

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Булавиной Екатерины Владимировны «Электровосстановление нитрат-ионов на медьсодержащих композитных электродах с ионообменной/углеродной основой», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Выяснение механизма и кинетики электровосстановления нитрат ионов на электродах, представляющих собой сложные двух- и трехкомпонентные композиционные материалы, содержащие дисперсные частицы меди, может представлять как теоретический, так и практический интерес. Задачу изучения кинетических особенностей процесса, протекающего на таких электродах, автор решает исходя из известных литературных данных о протекании процесса на компактном медном электроде. Актуальность **цели настоящей работы** – установление кинетических закономерностей реакции электровосстановления нитрат-ионов на композитах дисперсная медь/дисперсный углеродный материал и дисперсная медь/ионообменная мембрана (МК-40, МФ-4СК)/дисперсный углеродный материал (углеродные волокна УВ, технический углерод ТУ, углеродные нанотрубки УНТ) обусловлена перспективностью применения подобных систем в качестве аналитических сенсоров. Исследования по теме диссертации поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00847_a, № 13-08-00935_a), Минобрнауки России в рамках Госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 675).

На основании поставленной цели были сформулированы и реализованы **задачи работы**, состоящие в получении электродных материалов медь/стеклоуглерод (Cu/C), медь/углеродные волокна (Cu/УВ), медь/мембрана МК-40 (Cu/МК-40), медь/мембрана МФ-4СК/углеродный материал (углеродные волокна УВ, технический углерод ТУ, углеродные нанотрубки УНТ); в исследовании структуры и морфологии осажденной

меди методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, определении электрохимически активной площади поверхности меди; изучении кинетики реакции электровосстановления нитрат-ионов на полученных электродных материалах.

Работа представлена на 136 страницах, содержит 57 рисунков, 14 таблиц. Состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, содержащего 132 источника.

Во введении автором продемонстрирован интерес исследователей к получению и изучению микроструктуры и электрохимического поведения подобных систем. Отмечено, что ионообменные полимерные объекты, являющиеся матрицей для нанодисперсной меди, не обладают электронной проводимостью, что вызывает необходимость введения электропроводящего углеродного компонента и/или насыщения полимерной фазы металлическим компонентом до достижения порога перколяции. Это ведет к усложнению системы и требует детальной характеристики композитов на основе меди, ионообменной мембраны и углеродного компонента, а также рассмотрения роли каждого компонента в электрохимическом поведении композита.

В обзоре литературы автор описывает основные закономерности формирования наночастиц металлов в полимерных матрицах. Рассмотрены различные способы осаждения, а также описана зависимость размера частиц металла от типа полимерного носителя и размера его пор. В случае ионпроводящего полимера электропроводность может быть достигнута при введении углеродного наполнителя, либо за счет повышения загрузки металлического компонента. Перенос электрона может осуществляться как вследствие непосредственного контакта металлических частиц, так и за счет явления туннелирования.

Автором подробно представлены современные взгляды на процесс электровосстановления нитрат-ионов в кислых и щелочных средах на компактных и дисперсных металлических катализаторах. Механизм реакции

электровосстановления нитрат-ионов зависит от используемых металлов, состояния их поверхности, типа подложки и реакционной среды. В связи с этим актуальной задачей является исследование роли отдельных компонентов композитных металл/полимер/углеродных электродов в электрохимическом отклике системы.

Во второй главе дан обзор используемых в работе материалов и композитов. Описана наиболее сложная исследуемая система - дисперсная медь/мембрана МФ-4СК/углеродный компонент (УВ, ТУ, УНТ). Представлены характеристики синтезированных вспомогательных систем, позволяющих выделить роль того или иного компонента в электрохимическом процессе: дисперсная медь/мембрана МК-40, дисперсная медь/УВ, дисперсная медь/стеклоуглерод. Описаны используемые современные методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, атомная силовая микроскопия, рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный анализ. Для определения электрохимически активной площади поверхности меди автор исследовал образование монослоя оксида меди (I) Cu_2O и электрохимическую десорбцию монослоя атомов свинца, сформированного осаждением ионов Pb^{2+} при потенциале «недонапряжения» (UPD). Метод измерения электронной проводимости композита Cu/МК-40 позволил определить состав, соответствующий переходу из непроводящего в проводящее состояние, т.е. формированию активного электродного материала.

