

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Т.Г. Кращенко "Адсорбция и анодные процессы на поликристаллическом золоте в щелочных глицинсодержащих растворах» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Несмотря на то, что исследованию электродных процессов в водных растворах органических соединений посвящены не только оригинальные статьи, но и целые монографии, проблема выявления закономерностей адсорбции и окислительно-восстановительных превращений аминокислот на благородных металлах всё еще недостаточно изучены. Между тем, эти сведения необходимы для создания различных сенсорных устройств и датчиков, биосовместимых материалов и могут оказаться полезными при разработке биотопливных элементов. Кроме того, золото в ряде случаев является перспективным электродным материалом, например в щелочной среде, где оно в отличие от платины не отравляется некоторыми каталитическими ядами, в частности монооксидом углерода (CO), и аккумулирует химически и электрохимические активные формы кислорода. Благодаря этому золото может использоваться как катод водородно-кислородного топливного элемента.

Сложность исследования щелочного раствора глицина (Gly) заключается в том, что на золоте области потенциалов, в которых протекают адсорбция и электродные процессы с участием Gly⁻ и OH⁻ перекрываются, а сам золотой электрод может окисляться. Следовательно, эти реакции не являются независимыми, поэтому достигнуть поставленной цели научной работы весьма непросто. В частности, парциальные токи окисления Gly⁻ не могут быть найдены простым вычитанием фоновых токов из регистрируемых. Отсутствие надежной информации о природе интермедиатов окисления в системе Au|Gly⁻,OH⁻,H₂O серьезно затрудняет интерпретацию результатов кинетических исследований. По этой причине необходим учет взаимовлияния парциальных электродных реакций, что, хотя, безусловно,

усложняет научную задачу диссертантки, но выводит научную актуальность её работы на более высокий уровень. В связи с этим актуальность диссертационной работы Т.Г. Кращенко не вызывает сомнения не только с научной, но и практической точки зрения.

Характеризуя работу в целом, следует выделить целенаправленность в постановке работы, широкий ассортимент физико-химических и аналитических методов исследования, а также большой объем полученного Т. Г. Кращенко экспериментального материала. К достоинствам работы относится всестороннее рассмотрение и измерение адсорбции кислородных соединений на золоте в щелочном растворе. Убедительно доказано, что адсорбционное накопление атомарного кислорода на поликристаллическом золоте адекватно описывается моделью Тёмкина. К такому выводу диссертантка пришла, анализируя циклические вольтамперограммы, полученные на золотом электроде в растворах с различной концентрацией NaOH и при варьировании скорости наложения потенциала. При этом показано, что существование выявленных адсорбционных и фазовых соединений кислорода с золотом определяется не только концентрацией OH⁻, но и скоростью сканирования потенциала электрода.

Ценным является и получение автором диссертации системы диагностических критериев, анализ которых позволил сделать вывод о степени кинетической обратимости стадии переноса заряда и природе доминирующего адсорбата (Ox или Red).

Заслуживает внимания исследование диссертанткой природы адсорбированных частиц и продуктов анодного процесса в системе Au/OH⁻, H₂O, проведенное в водном растворе методом *in situ* ИК-спектроскопии отражения на золотом электроде в широкой области потенциалов. ИК-анализ состояния поверхности золотого электрода в совокупности с данными вольтамперометрических экспериментов и анализом литературных данных позволил выявить наиболее вероятные процессы с участием OH⁻, протекающих на золоте при различных потенциалах.

Сильной стороной рассматриваемой диссертационной работы представляется мне исследование адсорбции и электроокисления глицинат-ионов и продуктов их анодной деструкции на поверхности золотого электрода. В целом эта часть работы заслуживает высокой оценки, поскольку изучаемая система сама по себе довольно сложна, а реакции анодного окисления анионов Gly^- и OH^- кинетически сопряжены. Как уже отмечалось, в такой системе нельзя определить парциальную i, E -зависимость для электроокисления глицина формальным вычитанием вольтамперограмм, полученных в системах $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$. Для решения такой задачи диссертантке потребовалось использовать графо-кинетический метод анализа сложных многостадийных сопряженных реакций. Справившись с этой трудной задачей, автор диссертации впервые установила, что кинетика электроокисления Gly^- не является собственной, а подчинена кинетическим закономерностям процесса окисления OH^- .

