

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **ДОБРОВЕЦЬКОЇ Оксани Ярославівни** “Електрохімічне осадження каталітично активних наночастинок Pd-Au у середовищі органічних апротонних розчинників”, що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

Дисертаційна робота Добровецької Оксани Ярославівни присвячена вирішенню важливої науково-технічної задачі з розроблення наукових основ і технологічних засад електрохімічного осадження каталітично активних наночастинок Pd-Au за імпульсного режиму електролізу в середовищі органічних апротонних розчинників: диметилсульфоксиду (DMSO) та диметилформаміду (DMF), для одержання високоефективних біметалевих наноструктурованих електродів.

Актуальність теми дисертації.

Питання розробки перспективних електрохімічних технологій, пов'язаних з прогнозованим отриманням нових функціональних матеріалів, визначаються запитами практики.

Напрямок досліджень з розвитку теорії та практики нових технологій електрохімічного одержання дисперсних металів, перспективних моно- та біметалічних наносистем та наноматеріалів, започаткований на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин НУ «Львівська політехніка» під науковим керівництвом доктора технічних наук, професора Кунтого Ореста Івановича, є вельми важливим. Перспективним з огляду на можливість поєднання позитивних характеристик окремих складових, навіть проявлення синергетичного ефекту, є застосування технологій отримання біметалевих наноструктурованих систем паладій-золото, насамперед, з метою надання матеріалу каталітичної активності. Це є важливим і актуальним для потреб сучасного виробництва, зокрема, енергетичної та хімічної галузей.

На кафедрі вже були проведені успішні роботи з електрохімічного синтезу наночастинок Pd-Au з DMF розчинів на поверхні ІТО-скла в імпульсному режимі, встановлені деякі кореляції між морфологією осаду та значенням катодного потенціалу. Але розвиток технологічних процесів електроформування таких систем все ще гальмується браком фундаментальних досліджень зв'язку електрохімічної кінетики та структурочутливих властивостей осадів, таких як каталітична активність. До того ж, багатофакторність дії умов осадження (складу електроліту та електричних параметрів електролізу) дуже ускладнює прогнозований фінішний результат. Цим обумовлена необхідність проведення дослідження всіх ланок класичної тріади «синтез – структура – властивості» для таких систем.

Представлена робота є логічним продовженням робіт з цього напрямку. В ній досліджується електроосадження частинок Pd, Au, та Pd-Au на поверхню склографіту в середовищі диметилсульфоксиду (DMSO) та диметилформаміду (DMF), крім цього, розглядається отримання вищенаведених частинок гальванічним заміщенням на основі з магнію, а також досліджуються каталітичні властивості в реакції окиснення метанолу для всіх отриманих наноструктурованих електродів. З позицій даної роботи каталіз на нанорозмірних частинках розглядається як прояв хімічного розмірного ефекту, що є вельми цікавим з наукової точки зору. Саме тому, ця дисертаційна робота, направлена на пошук та оптимізацію електролітів та режимів електролізу для одержання функціональних каталітичних біметалевих наноструктурованих систем Pd-Au/GC, без сумніву є актуальною.

Метою дисертаційної роботи було розроблення наукових основ і технологічних засад електрохімічного осадження каталітично активних наночастинок Pd-Au за імпульсного режиму електролізу в середовищі органічних апротонних розчинників.

Зв'язок роботи з державними науковими програмами, планами, темами.

Дисертація виконана як самостійний фрагмент планових фундаментальних науково-дослідницьких робіт кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” у відповідності до держбюджетної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України “Одержання наночастинок дорогоцінних металів імпульсним електролізом” (№ ДР №0114U001699).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертації, їх достовірність.

Достовірність одержаних результатів базується на системності підходу автора до обробки експериментальних даних, а також до вибору сучасних фізико-хімічних та електрохімічних методів дослідження.

Це підтверджується коректністю постановки задач наукової роботи, комплексним характером дослідження та апробацією його на міжнародних та всеукраїнських конференціях. Обсяг наукового матеріалу достатній для обґрунтування положень та висновків, винесених на захист. Всі висновки та рекомендації, які зроблені дисертантом, обґрунтовані.

Характеристика дисертаційної роботи.

Дисертація написана по класичному типу і викладена на 148 сторінках, містить 71 рисунок та 8 таблиць, складається зі вступу, літературного огляду, та трьох експериментальних розділів, висновків, списку використаної літератури, що містить 175 найменувань, списку умовних позначень, символів і скорочень, та п'яти додатків.