В главе 3 рассмотрены закономерности формирования наночастиц меди в ионообменных мембранах и на углеродных носителях. Метод электроосаждения позволил получить малые количества высокодисперсного осадка металла на углеродной подложке. Влияние на процессы фазообразования оказывают реакции ионного обмена между карбоксильными и гидроксильными группами на поверхности углерода и ионами меди из раствора. Осаждение меди в сульфокатионообменную

мембрану МК-40 проходит с постепенным продвижением фронта образующейся дисперсной меди вглубь мембраны с увеличением числа циклов насыщения мембраны раствором и химического восстановления. Это способствует появлению электронной проводимости, которая обусловлена объединением частиц меди в бесконечный кластер и, как правило, возникновением порога перколяции. В то же время большое количество меди приводит к агрегации ее частиц и, как следствие, образованию агломератов размером от 300 до 1700 нм. Этому удастся избежать, создав композиты на основе ионообменной мембраны МФ-4СК и углеродного наполнителя, обеспечивающего электронную проводимость при различных количествах осажденной меди. Регулированием количества полимера и углеродного компонента получен композит Cu/МФ-4СК/УВ с малым содержанием меди (до 1.2 масс. %), удельная электрохимически активная поверхность которого примерно в 3 раза выше, чем у композита Cu/МК-40 за счет предотвращения агрегации и уменьшения размера частиц меди до 20-30 нм на поверхности и 5 нм в объеме полимерной матрицы.

В главе 4 подробно рассмотрен процесс электровосстановления нитрат-ионов на компактной и дисперсной меди на углеродном носителе, определена удельная каталитическая активность полученных материалов. Установлено, что массовая активность Cu/C-электродов (в расчете на массу меди) возрастает с увеличением массы меди, достигая максимального значения (экстремума) при содержании металла в количестве 9 мкг/см². Экстремальный характер зависимости обусловлен конкуренцией процессов развития поверхности меди (при малых загрузках) и снижения площади активной поверхности за счет агрегации частиц по мере увеличения загрузки металла. В то же время удельная активность (в расчете на электрохимически активную площадь поверхности) для Cu/УВ-электродов не зависит от содержания меди.

Глава 5 посвящена электровосстановлению нитрат-ионов на композитах медь/ионообменная мембрана. Особое внимание уделено изучению реакции на сложных композитных электродах дисперсная медь/мембрана МФ-4СК/С (УВ, ТУ, УНТ). Установлено, что реакция может проходить в диффузионно-кинетическом режиме с участием не 6, как на компактных электродах, а 8 электронов с образованием N_2 - продукта более глубокого восстановления. На электроде из Cu/МК-40, как и на компактной меди, основной вклад в реакцию вносят внешнедиффузионные ограничения. На примере композита Cu/МФ-4СК/УВ показана возможность реализации реакции электровосстановления нитрат-ионов в диффузионно-кинетическом режиме. По результатам исследования Cu/МФ-4СК/УВ является наиболее эффективным электродным материалом, массовая и удельная активность которого в реакции электровосстановления нитрат-ионов достигают максимальных значений при содержании меди около 0.6 масс.% и перестают изменяться при дальнейшем увеличении загрузки металла. Трехкомпонентные композиты на основе ТУ и УНТ оказались менее эффективными по отношению к электровосстановлению нитрат-ионов, что автор связывает с адсорбцией продуктов реакции или промежуточных частиц на поверхности углеродных носителей, обладающих высокоразвитой поверхностью.

Полученные результаты позволили сформулировать положения, выносимые на защиту, и определить практическую значимость работы.

Композитные электродные материалы Cu/МФ-4СК/УВ обладают высокой удельной электрохимически активной поверхностью за счет осаждения частиц меди в пористые слои, состоящие из ионообменной мембраны и углеродного компонента, и предотвращения их агрегации.

Электровосстановление нитрат-ионов на композитных электродах протекает в диффузионно-кинетическом режиме с образованием N_2 .

Композит Cu/МФ-4СК/УВ обладает наибольшей каталитической активностью по сравнению с другими композитами. С ростом содержания

меди в композите Cu/МФ-4СК/УВ скорость электровосстановления нитрат-ионов возрастает, достигая предельного значения при содержании меди около 0.6 масс.%.

Важным теоретическим заключением работы является вывод о том, что высокая эффективность композитных электродов, состоящих из меди, ионообменной мембраны и углеродных волокон, обусловлена малым размером частиц металла и предотвращением их агрегации в углерод-полимерной матрице. Это способствует увеличению реакционной поверхности, переходу от диффузионного к кинетическому контролю, каталитическому ускорению реакции электровосстановления нитрат-ионов и более полному ее протеканию (до более глубоких стадий восстановления).

Практический интерес вызывает предложенный в работе электрохимический метод определения нитрат-ионов в водных растворах. Обнаруженная высокая скорость реакции на композите Cu/МФ-4СК/УВ с низким содержанием меди (до 1.2 %) и пропорциональность скорости реакции электровосстановления вблизи потенциала -1,1 В концентрации анионов NO_2^- определяют возможность его применения в качестве сенсора.

По результатам проведенных исследований получен 1 патент на полезную модель; опубликовано 4 статьи, 3 из которых в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 10 тезисов докладов.

