Протокол № 337

заседания диссертационного совета Д 212.038.08

от 26.02. 2015

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 22 человек. Присутствовали на заседании 18 человек.

Председатель: д. физ.-мат.наук, д. хим.наук, профессор Ховив Александр Михайлович

Присутствовали: д. физ.-мат.наук, д. хим. наук, профессор Ховив Александр Михайлович д.хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович, д. хим.наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим.наук Бутырская Елена Васильевна, д. хим.наук, профессор Гончаров Евгений Григорьевич, д. хим.наук, доцент Зарцын Илья Давидович, д. хим.наук, профессор Калужина Светлана Анатольевна, д. хим.наук, профессор Котова Диана Липатьевна, д. хим.наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, д. хим.наук, профессор Пономарева Наталия Ивановна, д. хим. наук, профессор Рудаков Олег Борисович, д. хим. наук, профессор Селеменев Владимир Федорович, д. хим.наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, д. хим.наук, профессор Сунцов Юрий Константинович, д. хим.наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич; д.хим.наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим.наук Завражнов Александр Юрьевич.

Официальные оппоненты:

Никоненко Виктор Васильевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», кафедра физической химии, профессор

Котельникова Татьяна Александровна, кандидат химических наук, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра физической химии, старший научный сотрудник.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)», г. Москва

Слушали:

Защиту диссертационной работы инженером Воронежского специального конструкторского бюро «Рикон» Горшковым Владиславом Сергеевичем на тему «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.

В обсуждении диссертационной работы приняли участие: Васильева В.И., д. хим. наук.; Селеменев В.Ф., д. хим. наук.

Постановили:

На основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Горшкова Владислава Сергеевича отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Результаты голосования: 18 – за; против – нет; недействительных бюллетеней – нет

По результатам обсуждения работы принято следующее заключение:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.038.08 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26 февраля 2015 г. № 337

О присуждении Горшкову Владиславу Сергеевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Наночастицы серебра и меди в ионообменных матрицах (МФ-4СК, КУ-23) в реакции восстановления кислорода при катодной поляризации» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 18 декабря 2014 г., протокол № 331 диссертационным советом Д 212.038.08 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет» Министерства образования и науки РФ, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, приказ Минобрнауки РФ № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Горшков Владислав Сергеевич, 1988 года рождения. В 2009 году соискатель окончил химический факультет ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет» по специальности «Химия»; в 2013 году закончил очную аспирантуру кафедры физической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Министерство образования и науки РФ.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет» Министерства образования и науки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук Кравченко Тамара Александровна, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», профессор кафедры физической химии.

Официальные оппоненты:

Никоненко Виктор Васильевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», кафедра физической химии, профессор;

Котельникова Татьяна Александровна, кандидат химических наук, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра физической химии, старший научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)», г. Москва, в своём положительном заключении, подписанном Волковым Владимиром Васильевичем, доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией полимерных мембран, указала, что научная значимость диссертационного исследования для развития физической химии заключается в изучении процесса восстановления кислорода на многофункциональных нанокомпозитах металл -ионообменная матрица при катодной поляризации. В работе найдено, что на наночастицах металлов в композитах процесс протекает по четырехэлектронному механизму, свойственному компактным металлам. Отмечается повышенная каталитическая активность наночастиц. При гальваностатической поляризации зернистого слоя нанокомпозитов имеет место диффузионно-кинетический контроль основной части слоя, при ко-

тором проявляются размерный и ионообменный факторы. Вытеснение процесса во внешнедиффузионную область достигается разделением зернистого слоя на ступени малой высоты.

Диссертационная работа Горшкова В.С. соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 16, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 5. Работы посвящены исследованию реакции восстановления кислорода на нанокомпозитах металл – ионообменная матрица при катодной поляризации. Авторский вклад составляет 85 %; общий объем работ – 4,2 печ. л.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Редокс-сорбция кислорода на послойно катодно поляризуемом нанокомпозите металл-ионообменник / В.С. Горшков, Л.Н. Полянский, Л.А. Шинкевич, Т.А. Кравченко // Журн. физич. химии. – 2012. – Т. 86, № 12. – С. 2014-2019.
2. Электровосстановление кислорода на нанокомпозитах металл (Ag, Cu) – ионообменник в диффузионном режиме / В.С. Горшков, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко // Журн. физич. химии. – 2014. – Т. 88, № 2. – С. 95-103.
3. Композиты ионообменной мембраны МФ-4СК с наночастицами металлов и активным углем Norit 30 в реакции электровосстановления кислорода / В.С. Горшков, П.Н. Захаров, Л.Н. Полянский, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 4. – С. 601-613.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы: д.х.н., проф. Ревиной А.А., к.х.н. Бусева С.А. (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН); д.х.н., проф. Калиничева А.И. (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН); д.х.н., проф. Вольхина В.В., к.х.н., доц. Казакова Д.А. (Пермский национальный исследовательский политехнический университет); д.х.н., проф. Ферапонтова Н.Б. (Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова); д.х.н., проф. Смирновой Н.В. (Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова); к.х.н. Новиковой С.А. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН).

Полученные отзывы положительные, в них отмечается актуальность работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов. Замечания носят частный характер и определяют перспективу дальнейших исследований в предложенном диссертантом направлении.