У *вступі* обґрунтовано актуальність виконаного дослідження, конкретизовані його мета і основні завдання, висвітлено наукову та практичну важливість питань, що складають предмет дослідження дисертаційної роботи, а також надано загальну характеристику роботи. Описано об'єкти дослідження і використані методи, деталізовано особистий внесок здобувача. Подано перелік конференцій та симпозіумів, на яких оприлюднювались результати наукових досліджень дисертанта, показано зв'язок наукових досліджень з науковими планами Національного університету «Львівська політехніка».

Перший розділ присвячено системному аналізу напрямків одержання високоєфективних каталітично активних біметалевих наноструктурованих електродів, огляду сфер їх застосування. Показана перспективність використання металевих та біметалевих наноструктурованих систем, зокрема Pd-Au, як ефективних каталізаторів, проаналізовано їх склад, морфологію, властивості. Викладено сучасні уявлення та проведено оцінку переваг та недоліків методів їх формування. Показана доцільність і можливість застосування нестационарних режимів електролізу та використання електролітів на основі органічних апротонних розчинників.

У *другому розділі* наведено опис реактивів, матеріалів, електролізної установки, методик формування наноструктурованих біметалевих електродів та методів досліджень їх кількісного складу, морфології, електрохімічних та каталітичних властивостей.

У *третьому розділі* наведено результати експериментального дослідження одержання наночастинок Pd-Au на поверхню склографіту імпульсним електролізом з DMSO та DMF розчинів паладію(II) хлориду та гідрогену тетрахлоороаурату(III) за присутності струмопровідних додатків тетрабутиламонію перхлорату Bu_4NClO_4 / або тетраетиламонію хлориду Et_4NCl . Автором встановлено вплив значень катодного потенціалу, режиму та тривалості електролізу, його електричних параметрів, температури електроліту, концентрації компонентів розчину та їх співвідношення на склад осаду Pd-Au, форму частинок, їх розмір та розподіл по поверхні основи. Проаналізовано подібність та відмінності таких кореляцій для формування частинок Pd, Au, та Pd-Au. Знайдено зворотню залежність розміру частинок Pd-Au та пряму залежність ступеню заповнення ними поверхні та вмісту паладію в осаді, від потенціалу осадження. Встановлено робочі параметри електролізу - діапазони катодних потенціалів, параметри імпульсного струму імпульс/пауза $\tau_{\text{ім}}:\tau_{\text{п}}=6:300$ мс, температуру (35°C), диметилсульфоксидне середовище.

Четвертий розділ містить результати експериментальних досліджень із формування у DMF середовищах наночастинок Pd-Au гальванічним заміщенням на магнії. Зміна вмісту обох компонентів в осаді Pd-Au непропорційне зміні співвідношення концентрацій $[\text{PdCl}_2]:[\text{HAuCl}_4]$; основним параметром впливу на вміст компонентів у системі Pd-Au є концентрація їх сполук у розчині.

П'ятий розділ присвячено дослідженню каталітичної активності одержаних наноструктурованих Pd-Au/GC електродів у електрохімічному окисненні метанолу в лужних розчинах. Співвідношення компонентів у наноструктурованих бінарних

системах є одним із головних характеристик ефективності їхньої каталітичної дії. Збільшення вмісту паладію в осаді пришвидшує повне окиснення метанолу. Наведені результати дослідження каталітичної активності, що свідчать про перевагу розробленого наноструктурованого плівкового Pd-Au/GC каталізатора порівняно з нано-Au каталізатором (в 1.5 рази) та Pd-Au каталізатором (в 2 рази), одержаним з водних розчинів. Найкращі електрокаталітичні властивості мають Pd-Au/GC каталізатори, що містять 50-70% паладію.

Новизна дослідження та отриманих результатів.

Наукова новизна виконаної роботи полягає в наступному:

1. Показана можливість керування процесом електрохімічного одержання каталітично активних наночастинок Pd-Au в середовищі органічних апротонних розчинників, для цього вперше запропоновано, обґрунтовано і використано перспективний метод імпульсного електроосадження: за кожного циклу імпульс-пауза відбувається утворення зародків та їх ріст, що дає змогу кількістю циклів задавати тип осаду (від дискретних частинок та їх агломератів до наноплівки) та розміри наночастинок.

2. Вперше експериментально встановлено умови за яких паладій та золото співосаджуються з утворенням сфероподібних частинок Pd-Au та їх агломератів із розмірами 50...260 нм на склографіті: діапазон потенціалів -0.3...-1.5 В з розчинів диметилсульфоксиду (DMSO) складу: (0.001М...0.004)М PdCl₂ + (0.001...0.004)М H[AuCl₄] + 0.05М Bu₄NClO₄, за тривалості імпульсу 6, паузи – 300 мс, температури 35°C. Виділено основні чинники впливу на склад наоосаду Pd-Au: це, по-перше, концентрація PdCl₂ та H[AuCl₄], та, по-друге, значення катодних потенціалів (збільшення E_{кат.} в діапазоні -0.3...-1.5 В призводить до практично лінійного росту вмісту паладію в осаді).

