

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
«Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН»
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
(495)952-59-27 www.ips.ac.ru
e-mail: tips@ips.ac.ru



Хаджиев С.Н.

«09» февраля 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

1. Актуальность работы

Многие современные отрасли экономики выдвигают жесткие требования по содержанию растворенного кислорода в технологической воде, применяемой в их производствах. Содержание растворенного кислорода в стандартно подготовленной воде, как правило, не превышает 8 мг/л, но в энергетике, например, требование составляет 5 мкг/л, а в микроэлектронике – не более 1 мкг/л. Поскольку ультрачистая вода как самостоятельный продукт на рынке отсутствует, задача разработки эффективных технологий и компактного оборудования для ее производства в соответствии с потребностями отдельных производств является актуальной.

Электрохимическое удаление растворенного кислорода из воды основано на реакции восстановления кислорода с использованием нанокомпозитов металл-ионообменник, в данном случае это наночастицы меди и серебра, диспергированные в ионообменных матрицах (МФ-4СК,

меди и серебра, диспергированные в ионообменных матрицах (МФ-4СК, КУ-23). Следует отметить, что несмотря на бурное развитие нанохимии в последние 15-20 лет, многие аспекты этой области современной науки требуют дальнейшего детального изучения. Так, не всегда очевидны сорбционные возможности наночастиц, а тем более их катализическая активность. Многие факты говорят об отсутствии пропорциональной закономерности свойств частиц от размерного фактора. Более того, имеются прямые доказательства влияния стабилизирующей основы, на которую осаждены наночастицы, на поведение последних, в особенности, если это ионообменная матрица. Поэтому диссертационная работа Горшкова В.С., посвященная исследованию закономерностей сорбционной и катализической активности наночастиц серебра и меди в ионообменных матрицах (МФ-4СК, КУ-23) в реакции восстановления кислорода при катодной поляризации, является актуальной задачей.

2. Структура и содержание работы

Диссертационная работа Горшкова В.С., выполненная в Воронежском государственном университете, состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, изложена на 148 стр. текста, содержит 18 таблиц и 39 рисунков. Список цитируемой литературы включает 224 наименования.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируется цель и основные задачи проведенных исследований.

В первой главе, представляющей собой литературный обзор, дана общая характеристика нанокомпозитов типа металл-полимер-активированный уголь. Автор рассматривает проблему, связанную с влиянием размера металлических наночастиц в связке со свойствами полимерной матрицы носителя, которая должна обеспечивать равномерное распределение наночастиц и их термодинамическую стабильность. В результате анализа литературных данных автор приходит к выводу, что при проведении исследований реакции восстановления кислорода с применением

нанокомпозитов сложного состава необходимо рассматривать совокупные вклады размерного (размер введенных наночастиц металлов) и ионообменного (структура и свойства матрицы сульфокатионита) факторов на механизм последовательных стадий электровосстановления кислорода и конечную эффективность процесса.

Во второй главе диссертации описана методика химического осаждения металлов (Ag, Cu) в полимерные матрицы. Состояние металла на поверхности и в объеме полученных материалов охарактеризовано современными физико-химическими методами исследования.

Изучена кинетика переноса заряда с применением тонкопленочного нанокомпозита Ме/МФ-4СК/АУ, нанесенного на поверхность врачающегося дискового графитового электрода. Кинетика диффузионного переноса изучена на единичном зерне нанокомпозита Ме/КУ-23. Изучение динамики редокс-сорбции кислорода из дистиллированной воды проведено в сорбционно-мембранных электролизерах с катодной поляризацией зернистого слоя нанокомпозита Ме/КУ-23, при протоке дистиллированной воды через катодную и анодные камеры. Проблема снижения омического сопротивления была решена путем засыпки в анодные камеры сульфокатионообменника КУ-23 с матрицей в H^+ -форме.

В третьей главе диссертации представлены результаты исследования кинетики процесса на стадии переноса заряда в реакции восстановления кислорода нанокомпозитами. Установлено, что количество металла, осажденного в пленку композита состава мембрана МФ-4СК – активированный уголь Norit DLC Supra 30, составляет $\sim 0.24\div 0.30\%$ от массы мембранны независимо от типа восстановителя и числа циклов насыщения-восстановления, что указывает на осаждение металла в зоне ионогенных центров мембранны.