Достоверность и новизна основных положений работы не вызывает у меня возражений. Однако в порядке дискуссии следует заметить следующее.

1. В обширном и грамотном литературном обзоре рассмотрены основные феноменологические модели адсорбции, диагностические критерии установления кинетики электродной реакции в методе линейной вольтамперометрии, подробно проанализированы данные по адсорбции кислорода и его роли в электрокаталитических реакциях на золотом электроде, а также по адсорбции на нем и электроокислению глицина. К сожалению, обзор получился слишком подробным и по объёму (50 стр.) скорее подходит к докторской, нежели кандидатской диссертации. Добросовестное отношение автора к анализу литературы похвально, но следовало, вероятно, избегать второстепенных деталей и короче формулировать некоторые рассуждения.

2. Широкое использование в работе различных электрохимических методов и ИК-спектроскопии отражения безусловно заслуживает положительной оценки. Однако, как мне представляется, полезным было бы

использовать и другой известный метод *in situ* - эллипсометрию, хорошо сочетающейся с контролем потенциала металлического электрода. Тем более, что золото по ряду причин является весьма удобным материалом для изучения на нем адсорбции эллипсометрическим методом.

3. В литературном обзоре (п.1.1) Т.Г. Кращенко детально проанализировала вид восьми различных феноменологических изотерм адсорбции и обсудила изменения в форме изотерм, вносимые учетом эффектов диссоциации или димеризации адсорбата, а также переходом к модели многоместной адсорбции. Однако при обработке своих экспериментальных данных по адсорбции кислородсодержащих частиц на золоте (п.4.2.2, рис.4.17-4.19) была задействована лишь база изотерм одноцентровой адсорбции. Доказав применимость модели Тёмкина к адекватному описанию их адсорбции в одной части работы, в графо-кинетическом анализе (Глава 6, стр. 140) диссертантка остановилась «для простоты» на предположении, что адсорбция подчиняется модели Лэнгмюра.

4. Диссертация написана грамотным языком и хорошо оформлена. Однако полезно было бы ввести список сокращений и обозначений, его отсутствие затрудняет иногда чтение работы. Имеются в диссертации, хотя и малочисленные, опечатки. Например, заполнение поверхности золота глицином и продуктами его деструкции оценивалось надо полагать не вычитанием Θ^{Σ} из $\Theta^{[O]}$, как написано на стр.130, а наоборот. В табл. 6.2. исчезла строка с величинами констант скоростей обратных реакций, хотя соответствующая им графа была предусмотрена.

Эти замечания не затрагивают основных выводов диссертации и не изменяют ее высокой положительной оценки. В целом диссертация Кращенко Т.Г. является завершённой научно-исследовательской работой и содержит новое решение актуальной задачи по выявлению особенностей адсорбции и анодных процессов на поликристаллическом золоте в щелочных водных глицинсодержащих растворах. Основные результаты диссертации

опубликованы, докладывались на научных конференциях и нашли полное отражение в автореферате.

Работа Т.Г. Кращенко - законченное научное исследование, отвечающее требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 № 842, т.к. совокупность полученных в ней результатов является решением задачи, имеющей существенное значение для электрохимии. Её автор, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Доктор химических наук,
профессор, заведующий лабораторией
физико-химических основ ингибирования
коррозии металлов ФГБУН «Институт
физической химии и электрохимии
им.А.Н.Фрумкина РАН»

/Ю.И. Кузнецов/

119 991 Москва, Ленинский проспект д. 31
Тел. 8-495-334-85-90
kuznetsov@ipc.rssi.ru

Подпись Кузнецова Ю.И. заверяю

Ученый секретарь ИФХ РАН
кандидат химических наук



/И.Г. Варшавская/