3. Вперше встановлено, що за співосадження паладію та золота з розчинів диметилформаміду (DMF) гальванічним заміщенням на магнієвій поверхні формуються осаді Pd-Au із сферичних мікро- та наночастинок.

4. Вперше для одержаного в імпульсному режимі з диметилсульфоксиду на склографіті наноструктурованого електролітичного паладій-золота (PdAu/GC) виявлено каталітичну активність в реакції анодного окиснення метанолу.

Практичне значення результатів дослідження.

Розроблені склади електролітів та режими електрохімічного одержання високоефективних біметалевих наноструктурованих електродів з наночастинами Pd-Au, які проявляють каталітичну активність у реакції анодного окиснення метанолу, можуть бути використані на практиці в технологіях електрохімічної, енергетичної галузі, мікроелектроніці, сенсорах.

Значимість отриманих результатів для промислового використання не викликає сумніву. Отримані зразки каталітично активного наноструктурованого Pd-Au/GC з розміром частинок 30...100 нм пройшли випробовування у ТОВ “Автономні джерела струму” (м. Великі Мости), згідно яких була підтверджена їх висока ефективність, що дозволило рекомендувати їх для практичного

застосування в прямих метанольних паливних елементах.

Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри хімії і технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка” для викладання дисциплін за спеціальністю «Технічна електрохімія»: “Нові електрохімічні системи і електрохімічні технології у промисловості, охороні довкілля та енергетиці” та “Методи досліджень електрохімічних систем і процесів”.

Пріоритетність та новизна розробок захищена трьома патентами України.

В той же час дисертаційна робота не позбавлена ряду недоліків:

1. До дисертації загалом:
 - Як *об’єкт дослідження* вказана назва дисертаційної роботи.
 - Автор використовує неконкретні поняття: «дифузійний фактор», «дифузійні чинники», «дифузійний вплив» тощо. Що автор вкладає в ці поняття і яка в них різниця? Новоствореним є термін «нанобіметали» (стор.1, 18, 37...), краще вживати «біметалеві наноструктуровані системи». Автор також вживає термін «наномізація» (стор.25), у чому суть цього явища/метода стосовно досліджуваної в роботі системи? Чому використано термін «гальванічне заміщення», а не «цементация» або «контактний обмін»?
 - В дисертації змішуються поняття «подвійний електричний шар», «приелектродний шар», та «на поверхні електроду».
 - Невдалими є вирази, наприклад, «дендритноструктурованих» (стор.22), «раціональні» умови осадження (стор. 9), «циклічна вольтамограма» (стор.16), «ускладнює стабільність процесу», «окиснення метанолу на поверхні Pd-Au каталізатора є біфункціональним» (стор.35), «світлина» (стор.47, 48), «наноосад», «паладійв», тощо.
Треба використовувати загальноприйнятну наукову термінологію згідно IUPAC, ISE.
2. До методики:
 - В методичній частині автором наведено загальновідомі характеристики речовин із довідників, що не є доцільним.
 - Тривіальною є схема, що наведена на рис.1.11.
3. До третього розділу:
 - Не ясно, звідки одержані дані рис.3.4, що відповідають $\tau_{\text{ім.}}=3$ та 20мс (згідно переліку, дисертантом досліджені тільки $\tau_{\text{ім.}}=6; 10; 15$ та 25мс), та зроблено висновок про недоцільність застосування імпульсів менших за 6 мс? Наведене на рис.3.4 зменшення густини струму осадження за режимів, де тривалість імпульсу менша за 6 мс, автор пояснює ростом опору розчину. Таке твердження треба було б довести використанням методу електрохімічної імпедансної спектроскопії. Бо, вірогідно, судячи з механізму розряду, опір розчину повинен зменшуватися.
 - З рис.3.6 не витікає, що «початок сумісного відновлення іонів Pd(II) та Au(III) відбувається при $E=-0,4\text{В}$, $j=0,67\text{ А дм}^{-2}$ », як написано на сторінці 60. Якщо процес контролюється дифузією, то не ясно, чому струм досягає таких значень і як на це може впливати «чужа фаза»? Який вихід за струмом?

