

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию 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

Актуальность темы диссертации

Ионообменные мембраны относятся к разряду самых современных и технологичных типов материалов и широко используются в различных технологиях. На их основе создаются гибридные композиционные материалы - ионообменные мембраны, содержащие диспергированные в них наночастицы металла. Наночастицы металла в ионообменной матрице обладают специфическими физико-химическими свойствами и широко используются в процессах катализа, электрокатализа и сорбции различного рода реагентов. Гибридные материалы, полученные путем синтеза неорганических наночастиц в матрице гетерогенных мембран МК-40 или гомогенных мембран МФ-4СК, обладают комплексом интересных и важных в практическом отношении свойств. Относительно невысокая электронная проводимость таких материалов ограничивает их применение в электрохимических системах. Решение возможно, в том числе путем создания проводящего металлического кластера в ионопроводящей матрице, либо допированием композита различными углеродными материалами, обладающими высокой проводимостью. При этом физические, химические и электрохимические свойства композиционных материалов «металл/ионообменный полимер/углерод» будут определяться природой, морфологией компонентов и их взаимным влиянием. Диссертационная работа Булавиной Е.В., посвященная созданию систем «металл/ионообменный полимер» и «металл/ионообменный полимер/углерод» и исследованию закономерностей протекания на них практически важной реакции электровосстановления нитрат-иона, весьма актуальна.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Булавиной Е.В., изложенная на 136 страницах, состоит из введения, пяти основных разделов, и выводов по работе. Первый раздел посвящен обстоятельному обзору научных публикаций по теме исследования, второй - описанию объектов исследования, а также используемых в работе экспериментальных и теоретических методов исследования. В диссертации 57 рисунков, 14 таблиц, список использованных источников насчитывает 132 наименования.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Диссертационная работа Булавиной Е.В. представляет собой логично выстроенное, завершённое научное исследование, посвященное исследованию процессов формирования композиционных материалов «медь/ионообменный полимер» и «медь/ионообменный полимер/углерод» и кинетики электрохимического восстановления на них нитрат ионов.

Оценка новизны полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

1. Установление механизма прогрессирующей нуклеации при электроосаждении меди на углеродную подложку; установление параметров, определяющих морфологию электролитического осадка, и условий получения осадков меди с размером частиц от 450 до 700 нм, равномерно распределенных по поверхности углеродной подложки.

2. Данные о влиянии природы восстановителя и природы ионопроводящего полимера на морфологию и электрокаталитические свойства композитных материалов «медь/ионообменный полимер» и «медь/ионообменный полимер/углерод» при химическом осаждении меди в сульфокатионообменные гетерогенную МК-40 и гомогенную МФ-4СК мембраны. Электронная проводимость в композитах Cu/МК-40 возникает при образовании единого бесконечного кластера металлической меди (~ 40 % по массе). Композиты Cu/МФ-4СК/С обладают высокой проводимостью уже при содержании меди ~ 4 % по массе, при этом удельная электрохимически активная поверхность меди возрастает при переходе от Cu/МК-40 к Cu/МФ-4СК/УВ ~в 3 раза.

3. Данные по кинетике восстановления нитрат-иона на электролитических осадках меди на графитовой подложке, а также на композиционных материалах Cu/МК-40 и Cu/МФ-4СК/С, где С - углеродные волокна, нанотрубки, технический углерод, полученных при химическом восстановлении ионов Cu^{2+} различными восстановителями.

4. Разработка композита Cu/МФ-4СК/углеродное волокно, обладающего наибольшей каталитической активностью по сравнению с другими композитами «медь/ионообменный полимер» и «медь/ионообменный полимер/углерод». С ростом содержания меди в композите Cu/МФ-4СК/УВ скорость электровосстановления нитрат-ионов возрастает, достигая предельного значения при содержании меди ~ 0.6 масс.%. и в 2 раза превышая активность Cu/УВ.

В целом, полученные автором результаты являются новыми знаниями в области электрохимии.