В экспериментах с врачающимся электродом (компактный графит, покрытый пленкой металлсодержащего композита) по зависимости предельного диффузионного тока от скорости вращения электрода выявлено

участие примерно трех электронов в реакции восстановления кислорода. Этот результат отличается от известных данных для такого же электрода, покрытого смесью полимера МФ-4СК с активированным углем, где процесс протекает по двухэлектронному механизму. Автор полагает, что число электронов возрастает вследствие участия в реакциях восстановления кислорода осажденных наночастиц металлов. При этом восстановление кислорода происходит не только на поверхности, но и в порах формующего пленку композита полимера МФ-4СК. При этом процесс, в основном, контролируется внешнедиффузионным переносом кислорода. Однако частичный вклад вносят также стадии внутридиффузионного (в массе нанокомпозита) переноса кислорода, а также и заряда.

Величины плотности токов обмена в реакции электровосстановления кислорода составили $\sim(0.1\div2.0)\cdot10^{-6}$ А/м². Эти значения близки к известным данными для других металл-полимерных композитов, что свидетельствует о каталитической активности полученных металлсодержащих композитов.

В четвертой главе изучена кинетика диффузионного переноса кислорода в нанокомпозитах при переходе к гранулированным объектам с высоким содержанием металлического компонента без углеродного наполнителя. Было показано, что в этих системах происходит четырехэлектронный маршрут восстановления кислорода, а предельный ток соответствует замедленной стадии диффузии на целом ряде систем. В некоторых случаях ток понижается, как полагает автор, из-за осложнений со стороны процессов с участием материала нанокомпозита (например, образование твердофазных оксидов). Как правило, это характерно для нанокомпозитов в Na-форме и не характерно для H-формы, что говорит о существенной роли ионообменного фактора и позволяет сделать выбор в пользу нанокомпозитных систем с наиболее высокими значениями предельного диффузионного тока по кислороду.

В пятой главе представлены результаты исследования процесса динамики редокс-сорбции кислорода зернистым слоем катодно-

поляризумого нанокомпозита. Было показано, что при гальваностатической поляризации зернистого слоя нанокомпозита «металл–ионообменник» предельным диффузионным током в зоне выхода из электролизера, большая часть материала поляризуется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. При этом уровень концентрации кислорода в воде, выходящей из электролизера, определяется стадиями процесса, которые протекают во внутренних зонах нанокомпозита, где расположены зерна металлов. Степень редокс-сорбции кислорода со временем выходит на стационарный уровень. Одновременно в серебросодержащих нанокомпозитах содержание кислорода на выходе из зернистого слоя близко к теоретически рассчитанному. В случае медьсодержащих нанокомпозитов уровень содержания кислорода в обработанной воде ниже, что связано с повышенной скоростью саморастворения наночастиц меди ввиду их малого размера.

Выведение процесса редокс-сорбции кислорода на зернистом слое нанокомпозита металл–ионообменник в диффузионный режим было достигнуто разделением зернистого слоя на участки малой высоты с поляризацией каждого из них собственным предельным диффузионным по кислороду током. Но при такой организации процесса начальный этап осложнен реакциями внутри нанокомпозита и система ведет себя так же, как без поляризации. С течением времени, по мере химического окисления наночастиц металла в нанокомпозите, его химическая активность падает и процесс сводится к электрохимическому восстановлению кислорода, что приводит к стабилизации уровня концентрации кислорода на выходе.

Полученный результат, безусловно, достоин внимания при условии его экономической приемлемости.

3. Научная новизна диссертационной работы

1. Изучен процесс восстановления содержащегося в воде кислорода с применением многофункционального тонкопленочного нанокомпозита на основе ионообменной мембранны МФ-4СК, наполненной дисперсией

металлов (Ag, Cu) и активированным углем Norit DLC Supra 30. Присутствие наночастиц металла в композите приводит к переходу от двухэлектронного механизма реакции, характерного для углеродного компонента, к четырехэлектронному, свойственному компактным металлам.

2. Полученные значения плотностей токов обмена ($i_0=(0.1\div 2.0)\cdot 10^{-6} \text{ А}/\text{м}^2$), рассчитанные на электрохимически активную площадь поверхности, свидетельствуют о каталитической активности композитов Me(Ag, Cu)/МФ-4СК/АУ в реакции электровосстановления кислорода, обусловленной наличием наночастиц серебра и меди.

