



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»

Миусская пл., д. 9, Москва, 125047  
Тел.: 8 (499) 978-87-33  
Факс: 8 (495) 609-29-64  
E-mail: rector@muctr.ru; http://muctr.ru  
ОКПО 02066492; ОГРН 1027739123224  
ИНН/КПП 7707072637/770701001

04.10.2017 № АМ-01/2418  
На № 208/219 от 14.09.2014



«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

доктор химических наук, профессор

А.Г. Мажуга

« 4 » октября 2017 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Медведевой Елены Александровны «Разработка технологии синтеза тонкопленочных композитных Pt/C электродов методом магнетронного распыления для электрохимических сенсоров токсичных газов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Диссертационная работа Е.А. Медведевой направлена на разработку эффективных, недорогих и компактных электрохимических сенсоров (ЭХС) с повышенной чувствительностью и селективностью определения токсичных газов – сероводорода и монооксида углерода. Наиболее важное значение проблема определения токсичных газов имеет для предприятий добычи и переработки нефти и газа, металлургической и химической промышленности и т.п.

Важнейшим элементом ЭХС является рабочий электрод, выполняющий несколько функций: он должен пропускать газ, играть роль катализатора, обладать электропроводностью и не допускать вытекания жидкого электролита. Рабочий электрод ЭХС состоит из каталитически активного слоя, нанесенного на тонкую газопроницаемую подложку, в качестве которой, как правило, используются различные виды пористого фторопласта.

Таким образом, разработка технологии, позволяющей изготавливать электроды в промышленных масштабах и обеспечивающей воспроизводимость основных характеристик сенсоров на их основе **является актуальной.**

#### Научная новизна:

В ходе исследований автором получены новые научные результаты, основными из которых являются:

1. Впервые исследован процесс формирования тонкопленочных нано-композитных каталитически активных Pt/C слоев на пористые фторопластовые подложки и разработана технология изготовления электродов для электрохимических газовых сенсоров методом магнетронного со-распыления.



2. Впервые исследованы электрохимические свойства активной поверхности Pt/C катализатора, напыленного на пористую фторопластовую подложку, с помощью метода циклической вольтамперометрии.

3. Показано, что более высокая селективность к угарному газу разработанного Pt/C рабочего электрода в сравнении с электродом, изготовленным по традиционной технологии, связана с формированием частиц платины с большим разбросом их размеров и более высокими кристаллографическими индексами.

4. Впервые определены параметры и характеристики электрохимических сенсоров  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}$  с тонкопленочными нанокомпозитными Pt/C электродами.

#### **Практическая значимость:**

1. Впервые синтезированы электроды для электрохимических сенсоров методом магнетронного распыления с высокой воспроизводимостью в промышленных масштабах по групповой технологии.

2. Применение Pt/C катализатора на пористых фторопластовых подложках позволило улучшить основные характеристики газовых сенсоров сероводорода и угарного газа, такие как селективность, чувствительность, порог обнаружения, время срабатывания.

3. Полученные сенсоры позволяют расширить диапазон измерения концентрации токсичных газов, вследствие их высокой селективности, воспроизводимости и стабильности рабочих характеристик.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 105 наименований. Работа изложена на 112 страницах, содержит 39 рисунков и 18 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

**Глава 1** представляет собой обзор литературы по теме диссертации. В данной главе достаточно подробно описывается классификация и принципы работы химических и электрохимических сенсоров, рассматриваются основные материалы и технология изготовления электродов для ЭХС. На основании литературных данных автор делает вывод о перспективности технологии изготовления платино-углеродного (Pt/C) электрода на газопроницаемой мембране, основанной на магнетронном распылении композитной мишени.

**Глава 2** посвящена разработке технологии нанесения платино-углеродного каталитического слоя на газопроницаемую фторопластовую подложку. Представлена схема установки для магнетронного распыления, исследовано влияние параметров процесса на скорость образования, равномерность нанесения, толщину и газопроницаемость платино-углеродного каталитического слоя. Представлены результаты анализа химического состава, чистоты и структуры поверхности полученного Pt/C слоя с использованием современных методов исследований. Показано, что полученная мелкодисперсная пленка точно повторяет рельеф подложки, при этом в узлах «ромбов» подложки частицы платины агломерируют. По результатам анализа химического состава композита с учетом того, что содержание платины в нем превышает значение перколяционного порога (15-20 ат.%), автор делает вывод о том, что кластеры платины образуют перколяционную сетку, приводящую к металлической проводимости пленок. На



основании проведенных работ сформулированы параметры оптимального режима нанесения Pt/C композита методом магнетронного распыления.

