного диффузией, систематизации и развитии современных подходов к описанию кинетики электродных процессов на морфологически неоднородных поверхностях;

использовано сравнение авторских данных с представленными в литературе, полученными ранее другими исследователями по рассматриваемой тематике;

установлено, что полученные в диссертационном исследовании результаты не противоречат фундаментальным физико-химическим закономерностям и согласуются с результатами других авторов.

Личный вклад соискателя состоит в участии в общей постановке задач исследования, систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов и подготовке публикаций.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было. Заданы следующие вопросы:

1) Подобные эффекты с другими веществами в этих же или аналогичных системах были ли обнаружены ранее, известны ли они в литературе? 2) Во сколько раз увеличилась активность каталитической поверхности после процедуры модификации? Прямое измерение количества либо исходного вещества, либо продуктов было проведено при этом? 3) Оценивали ли Вы влияние pH на закономерности электроокисления муравьиной кислоты? При каких значениях pH Вы проводили эксперименты? 4) Вы указываете, что на границах кристаллитов у Вас и кислород, и палладий, то есть там у Вас оксиды палладия находятся, правильно? Вы стехиометрию этих оксидов не исследовали? Потому что, если они есть, это означает, что у Вас там есть дефекты. Вы не исследовали? 5) Конкретизируйте, как коррелируют и дополняют друг друга данные по определению характеристик шероховатости поверхности, полученные разными независимыми методами, например, методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. 6)

Можно ли конкретно сформулировать оптимальные условия получения электродов с большой шероховатостью? На основании каких критериев выбирались эти оптимальные характеристики? Значение закритических зарядов - во сколько раз превышение? 7) Какой оптимальный состав сплавов был выбран? Сколько всего было сплавов исследовано, среди скольких был выбран один, проявляющий наибольшую каталитическую активность? 8) Что такое фактор шероховатости? И, соответственно, что значит, что он принимает значения от 1 до 5? 9) Сформулируйте еще раз, какая научная проблема в области электрохимии, в данном случае сплавов, изучалась в данной работе? 10) Происходило ли изменение морфологического состояния каталитически активной поверхности сплава непосредственно в процессе выявления или установления данной каталитической активности? 11) Установлена ли научно обоснованная взаимосвязь электрокаталитической активности поверхностного слоя сплава, и его структурно-морфологическим состоянием поверхности? Через что она реализуется? 12) Скажите, пожалуйста, у Вас везде написано: Ag₄Pd, Ag₈Pd и так далее. Эта цифра 8 к чему относится: к серебру или к палладию? 13) Модификацию сколько по времени проводили? Максимальное время модификации 10 минут. А чем Вы руководствовались? То есть почему ни больше, ни меньше? Может, если бы Вы модифицировали пятнадцать минут, было бы в полтора раза больше эффект? 14) На какую глубину происходила модификация поверхности? То есть, сколько это от общей толщины электрода у Вас действовало в процессе этой обработки? 15) Вы пишете, что, в практической значимости: «что это может быть использовано для получения новых электродных материалов с заданной электрокаталитической активностью». Каких конкретно электродных материалов и в каких процессах?

Соискатель Бедова Е.В. ответила на задаваемые ей вопросы и привела собственную аргументацию: 1) Согласно литературным данным именно палладий преимущественно используется как катализатор в отношении электроокисления муравьиной кислоты, так как он проявляет наиболее высокий электрокаталитический эффект. Для электрокаталитических реакций с участием других органических веществ чаще используется платина. В отношении именно муравьиной кислоты, согласно литературным данным, используется палладий. Подобная работа не проводилась для сплавов платины с каким-либо электроотрицательным компонентом. 2) Можно рассмотреть на примере циклических вольтамперограмм. Так, на компактном палладию при скорости сканирования потенциала, например, 100 мВ/с, плотность тока порядка 4 мА/см², а для сплава Ag₄Pd порядка 30 мА/см², то есть в несколько раз выше. В работе прямое определение продуктов не проводили. 3) Влияние рН в работе мы не исследовали, а использованная концентрация муравьиной кислоты была взята для выявления наиболее выраженного эффекта. 4) Основной целью данной работы было выявить именно роль селективного растворения, морфологического развития в кинетике электроокисления муравьиной кислоты, поэтому вклады таких факторов, как образование кислородсодержащих веществ, мы не рассматривали. 5) Данные СЭМ-изображений визуально показывают, что после селективного растворения при выбранных нами режимах модификации происходит развитие поверхности, причем существенное, так как трещины регистрируются достаточно четко. Данные рентгеноспектрального микроанализа были использованы для определения химического состава модифицированных сплавов. Для количественной характеристики локальной морфологии мы использовали метод атомно-силовой микроскопии, потому что именно обработка АСМ-данных, полученных после

модификации сплава позволила нам определить размеры шероховатостей. Количественные характеристики методом СЭМ поверхности не находили, эти данные анализировали только качественно. 6) Необходимым условием для развития поверхности модифицированных сплавов является именно превышение критических значений электродного потенциала и электрического заряда, которые были получены в работе и уточнены хроноамперометрическим методом для данных сплавов. И на основании именно данных величин выбирали режимы анодной модификации, которые могли бы привести к такому существенному развитию поверхностного слоя. Значения критических зарядов – превышение в пятьсот раз. 7) В настоящей работе наибольшую электрокаталитическую активность показал сплав Ag₈Pd. В работе исследован целый ряд сплавов от 4 до 80 атомных процентов палладия. 8) Фактор шероховатости - это параметр, показывающий, во сколько раз истинная площадь электрода больше геометрической площади. Значение 1 означает, что поверхность электрода представляет собой идеально гладкую, и истинная площадь поверхности равна геометрической площади поверхности. Если фактор шероховатости больше единицы, это значит во столько раз увеличена истинная площадь поверхности по сравнению с геометрической. 9) В работе установлены закономерности формирования электрокаталитической активности сплавов, модифицированных в результате селективного растворения, в отношении анодного окисления муравьиной кислоты. 10) В рамках электрохимических исследований электроокисления муравьиной кислоты скорость окисления была неизменной, что подтверждается воспроизводимостью хроноамперометрических и вольтамперометрических данных, поэтому мы считаем, что морфологическое состояние и электрокаталитическая активность не изменялась в ходе измерений 11) Увеличение кинетических токов окисления кислоты на модифицированных сплавах, во-первых, обусловлено увеличением истинной площади поверхности, и в работе мы учитывали данный фактор, а во-вторых, увеличением самой электрохимической активности поверхности за счет особого энергетического состояния палладия в поверхностном слое. 12) Это атомное процентное содержание палладия. 4 атомных процента палладия. 13) Если время электролиза увеличить, то, конечно, скорее всего, степень развития поверхности увеличится, и каталитический эффект увеличится. 14) Возможно, несколько микрометров, если исходить из СЭМ-изображений. 15) Практически палладиевые катализаторы электроокисления муравьиной кислоты используются для низкотемпературных топливных элементов. В практике разработаны такие топливные элементы, которые работают именно на окислении муравьиной кислоты, и для них наиболее подходящими катализаторами являются уже не платина, а палладий.

На заседании 15.05.2025 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, заключающейся в установлении закономерностей влияния анодной модификации поверхностного слоя Ag₈Pd-сплавов с низким содержанием палладия на их каталитическую активность в процессе электроокисления муравьиной кислоты, важной для развития электрохимии сплавов и низкотемпературных топливных элементов, присудить Бедовой Е.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации,

участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали:
«за» – 15, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



Введенский Александр Викторович

Ученый секретарь
диссертационного совета



Хохлова Оксана Николаевна

15.05.2025 г.