Выбор оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью и достижениями в сфере физической химии, наличием публикаций в журналах по соответствующей научной специальности.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **разработаны** представления о кинетике и динамике восстановления кислорода на наночастицах металла в ионообменных матрицах при катодной поляризации с учетом размерного и ионообменного факторов;

– **предложено** обоснование повышенной скорости кинетической стадии восстановления кислорода за счет каталитической активности наноразмерных частиц металла;

– **доказано** существование стадий внешне- и внутридиффузионного переноса кислорода, его редокс-реакции с наночастицами металла и за счет электрического тока в композитных металл-ионообменных материалах. Предельный ток не зависит от размерного и

ионообменного факторов в отсутствии существенного влияния внутренних стадий и характеризует скорость внешней диффузии кислорода.

– **введены** представления об определяющей роли катодной поляризации в динамике редокс-сорбции кислорода, позволяющей в условиях градиента концентрации кислорода вести процесс в режиме предельного внешнедиффузионного тока на части зернистого слоя у выхода кислорода. На остальной части слоя процесс происходит в области смешанного внутридиффузионно-кинетического контроля, где значение имеют размерный для металлических частиц и ионообменный для полимерной матрицы факторы.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– **доказано,** что возрастание плотности предельного диффузионного тока на тонкопленочных нанокомпозитах металл Me(Ag,Cu)/ионообменная мембрана МФ-4СК/активный уголь Norit связано с изменением механизма процесса электровосстановления кислорода от двухэлектронного на композитах без наночастиц металла до смешанного, при котором вклад четырехэлектронного механизма обусловлен протеканием реакции на наночастицах металла.

– **применительно** к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов количественного анализа: химический, кулонометрический, потенциодинамический, программное обеспечение.

– **изложены** данные о вкладе стадий внешней, внутренней диффузии и стадии переноса заряда в общую скорость восстановления кислорода. По токам обмена определена высокая каталитическая активность наночастиц исследуемых металлов в кислородной реакции;

– **раскрыты** кинетические закономерности электровосстановления кислорода на единичных зернах металл-ионообменных нанокомпозитов Me(Ag,Cu)·КУ-23, полученных различными восстановителями (N_2H_4, $Na_2S_2O_4$, $NaBH_4$) и на матрицах с различной ионной формой (H^+, Na^+). Установлено, что предельный ток по кислороду практически не зависит от размерного и ионообменного факторов и лимитируется внешней диффузией молекулярного кислорода. Осложняющими явились внутренние процессы образования оксидных продуктов окисления (для наночастиц меди) и ингибирование кинетической стадии примесными компонентами (для наночастиц серебра);

– **изучены** динамические закономерности редокс-сорбции кислорода зернистым слоем нанокомпозитов в зависимости от природы восстановителя наночастиц металла (Ag, Cu) и ионной формы полимерной матрицы (H^+, Na^+). Показано, что при токах, близких к предельному диффузионному на выходе из слоя, в восстановлении кислорода принимают участие наночастицы металла, скорость окисления которых зависит от размерного и ионообменного факторов.

– **установлены** закономерности длительной редокс-сорбции. С течением времени степень поглощения кислорода постепенно понижается и приходит к постоянному значению, соответствующему теоретически рассчитанному согласно внешнедиффузионной модели. По истощении химической активности материала нанокомпозита (Cu^0·КУ-23) процесс выходит на стационарный режим.

– **показано,** что поляризация ступенчатого зернистого слоя нанокомпозита токами, близкими к предельным диффузионным, позволяет увеличить общий стационарный ток, за счет чего повышается степень редокс-сорбции кислорода из воды.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

– **разработан** и реализован непрерывный процесс обескислороживания воды с заданным уровнем в многоступенчатом сорбционно-мембранном электролизере (патент № 105284 RU) при катодной поляризации зернистого слоя нанокомпозита Cu^0·КУ-23(H^+). Анодные камеры установки были заполнены сульфокатионообменником КУ-23 в водородной форме для снижения электрического сопротивления и в качестве источника необходимых для проведения процесса ионов H^+.

– **определён** оптимальный состав нанокомпозита по природе металла (Cu), ионной форме матрицы (H^+-форма), емкости по металлу (7-10 мэкв/см^3) для длительного и глубокого обескислороживания воды;

– **даны** практические рекомендации по количеству ступеней сорбционно-мембранного электролизера (40 ступеней по 1.5 см каждая) для глубокого удаления растворенного в воде кислорода (от 8 мг/л до 2 мкг/л).

– **представлены** результаты, с которыми необходимо ознакомить следующие организации и учреждения: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Личный вклад соискателя состоит в:

– получении экспериментальных данных по кинетике и динамике восстановления молекулярного кислорода на нанокомпозитах серебра и меди в ионообменных матрицах (МФ-4СК, КУ-23);

– анализе и обосновании полученных результатов;

– формулировке выводов и положений, выносимых на защиту;

– подготовке публикаций по теме работы (совместно с соавторами).

На заседании 26.02.2015 г. диссертационный совет принял решение присудить Горшкову В.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 5 докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель совета Ховив Александр Михайлович

Ученый секретарь совета Семенова Галина Владимировна