**Глава 3** посвящена результатам электрохимического исследования Pt/C композитов. Оценку площади поверхности композита, определяющей каталитическую активность сенсора, проводили методом циклической вольтамперометрии. В разделе 3.1. подробно представлено описание методики и устройства трехэлектродной ячейки с жидким электролитом, используемых для проведения исследований. В качестве объектов исследования были выбраны 5 образцов, полученных методом магнетронного распыления и образец с «намазным» электродом. В разделе 3.2 представлены результаты определения площади активной поверхности и размера частиц платины и чувствительности ЭХС по монооксиду углерода. По результатам анализа циклических вольтамперограмм и сканирующей электронной микроскопии сделано заключение о том, что «намазной» электрод содержит кластеры платины приблизительно одинакового размера с преобладанием грани (100), в то время как напыленные образцы характеризуются наличием кластеров различного размера и граней разной ориентации. На основании проведенных исследований автор делает вывод о том, что оптимальным значением толщины напыляемого нанокompозитного Pt/C каталитического слоя является 400 – 450 нм, при котором обеспечивается создание эффективного двойного электрического слоя на границе электрод-электролит и формирование стабильной во времени сетки платины, приводящей к осуществлению перколяционного механизма проводимости.

**В главе 4** представлены результаты исследований характеристик электрохимических сенсоров с образцами Pt/C электродов, синтезированных методом магнетронного распыления с толщиной каталитического слоя 400 и 430 нм и содержанием платины 90 и 70 мас.% соответственно (образцы № 3 и № 5), а также ЭХС с «намазным» электродом с толщиной слоя 1000 нм и 100% содержанием платины (образец № 6). В работе были определены следующие характеристики ЭХС: чувствительность, перекрестная чувствительность, время отклика (время установления показаний), долговременная стабильность, температурная зависимость фонового тока и коэффициента чувствительности, зависимость чувствительности ЭХС от давления, зависимость чувствительности ЭХС от влажности, воспроизводимость ЭХС, предел обнаружения, дрейф сигнала. Наиболее важным результатом исследования, по нашему мнению, является установленное отсутствие чувствительности напыленных образцов по СО, а ЭХС с «намазным» электродом – по сероводороду. Предел обнаружения по монооксиду углерода для образца № 6 составил  $4 \text{ мг/м}^3$ , что соответствует 0,2 от ПДК рабочей зоны. Для образцов № 3 и 5 предел обнаружения по сероводороду составил 0,81 и  $1 \text{ мг/м}^3$  (0,08 – 0,1 от ПДК рабочей зоны) соответственно. Важным результатом работы является конкурентоспособность разработанных ЭХС продемонстрированная в результате сравнительного анализа с промышленными аналогами.

#### **Замечания по работе:**

1. В литературном обзоре недостаточно подробно приведены характеристики платино-углеродных структур и типов их проводимости на различных видах подложек.

2. В работе при рассмотрении различных типов электродов, указана массовая составляющая платины и углерода. Учитывая наличие перколяционного



механизма проводимости данного композита, представляется более правильным указывать атомный процент содержания платины и углерода в композите.

3. Как следует из текста диссертации, селективность электрода синтезированного методом магнетронного распыления объясняется наличием кластеров платины различных размеров и граней платины с различными кристаллографическими индексами. Достоверность данного утверждения подтверждается данными циклической вольтамперометрии. Однако представляется полезным продолжить исследования с помощью рентгеновского дифрактометра для полного подтверждения выдвинутой гипотезы

4. В работе используются названия химических соединений, не соответствующие номенклатуре ИЮПАК, например «угарный газ», «двуокись», «окись» и т.д. Также следует отметить использование сленговых или отраслевых терминов, например «намазный электрод».

Перечисленные выше замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

**Достоверность** полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, проведение экспериментов на аттестованных экспериментальных стендах и аналитическом оборудовании (энергодисперсионный спектрометр Princeton Gamma-Tec, конфокальный рамановский микроскоп с возможностью работы в режиме атомно-силового микроскопа WITec alpha300 RA), воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике.

Практическая значимость работы подтверждается тем, что разработанная технология магнетронного напыления тонкопленочных C/Pt нанокompозитных электродов была внедрена в технологический процесс ФГУП «СПО «Аналитприбор» и ООО «ИЗОВАК», и был налажен серийный выпуск электрохимических сенсоров на сероводород и угарный газ с электродами нового типа.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях Государственных корпораций «Роскосмос» и «Росатом».

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе **пять** научных статей в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Диссертационная работа Медведевой Елены Александровны является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно на достаточном высоком научном уровне.

По своему содержанию диссертационная работа Медведевой Елены Александровны «Разработка технологии синтеза тонкопленочных композитных Pt/C электродов методом магнетронного распыления для электрохимических сенсоров токсичных газов» соответствует паспорту научной специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники в части формулы специальности «создание новых и совершенствование существующих технологий и оборудования для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, проводников и технологических сред, а также



приборов на их основе...» и области исследований «Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники».

Диссертация Е.А. Медведевой представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения важных прикладных задач в области синтеза электродов электрохимических сенсоров, имеющих существенное значение для электронной техники.

По актуальности, новизне и практической значимости диссертация «Разработка технологии синтеза тонкопленочных композитных Pt/C электродов методом магнетронного распыления для электрохимических сенсоров токсичных газов» соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Медведева Елена Александровна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Отзыв на кандидатскую диссертацию Е.А. Медведевой рассмотрен и одобрен на заседании кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» 03 октября 2017 года (протокол №2).

Заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии  
кандидат химических наук, доцент

  
Магомедбеков  
Эльдар Парпачевич