3. Установлено, что при гальваниостатической поляризации зернистого слоя нанокомпозитов «металл-ионообменник» предельным током процесс лимитируется стадией внешней диффузии в нижней части слоя композита (на выходе воды), а на остальной части слоя имеет место диффузионно-кинетический контроль.

4. Вытеснение процесса во внешнедиффузионную область достигнуто разделением зернистого слоя на ступени малой высоты ($1.5\cdot 10^{-2} \text{ м}$), каждая из которых поляризуется своим током, близким к предельному диффузионному по кислороду. Реализация такого режима позволяет наиболее полно осуществить редокс-сорбцию кислорода, растворенного в воде.

4. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе

Достоверность полученных автором результатов обеспечивается корректной постановкой эксперимента, использованием различных методов для определения экспериментальных величин и воспроизводимостью результатов. Физико-химические характеристики исследуемых объектов исследовались в специализированном Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

5. Практическая ценность результатов

Полученные результаты, позволили автору предложить конструкцию, изготовить и испытать аппарат, включающий 5 последовательно соединенных семиступенчатых трехкамерных электролизеров, высотой 10,5 см каждый, поляризуемых в режиме предельного по кислороду диффузионного тока. Сформированная таким образом система обеспечивает получение воды с содержанием растворенного кислорода < 10 ppb. Устройство защищено патентом РФ №105284 на полезную модель.

Результаты работы (новые данные о механизме процессов восстановления кислорода а также малогабаритная установка) могут быть использованы при проведении научных исследований с потреблением препартивной воды с низким содержанием кислорода в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Кроме того, полученные результаты могут быть востребованы предприятиями, связанными с разработкой и изготовлением установок, предназначенных для промышленного производства технологической воды, практически не содержащей кислород.

6. Соответствие содержания диссертации указанной специальности

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04. – физическая химия по пунктам: 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

7. Замечания по работе (недостатки в диссертации)

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Исследуемая металл-ионообменная система довольно сложна. Это и наночастицы металла, и пористая ионообменная среда, и электрохимическая поляризация. Может быть ограничиваться просто медными шариками, чем использовать пористые полимерные гранулы с нанесенными наночастицами меди. И в том, и в другом случае плотность предельного диффузионного тока по кислороду, к которому в оптимуме стремится процесс, будет одинаковой.
2. Автор указывает, что в режиме предельного тока по кислороду система становится неустойчивой и может наблюдаться побочное выделение водорода. Но ведь выделяющийся водород может способствовать дополнительному механическому вытеснению молекулярного кислорода из воды по аналогии с методом азотной отдувки. Кроме того, возникают условия каталитической реакции кислорода и водорода с образованием воды, как это происходит в известном методе с применением половиноконных контакторов с наночастицами палладия. Эти возможности автором не рассмотрены.
3. В главе 5 высокие значения pH воды на выходе из зернистого слоя для медь содержащих нанокомпозитов в натриевой форме вызывают сомнение, поскольку для роста значений pH из нанокомпозитов такого состава должны поступать в воду катионы натрия или металла.

8. Заключение

По актуальности темы, новизне, объему и достоверности экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической значимости диссертация Горшкова Владислава Сергеевича на тему «Наночастицы серебра и меди в ионообменных матрицах (МФ-4СК, КУ-23) в реакции восстановления кислорода при катодной поляризации» соответствует требованиям п.п. 9 - 11 «Положения о присуждении ученых

степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.04 – Физическая химия, а ее автор, Горшков Владислав Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки).

Основные результаты диссертации Горшкова В.С. опубликованы в 5 статьях, 1 патенте и 10 тезисах докладов на международных и национальных конференциях. Автoreфeрат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Горшкова В.С. обсуждалась на расширенном коллоквиуме лаборатории Полимерных мембран ИНХС РАН с участием ведущих специалистов в области физической химии и мембран, протокол № 209 от «09» февраля 2015 г.

Отзыв составил:

Заведующий лабораторией

«Полимерных мембран»

ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени

Института нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

доктор химических наук, профессор Волков Владимир Васильевич

1
Meh

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел.: 8(495)258-53-17, Факс: 8(495)633-85-20

E-mail: vvvolkov@ips.ac.ru

www.ips.ac.ru



Подпись профессора В.В.Волкова заверяю,

Ученый секретарь ИПХС РАН, к.х.н.

, b. bag -

И.С.Калашникова