

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Кращенко Татьяны Геннадьевны на тему “Адсорбция и анодные процессы на поликристаллическом золоте в щелочных глицинсодержащих растворах”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Исследование электрохимических процессов в водных растворах органических веществ является актуальной темой, как для теоретической, так и прикладной электрохимии. Проведение научных исследований на золотых электродах, широко используемых в сфере катализа и при разработке топливных элементов, способствует лучшему пониманию механизмов и общих закономерностей реакций, протекающих с участием поверхности этого металла. Выбор в качестве реагента аминокислоты, а именно, глицина способствует развитию представлений о процессах в биологически активных системах. Выполненное диссертантом изучение такой сложной системы, как щелочной водный раствор глицина, в которой реакции с участием анионов глицина и OH^- протекают взаимосвязано, представляют значительный интерес для разработки методов анализа сопряженных реакций. Несомненным достоинством представленной работы является учет взаимосвязи адсорбционных и кинетических явлений, что в значительной степени способствует достоверности при определении механизма процесса.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые систематически изучено электрохимическое поведение глицина в щелочной среде в широкой области потенциалов. Метод линейной вольтамперометрии развит применительно к системе, в которой протекает окислительно-восстановительный процесс в условиях совместной адсорбции реагента и продукта. Спектроскопическими методами определены формы существования кислорода на золоте и области потенциалов их существования, зависящие от условий проведения эксперимента, и определена наиболее применимая изотерма адсорбции их количественного описания. Аналогичные методы применены и к продуктам окисления глицина. Показана взаимосвязь анодных процессов окисления глицин- и гидроксид ионов. Определена роль форм адсорбированного кислорода в окислении глицина. Определена природа лимитирующей стадии окисления глицина на золоте.

Достоверность результатов и степень обоснованности выводов диссертации обеспечивается использованием современных методов и средств измерения, а также грамотным применением методов обработки и анализа результатов эксперимента. Достоинством работы является то, что традиционные электрохимические методы исследований дополнены спектроскопическими методами. Результаты работы

диссертанта прошли проверку специалистов при их публикации в российских научных журналах, а также при обсуждении на российских и международных конференциях.

Практическая значимость работы состоит в том, что экспериментальные результаты и заключения материала диссертации могут быть использованы в технологиях процессов с участием аминокислот, а также могут быть востребованы в области научных исследований электрохимических процессов с участием органических соединений.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитированной литературы, Диссертация изложена на 181 странице, включая 61 рисунок и 23 таблицы.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, а также 3 тезиса доклада. Основные результаты докладывались на российских и международных конференциях. Публикации соответствуют специальности 02.00.05 – электрохимия.

Общая характеристика работы.

Во введении четко изложена актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, защищаемые положения, определены научная новизна и практическая значимость результатов.

В первой главе (литературный обзор) основные термодинамические и кинетические модели описания адсорбции веществ на поверхности, рассмотрены диагностические критерии установления кинетики электрохимической реакции при использовании метода линейной вольтамперометрии. Обсуждается роль адсорбированного кислорода в электрокаталитических реакциях на золотом электроде, формы его существования на поверхности золота, включая образование оксидов золота. Критически анализируются данные по изучению адсорбции и электроокислению глицина на металла.

Во второй главе (методика эксперимента) четко описаны установка, методы и условия проведения эксперимента. Дана характеристика методов, применяемых для обработки первичных экспериментальных результатов. Подробно описаны методы выполнения адсорбционных измерений, включая играющие важную роль при проведении исследований на поверхности металлов способы определения истинной поверхности электродов.

В третьей главе (методика анализа результатов) дано описание диагностических критериев анализа кинетики электрохимических реакций для метода линейной вольтамперометрии при совместной адсорбции реагентов и продуктов реакции.

Основная часть диссертации разделена на три главы (четвертую, пятую и шестую).

В четвертой главе изложены результаты изучения процесса адсорбции и электроокисления гидроксид-ионов на золоте и рассмотрены возможного существования ионов OH^- и продуктов их окисления на поверхности электрода и определена изотерма адсорбции и ее параметры для описания адсорбции кислородсодержащих частиц на золоте.

В пятой главе приведены результаты исследования изучения процесса адсорбции и электроокисления глицин-ионов на золоте, осложненные адсорбцией ионов OH^- и продуктов их окисления. Определены формы продуктов окисления глицина и области потенциалов, в которых эти формы существуют. Выбрана форма изотермы адсорбции для описания адсорбции в изученной системе и определены ее параметры.

В шестой главе выполнен графо-кинетический анализ процесса окисления гидроксид- и глицин-ионов на золоте. Рассчитаны парциальные и суммарные вольтамперные кривые изученных процессов. Последние находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными результатами.

В целом диссертационная работа производит хорошее впечатление наличием тесной взаимосвязи между представленными научными результатами. Она тщательно оформлена и соответствует специальности 02.00.05 – электрохимия. Тем не менее, имеется ряд замечаний, которые приведены ниже.

1. Поскольку создание описательных адсорбционных моделей не является целью соискателя, п.1.1 литературного обзора можно было изложить более сжато, ограничившись сводкой основных изотерм адсорбции и краткой характеристикой моделей, положенных в их основу, без математической детализации выводов уравнений, ограничившись лишь ссылками на соответствующую литературу.

2. Методы, описание которых дано в п.1.3.2, применимы не только к золоту, но и к другим металлам. Этот пункт следовало бы назвать “Методы изучения электрохимических процессов на металлах”.

3. Золото является не слабым, как утверждается на с.33, а довольно сильным адсорбентом. Подтверждением этого является, например, ряд адсорбционной активности металлов из [Paik W., Genshaw M.A., Vockris J.O'M. // J. Phys. Chem. -1970. –V.74. – P.4266].

4. Согласно результатам на с.97-98 для системы $\text{Au}|\text{OH}^-$, на поверхности фиксируется CO_2 . За счет чего он образуется, если электролитом является NaOH без добавок? Попадает ли CO_2 в раствор в достаточном количестве в результате контактов реактивов с воздухом, несмотря на деаэрацию растворов и ячейки (см. методическую часть), но в этом случае CO_2 в щелочной среде переходит в карбонат-ион с волновым

числом $1450 - 1420 \text{ см}^{-1}$. Не может ли частота 2340 см^{-1} быть отнесена к какому-то продукту взаимодействия золота с щелочью?

Заключение.

Автореферат диссертации полностью отражает идеи и выводы диссертации. Основные научные результаты опубликованы в научных журналах, соответствующих специальности 02.00.05 – электрохимия, и тезисах докладов научных конференций.

Диссертационная работа Кращенко Татьяны Геннадьевны на тему “Адсорбция и анодные процессы на поликристаллическом золоте в щелочных глицинсодержащих растворах” является научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. Научная новизна и практическая полезность, а также достоверность полученных результатов и выводов не вызывает сомнений.

Диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор Кращенко Татьяна Геннадьевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Кандидат химических наук, доцент,
старший научный сотрудник
лаборатории электрохимии
гетерогенных систем
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18
Телефон (383)3324002
root@solid.nsc.ru

Рогожников
Николай Андреевич

Подпись Н.А. Рогожникова заверяю
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН
к.х.н.

Дата 10.07.2019.



Т.П. Шахтшнейдер