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» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Уникальные свойства, которые проявляют металлы в нанодисперсном состоянии, открывают большие возможности в создании новых композитных электроактивных и электрокаталитических материалов, чему посвящена диссертационная работа В.С.Горшкова. Особый интерес представляют объемно-пористые электроды с наночастицами металла, распределенными на поверхности и в объеме носителя, который одновременно является активным компонентом. В качестве такого носителя может быть использована ионообменная полимерная матрица. Очевидно, что для создания такого материала с заданными свойствами необходимо установить полную картину физико-химического механизма процессов, происходящих при участии частиц металлов, особенно когда они оказываются в поле сильного полиэлектролита.

Результаты изучения наночастиц металлов в ионообменных матрицах в реакции восстановления кислорода в условиях электрохимической поляризации востребованы и необходимы для решения важнейшей практической задачи - удаления кислорода из воды. Очистка водных растворов от кислорода является серьезной научно-технической проблемой во многих современных технологиях, поэтому диссертационное исследование В.С.Горшкова, безусловно, является актуальным.

Целью работы было: изучение роли размерного и ионообменного факторов в процессе восстановления кислорода на композитах «наночастицы Ag и Cu-сульфокатионообменная матрица» и редокс-сорбции растворенного в воде кислорода в сорбционно-мембранных электролизерах.

Соответственно, были решены следующие задачи: создание нанокомпозитных материалов, детальное описание их физико-химических характеристик, изучение кинетических свойств в последовательно усложняющихся системах – тонкопленочных, гранулированных, зернистых слоях без и с катодной поляризацией.

Диссертационная работа изложена на 148 страницах и хорошо структурирована. Она и состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 224 источника, как отечественных, так и зарубежных. Диссертация содержит 42 рисунка и 17 таблиц.

Основные научные результаты.

Исследования наночастиц серебра и меди на тонкопленочных системах показало: каталитическая активность этих металлов проявляется уже при концентрации всего 0,2-0,3%мас. Скорость восстановления кислорода оказалась на уровне платины и палладия. Определяющую роль играет размерный эффект: малые частицы за счет развития и дефектности поверхности приобретают избыточную энергию и проявляют по кислородной реакции высокую плотность тока обмена, которая даже при такой концентрации близка данной характеристике компактного металла.

При переходе к единичным сферическим гранулам с большим, для придания электронной проводимости, содержанием металлического компонента (30-60%мас) отмечены важные кинетические закономерности. В общем случае плотность предельного тока высока и не зависит от природы электродного материала, вида металла и ионной формы полимера. Однако, для образцов, когда металл осаждали тетраоксодисульфатом динатрия и тетрагидроборатом натрия, плотность предельного тока была в 2-3 раза меньше. Автор предполагает, что это связано с присутствием в системе примесей химического осаждения и оксидных образований, увеличивающих сопротивление.

Переход к зернистому слою сопровождается усложнением процесса поглощения кислорода. В условиях допредельного тока четко выявлена

каталитическая роль нанокомпозита. Редокс-сорбция кислорода происходит химически и электрохимически. Диссертант обосновал и реализовал идею о возможности вывода процесса в стационарный режим, разделив зернистый слой на малые (до 1.5см) ступени с поляризацией каждой из них своим током, близким предельному, что можно считать его основной заслугой.

Несомненно, заслуживает внимания ещё одно решение, позволяющее удачно использовать ионообменные свойства полимерного носителя. Для снижения электрического сопротивления, а также в качестве источника необходимых для проведения процесса ионов Н+ анодные камеры установки были заполнены сульфокатионообменником КУ-23 и катодные камеры-нанокомпозитом на основе ионообменника в Н-форме. Это позволило не применять электролиты и проводить обескислороживание деионизованной воды.

Таким образом, выявлен механизм процесса, найдены кинетические и динамические закономерности и показана важная роль размерных и ионообменных свойств нанокомпозитов в процессе редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды. На основании полученных результатов разработаны рекомендации и приемы, позволяющие вывести систему на стационарный режим функционирования в условиях, близких к предельным, с возможностью достижения предельно низкого уровня обескислороживания, 2 ppb.

Логическим заключением стала модель сорбционно-мембранной системы, позволяющая в стационарном режиме протока воды и внешнего электрического тока проводить её глубокое обескислороживание ($\leq$ 10 мкг/л). Модель защищена патентом..

Используемые методы исследования, приборное оснащение, характеристики исследуемых систем и происходящих процессов соответствуют современному уровню, полученные с их помощью экспериментальные результаты не противоречат аналогичным, известным из литературы, что

позволяет сделать вывод о достоверности результатов, полученных в диссертационной работе.

Систематические сопоставления приведенных сведений, установленные закономерности, теоретические расчеты, а также общий уровень работы позволяют заключить, что выводы, сделанные в работе, вполне обоснованы.

Вопросы и замечания:

1. Частицы размером в 100- 400 нм и тем более их ассоциаты вряд ли можно считать наноразмерными в том смысле, в котором их рассматривают в рамках современных представлений о нано дисперсных системах. В связи с этим хотелось бы, чтобы автор обосновал правомерность применения представлений о причинах проявления исключительных свойств наночастиц к объектам такого размера.

2. Поскольку целью работы заявлено выявление роли размерного фактора, интересно было бы проследить зависимость целевых свойств композитов от размера частиц металла и его концентрации в более широком диапазоне, так как в диссертации сопоставляются главным образом свойства металлосодержащих композитов и компактных металлов.

3. Наличие тафелевского наклона начального участка поляризационной кривой для серебряных и медных композитов (Глава 3) есть, по мнению автора, проявление стадии адсорбции кислорода. Конкретные исследования адсорбции кислорода на наночастице позволили бы дать обоснование этого положения и составить представление о природе образующегося адсорбционного комплекса.

4. В Главе 4 высказано предположение о снижении предельного диффузионного тока влиянием внутренних стадий. В частности, наночастицы металлов, полученные боргидридом, на натриевой форме ионообменной матрицы дают низкое значение тока. Есть много работ по химической кинетике о влиянии примесей на скорость реакций. Замедление реакций столь велико, что полностью выйти в диффузионный режим просто не удается. Эти работы следовало учесть при организации опыта.

В целом работа В.С. Горшкова важна как с точки зрения физической химии (размерный и ионообменный факторы в нанонауке), так и в плане реализации целевой задачи – глубокого удаления растворенного в воде кислорода без применения дорогостоящих металлов (Pt, Pd).

Автореферат и опубликованные работы отражает основное содержание работы. Диссертация написана логично, грамотно. Основное содержание диссертации изложено в 16 научных работах, из которых 5 научных статей опубликовано в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ, имеется патент на полезную модель. Результаты апробированы на Международных и Всероссийских конференциях.

Считаю, что по уровню поставленных и решенных научных проблем и качеству полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842, а её автор Горшков Владислав Сергеевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
кафедры физической химии,
химического факультета
Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»
119991, ГСП-1, г. Москва,
Ленинские горы, д.1, стр.3.
Телефон: 8(495)939-44-98.
e-mail: takotelnikova@mail.ru

Т.А. Котельникова

Декан химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
Академик РАН

В.В.Лунин

05.02.2015