- Не ясно яким чином за допомогою SEM фіксувався початок формування саме плівок наноструктурованих Pd-Au/GC. У підпису до рис.3.21 вказано $\delta=30\text{nm}$. Що це, товщина сформованої плівки? В тексті це ніяк не обговорюється. Як це значення було встановлено?
 - При виявленні впливу фонового електроліту, при дослідженні анодної поведінки Pd та Au у розчині тетрабутиламонію перхлорату чи аналізувалася природа анодної плівки?
4. До четвертого розділу:
- В чому сенс досліджень гальванічного заміщення? Чим обгрунтований вибір саме магнію як основи для контактного осадження Pd-Au?
 - З наведених даних навряд чи можна стверджувати про наявність безіндукційного періоду при осадженні паладію на магнії з DMF розчинів PdCl₂ (рис.4.1). Це визначається іншими методами.
5. До п'ятого розділу:
- Каталітичну активність одержаних осадів розраховували за рівнянням 5.7 (стор.104) за струмами піків окиснення метанолу, в дисертації не наводяться розраховані чисельні дані. До того ж опонент зовсім не впевнений, що збільшення піків дифузійних струмів, може свідчити про наявність електрокаталітичного ефекту. Про це могли б свідчити параметри уповільненого розряду, такі як перенапряга, струм обміну, та інші.
 - Автор декларує зростання електрокаталітичної активності Pd-Au/GC із збільшенням вмісту Pd в осаді. Чи зробив автор спробу отримувати частинки з задалегідь відомим вмістом паладію, тобто прогнозувати склад осаду (наприклад, на основі встановлених залежностей співвідношень концентрацій PdCl₂ та H[AuCl₄] (стор.66), варіюванням параметрів електролізу)? В дисертації немає чітких рекомендацій для отримання осадів з максимальним вмістом паладію, тобто каталізаторів з вищою ефективністю.
6. По оформленню дисертаційної роботи:
- В списку літературних посилань відсутнє посилання [20]. У розділі «Вступ. Актуальність» перший абзац є неузгодженим. На стор.18 на початку розділу повторена дослівно частина вступу. Рисунок 3.9 містить в собі рисунок 3.6 (останній можна було б не наводити окремо). Порядковий номер 5.7 повторюється для двох різних рівнянь (стор.104 та стор.107). Подекуди зустрічаються описки та неточності (наприклад, стор. 12, 14 (в назві розділу), 33, 43, 52-56, 69, 75, 117, 130).

Вказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи **Добровецької О.Я.** і можуть розглядатися як побажання подальшого удосконалення одержаних результатів у майбутній науковій діяльності. Висновки відповідають меті та завданням дослідження і об'єктивно відображають отримані дані. Оцінюючи дисертаційну роботу в цілому, її варто охарактеризувати як достатню за обсягом експериментального матеріалу та за рівнем аналізу результатів, закінчену в рамках поставлених перед дисертантом завдань.

Дисертаційна робота написана українською мовою, оформлена належним чином, матеріал викладено послідовно, ілюстрації виконані на належному рівні. В цілому текст дисертації свідчить про достатньо високий науковий рівень автора дисертаційної роботи.

Повнота викладу матеріалів дисертації в опублікованих працях

Результати дослідження опубліковано в двадцяти двох публікаціях; з них: 5 статей у наукових фахових виданнях України (2 – у журналах наукометричної бази SCOPUS); 2 – в іноземних періодичних наукових виданнях (SCOPUS); 3 патенти України; 12 – у матеріалах конференцій. У публікаціях відображено всі основні положення дисертаційної роботи. Роботи не є тотожними за змістом. Матеріали дисертації апробовано на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Автореферат дисертації за змістом та формою відповідає чинним вимогам і містить основні положення дисертації.

Тема роботи відповідає спеціальності 05.17.03 – технічна електрохімія.

Висновки

Дисертаційна робота Добровецької О.Я. є завершеною науково-дослідною працею, характеризується актуальністю, науковою новизною, обґрунтованістю наукових положень, їх достовірністю. Отримані результати, висновки, розкривають її наукову та практичну цінність – встановлення основних закономірностей впливу значень катодного потенціалу, тривалості та технологічних параметрів електролізу, температури електроліту, концентрації компонентів розчину та їх співвідношення на склад осаду, форму частинок, їх розмір та розподіл по поверхні основи, для електроформування каталітично активних частинок Pd-Au на склографітовій основі для розробки нових високоефективних електрохімічних технологій. Робота відповідає вимогам МОН України до дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, та відповідає п.п. 9, 11, 12 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор – **Добровецька Оксана Ярославівна** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія.

Офіційний опонент:

Провідний науковий співробітник
відділу електрохімічного матеріалознавства
та електрокаталізу
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України,
старший науковий співробітник,
доктор технічних наук

Підпис О.Л. Берсірова засвідчую:
Вчений секретар ІЗНХ НАН України
канд. хім. наук



О.Л. Берсірова

Л.С. Лисюк