При положительном отношении к работе необходимо сделать следующие **замечания**:

1. В литературном обзоре результаты других авторов, в большинстве случаев, описаны без обсуждения их достоинств и недостатков, т.е. без критического анализа. Такой подход к описанию литературных данных затрудняет понимание существующих в области исследования проблем, нерешенных задач. После чтения литобзора остаются вопросы: чем обусловлено восстановление нитрат и нитрит ионов до того или иного продукта (N_2O , азота или аммиака, например)? В заключении по итогам

литобзора автор констатирует, от каких факторов зависят механизм реакции электровосстановления нитрат ионов и состав продуктов, однако остается неясным, как именно зависят и почему? Некоторые выводы о механизмах превращений и составе продуктов, сделанные на основе литературных данных, почему-то перенесены в раздел «Результаты и обсуждение». На мой взгляд, все эти разрозненные заключения максимально четко надо было сформулировать именно по итогам литобзора.

2. При обсуждении получения Cu/C посредством электроосаждения меди из раствора 0.01 М CuSO₄ с pH 1 (раздел 3.1.1) не обсуждается возможность электровосстановления водорода на катоде и возможный вклад этой реакции в суммарный ток. Обработка транзиентов тока (рис 3.2) велась только по уравнениям двух моделей. Между тем, можно было использовать хотя бы 4 модели - по две для кинетического и диффузионного контроля при мгновенном и прогрессирующем механизмах нуклеации/роста. Сам вид исходных транзиентов тока не приведен, даны только транзиенты, перестроенные в безразмерных координатах. Далее говорится о прогрессирующем механизме нуклеации, но частицы меди, почему-то, монодисперсные (по размеру).

3. Для определения характера (построения гистограмм) размерного распределения частиц по микрофотографиям необходимо определить размеры не менее 400 частиц. Автор делает анализ по значительно меньшему количеству частиц меди (смотрите, например, рисунок 3.4).

4. Использование в формуле 3.23 (стр 69) значения плотности фазового оксида меди I применительно к расчету количества этого оксида в монослое не вполне корректно, поскольку, очевидно, что в монослое плотность будет другой.

5. На стр 92 автор пишет: «Зависимость удельных токов от содержания металла, проходящая через экстремум (при количестве меди 9 мкг/см²), может быть связана с резким скачком электронной проводимости [125]». На

самом деле, разница в токах между материалами с загрузкой 8 и 9 мкг/см² судя по рисунку 4.10 весьма велика, что скорее всего обусловлено случайными причинами (не может быть такого резкого скачка при усреднении данных). Далее, при увеличении загрузки меди, скорее всего за счет укрупнения частиц, соотношение площадь/масса уменьшается, чем и вызван максимум на рис. 4.14 при загрузке меди 9 мкг. Вряд ли электронная проводимость возрастает скачкообразно именно на границе 8/9, скорее меняется более монотонно и чем больше меди, тем больше проводимость.

6. При электровосстановлении нитрат ионов медь является электрокатализатором. Для электрода Cu/МК-40, полученного при восстановлении меди дитионитом натрия, где медь, по мнению автора «работает» как эффективный электрод, катодный ток на вольтамперограммах меняется в диапазоне 0 – 140 А/м² (рис 5.1). Для электродов Cu/МК-40, полученных при восстановлении меди другими восстановителями, когда поверхностный слой меди, по мнению автора, не является единым, электровосстановление нитрат ионов протекает без формирования пика К2 (вблизи E=-1.1 В). При этом в том же диапазоне потенциалов ток меняется в диапазоне 0 – 160 А/м². То есть скорость восстановления нитрат ионов не меньше, чем в первом случае, значит электрокатализ тоже имеет место, иначе ток бы был много меньше. Тем не менее, автор считает, что: «В результате малое содержание меди на поверхности композита может приводить к отсутствию чувствительности композита на реакцию электровосстановления нитрат-ионов». Какими реакциями, в таком случае, обусловлен ток, измеряемый на Cu/МК-40 электродах, полученных при использовании в качестве восстановителей боргидрида натрия и гидразингидрата?

7. В работе иногда используются неточные формулировки, затрудняющие понимание результата. Например, «специфическая активность» вместо удельная активность, «эффективный промоутер» (вместо промотор).

Некоторые рисунки попадают в другой раздел или неправильно пронумерованы (например, 4.14, 5.15 на стр. 113).

Приведенные замечания носят частный характер и не снижают значимости выполненной работы. Представленная диссертационная работа «Электровосстановление нитрат-ионов на медьсодержащих композитных электродах с ионообменной/углеродной основой» соответствует всем требованиям, предъявляемым в ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Е.В. Булавина заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Доктор химических наук (специальность 02.00.05 «Электрохимия»),
профессор, декан химического факультета Южного федерального
университета

Гутерман Владимир Ефимович

11 ноября 2015 г.

Личную подпись

удостоверяю

Ученый секретарь Совета

Южного федерального университета

Мирошниченко О.С.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Южный
федеральный университет»,
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Р. Зорге, 7
Тел: +7(863)297-51-51
e-mail: gut57@mail.ru

