## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Горшкова Владислава Сергеевича «Наночастицы серебра и меди в ионообменных матрицах (МФ-4СК, КУ-23) в реакции восстановления кислорода при катодной поляризации», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

Несомненным преимуществом электродных материалов на основе ионообменных матриц, которые выбраны автором диссертационной работы для исследования электровосстановления молекулярного кислорода, является их управляемый синтез путем изменения структуры и размеров пор исходного прекурсора полимера, природы И восстановителя. Интенсификация химических электрохимических И реакций использованием – актуальное и наночастиц металлов современное направление физической химии. Изученная в работе роль размерного и ионообменного факторов в кинетике и динамике катодного восстановления кислорода позволяет внести существенный вклад в понимание процессов глубокого обескислороживания водных растворов. Диссертация Горшкова Сергеевича является продолжением Владислава цикла исследований, направленных на характеризацию электросорбционных свойств композитов на основе ионообменников, работа выполнена с оригинальных электрохимических привлечением систем исследования, что позволило экспериментально обосновать расчет динамики редокс-сорбции кислорода, учесть химические свойства металлического компонента электродного материала.

Цель диссертации – определение роли размерного и ионообменного факторов в кинетике и динамике восстановления растворенного в воде кислорода на нанокомпозитах металлов (Ag, Cu) с ионообменными матрицами (МФ-4СК, КУ-23) в условиях катодной поляризации – отражает несомненную актуальность работы. Соответственно в задачи диссертации входили исследование кинетики переноса заряда в процессе восстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде с тонкопленочным нанокомпозитом металл (Ag, Cu) – ионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit DLC Supra 30, кинетики диффузионного переноса в процессе восстановления кислорода на вращающемся электроде поляризацией единичного зерна нанокомпозита (Ag, Cu) – ионообменник КУ-23, динамики восстановительной сорбции кислорода из воды на зернистом слое нанокомпозита металл (Ag, Cu) – ионообменник КУ при катодной поляризации, разработка рекомендаций по организации процесса обескислороживания глубокого сорбционно-мембранных воды В электролизерах при катодной поляризации.

Диссертация содержит новые и фундаментальные подходы к изучению кинетики и динамики восстановительной сорбции кислорода из водных растворов на гранулированных нанокомпозитах с различными наночастицами металлов. В работе впервые установлено, что присутствие

наночастиц металла в композите приводит к протеканию кислородной реакции по четырехэлектронному механизму, результатом чего является повышение внешнедиффузионного тока. Предельный ток по кислороду, полученный на единичном сферическом зерне нанокомпозита металлсодержанием металлического ионообменник с высоким практически не зависит от размера частиц металла (Ag, Cu) и ионной формы полимерной матрицы, что отвечает стадии внешнедиффузионного переноса кислорода. При поляризации слоя композита предельным током в силу неравномерности распределения концентрации кислорода по высоте процесс лимитируется стадией внешней диффузии на выходе, а на остальной части слоя имеет место диффузионно-кинетический контроль. Наиболее яркое влияние природы металлических наночастиц, выражающееся в различных проявляется в допредельном режиме скоростях внутренних стадий, показано, протекание процесса работе что поляризации. B электровосстановление кислорода в предельном диффузионном режиме возможно путем разделения зернистого слоя на ступени малой высоты.

Особо необходимо отметить практическую значимость результатов В работе впервые реализован непрерывный диссертации В.С. Горшкова. уровнем заданным кислорода воды C удаления ИЗ Решение электролизере. многоступенчатом сорбционно-мембранном практической увеличить эффективность позволит подобной задачи обескислороживания замкнутых охлаждающих систем.

**Достоверность** полученных в диссертационной работе В.С. Горшкова результатов обоснована использованием прецизионных электрохимических и физических методов исследований, методов физико-химического анализа и математического моделирования.

Диссертация представлена на 148 страницах, включая 42 рисунка и 17 таблиц. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованной литературы из 224 источников.

## Основные результаты работы:

Во введении автор приводит постановку цели и задачи работы, формулирует актуальность, научную новизну и практическую значимость работы, формирует положения, выносимые на защиту.

В первой главе дается детальный обзор литературы, посвященный вопросу исследования реакции восстановления кислорода на различных материалах. В начале, дается общее представление о характеристиках металл-полимерных нанокомпозитов, описываются известные сведения о редокс-сорбции кислорода. По порядку усложнения исследуемых систем, приводятся общие данные о протекании реакции восстановления в водных растворах, на компактных электродах, а затем и на нанокомпозитных электродах с различными положками. В конце обзора литературы кратко охарактеризованы основные методы обескислороживания воды.

Во второй главе представлена подробная характеристика изучаемых систем и экспериментальных методов исследования. Описаны методики химического осаждения металлов в перфторированную

мембрану МФ-4СК сульфокатионообменную И макропористый сульфокатионообменник КУ-23, даны физико-химические характеристики используемых ионообменных материалов и активного угля. Состояние металла на поверхности и в порах полученных нанокомпозитных материалов исследовались физическимим методами, такими как электронная, атомно-силовая и просвечивающая электронная микроскопия. Количество осажденного металла определялось энергодисперсионным анализом, средний размер кристаллитов металлов в ионообменной матрице КУ-23 вычислялось из метода рентгенофазового анализа. Представлена методика определения истинной площади поверхности нанокомпозитов с мембраной МФ-4СК и активным углем. Приведено описание методов электрохимического исследования нанокомпозитных материалов. Кроме сорбционно-мембранные представлены электролизеры исследования динамики восстановления кислорода на зернистых слоях нанокомпозитов. Описан алгоритм проведения статистической обработки результатов экспериментов.

Третья глава посвящена исследованию кинетики восстановления кислорода на тонкопленочных нанокомпозитах металл – ионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit DLC Supra 30 для выявления закономерностей протекания стадии переноса заряда, что является важным восстановления объяснения поведения процесса кислорода ДЛЯ поляризации. допредельном режиме Автор описывает химического синтеза нанокомпозитов и вычисления электрохимически активной площади поверхности полученных материалов. Используя методы циклической вольтамперометрии найдены тафелевские наклоны, общее участвующих в реакции, определены плотности число электронов, предельного тока в пленке нанокомпозита, рассчитаны плотности токов обмена.

В четвертой главе представлено описание исследования кинетики диффузионного переноса кислорода в единичном зерне нанокомпозита металл – сульфокатионообменник КУ-23. Представлены результаты синтеза нанокомпозитов. Методом циклической вольтамперометрии было исследовано влияние бифункциональной природы полученных материалов на величину плотности предельного диффузионного тока по кислороду. Электрохимическая стабильность нанокомпозитов была подтверждена хроноамперометрическими исследованиями.

В пятой главе описаны результаты исследования динамики удаления кислорода из проточной воды в сорбционно-мембранных электролизерах с засыпкой зернистого слоя нанокомпозита металл — сульфокатионообменник КУ-23 при катодной поляризации с учетом влияния размерного и ионообменного факторов. Полученные данные подтвердили математическую модель и позволили спрогнозировать работу промышленного варианта установки для обескислороживания воды. Представлена технологическая схема глубокого обескислороживания воды в открытой проточной системе.

Высокая оценка результатов диссертационной работы Горшкова В.С. не исключает некоторых замечаний.

- 1.2 разделе обзор B дается современных теоретических представлений физико-химии редокс-сорбции кислорода нанокомпозитных материалах. Обзор достаточно исчерпывающий, однако, по мнению оппонента, он мог бы быть более цельным и последовательным. Автор описывает различные стадии процессов сорбции-восстановления, выявленные в предшествующих исследованиях; однако оппонент не нашел анализа связи между природой/структурой нанокомпозитов и условиями указанных процессов, с одной проведения стороны, И определяющими стадиями, с другой. Недостаточно освещены работы, в которых изучается размерный фактор влияния наночастиц на кинетику электровосстановления кислорода.
- 2. В диссертации (раздел 5.1, рис. 5.3) описывается интересное явление, обнаруженное автором: снижение степени обескислороживания воды во времени в случае зернистого слоя НК Си<sup>0</sup> КУ-23 с восстановителем Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Оппонент согласен, что причиной этого явления может быть влияние внутренних стадий. Однако появление таких стадий может привести лишь к замедлению суммарной скорости процесса. Это означает, что используемая в работе внешнедиффузионная модель, в которой вклад внутренних стадий считается пренебрежимо малым, должна выполняться лишь при малых временах процесса обескислороживания, когда скорость этого процесса максимальная. Тем не менее при малых временах расчеты с помощью модели не согласуются с экспериментом. Отсюда следует, что автору следовало бы обратить на это внимание и выяснить причины такого несоответствия. Однако этот момент оставлен без внимания.
- 3. Еще одно замечание дискуссионного характера. На стр. 101 утверждается: «При гальваностатической поляризации сплошного зернистого слоя стационарным током от единого катода концентрация кислорода по высоте электролизера будет изменяться линейно». Это верно при условии, что плотность тока не меняется по высоте электролизера, см. уравнение (5.3). Однако оппонент не нашел в диссертации обсуждения характера распределения плотности тока по высоте. Имеется уравнение (5.2), связывающее предельную плотность тока с концентрацией растворенного кислорода. Но аналогичное уравнение, справедливое при допредельном токе, отсутствует. От чего зависит плотность тока в электролизере, если задано напряжение на электродах или скачок потенциала на элементарной камере?
- 4. Имеется очень небольшое число опечаток: стр. 25: вместо «вращающем» должно быть «вращающемся»; стр. 56: вместо 0.24 ммоль/см<sup>3</sup> должно быть, видимо, 0.24 ммоль/дм<sup>3</sup>; стр. 89 и 90: лишнее «для» на последней строчке; стр. 95, 4-я строка снизу: пропущено «в» перед «H<sup>+</sup>-форме».

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационного исследования Горшкова В.С. Работа изложена грамотным

научным языком, аккуратно оформлена, автореферат соответствует тексту диссертации. Необходимо отметить большое число публикаций результатам исследования: Горшков В.С. является соавтором 5 статей, опубликованных в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ; из них четыре статьи индексированы в ISI и представлены неоднократно Результаты диссертации Scopus. Всероссийских и международных конференциях. Автором получен патент № глубокого полезную модель устройства ДЛЯ 105284 на обескислороживания воды, что подтверждает практическую значимость работы.

Диссертационная работа Горшкова В.С. «Наночастицы серебра и меди в ионообменных матрицах (МФ-4СК, КУ-23) в реакции восстановления является катодной поляризации» полноценным кислорода при законченным диссертационным исследованием, выполнена на высоком научном уровне и представляет собой весомый вклад в развитие современной физической химии наносистем и электрохимии композитных электродных материалов. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным пунктом 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842. Автор диссертации Горшков Владислав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Никоненко Виктор Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет»

03 февраля 2015

Никоненко В.В.

350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Тел. 8-861-219-95-73

e-mail: nikon@chem.kubsu.ru

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»

Подпись Никоненко В.В. удостоверяю

управления жадро

И.И.Миронова