Практическая значимость диссертации

Автором разработаны методы химического синтеза электродных материалов на основе дисперсной меди, ионообменного полимера и углеродного компонента, обладающих высокой электрокаталитической активностью в реакции электровосстановления нитрат-ионов, которые могут быть использованы в установках очистки воды от нитратов, амперометрических сенсорах и электрокатализе. Автором запатентован электрохимический амперометрический сенсор на основе композита «медь/мембрана МК-40» для определения содержания нитрат-ионов в водных растворах.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса классических электрохимических методов исследования кинетики электрохимических процессов (хроноамперометрия, циклическая вольтамперомет-

рия, поляризационные измерения на стационарном и вращающемся дисковом электродах) и современных физических методов исследования структуры вещества (рентгеновская дифракция, атомно-силовая, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия).

Проведенные исследования отличаются новизной, а их достоверность подтверждается соответствием результатов, опубликованным в научной литературе и корректно принятыми допущениями. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электрохимии.

Результаты диссертации неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях и опубликованы в 15 печатных работах, включающих 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобразования РФ, в которых достаточно полно изложены основные результаты работы.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Булавиной Е.В. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Автором проведены исследования полученных им композиционных материалов методом рентгеновской дифракции, однако сами дифрактограммы материалов в работе не приведены. Считаю, что дифрактограммы следовало бы привести, поскольку они позволяют оценить корректность расчетов автора и, главное, полноту восстановления ионов Cu^{2+} до частиц меди и отсутствие оксидов меди, формирование которых в щелочной среде является промежуточным этапом процесса.

2. Автором выбран очень неудачный способ представления распределения частиц меди по размерам (рис.3.4, 3.9), который вследствие нелинейности шкалы X, т.е. диаметра частиц, представляет собой перечисление всех размеров частиц, присутствующих на СЭМ-изображении композита (рис.3.3, 3.8), и не позволяет оценить реальное распределение, т.е. долю частиц определенной фракции.

3. Автор уделил недостаточное внимание выяснению причин различия глубины восстановления нитрат-иона на компактных медных электродах и электролитических осадках меди на графите с одной стороны и на композиционных материалах «медь/ионообменный полимер» и «медь/ионообменный полимер/углерод», полученных химическим восстановлением меди из раствора, с другой стороны. В первом случае процесс идет с участием 6 электронов с образованием N_2O , во втором с участием 8 электронов и образованием N_2 . Следует отметить при этом, что вывод об образовании молекулярного азота делается только на основании расчета числа электронов, участвующих в реакции электровосстановления нитрат-иона, и данными ИК-спектроскопии наличие связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в продуктах не подтверждено. По данным автора структурные характеристики частиц меди во всех полученных композитах весьма близки – размер кристаллитов 25-30 нм, размер агломератов 150-1700 нм в зависимости от природы восстановителя, концентрации ионов Cu_2^+ , природы ионообменного полимера (МК-40 или МФ4-СК) и углеродного допанта. И таким образом, морфология частиц меди вряд ли может оказать столь серьезное влияние на кинетику электрохимического процесса.

4. На с.110 при осуждении кинетики электровосстановления нитрат-иона на композитах Cu-МФ-4СК/ углерод автор пишет «Адсорбционные осложнения должны значительно уменьшиться на композитах Cu/МФ-4СК/УВ, поскольку удельная площадь углеродных волокон составляет $13 \text{ м}^2/\text{г}$.» Не понятно почему и как должна повлиять площадь углеродных волокон на стадию адсорбции нитрат-иона на поверхности частиц меди. Сам ионообменный полимер и углеродный допант в реакции не активны.

5. На с. 112-113 автор пишет, что с использованием ионообменной мембраны МФ-4СК и углеродных волокон «удалось получить композит с малым содержанием меди до 1.2 масс. %, что предотвращает агрегацию металла. Агрегации также удалось избежать вследствие ионообменного насыщения и химического осаждения меди без повторения циклов насыщения-восстановления, а за счет увеличения процентного содержания мембраны. Такой способ осаждения меди приводит к тому, что образуются отдельные частицы металла малого размера (до 5 нм)». К сожалению, в диссертации не приведены данные, подтверждающие формирование частиц меди такого размера.

6. В диссертации отсутствует список сокращений и обозначений.

7. В тексте встречаются некорректные выражения, например, «раствор мембраны МФ-4СК в изопропиловом спирте» (с.35), вероятно более корректно использовать выражение «раствор ионообменного полимера МФ-4СК». При обсуждении результатов обработки данных СЭМ, позволяющих определить только размер агломератов, и данных РФА, на основании которых рассчитываются размеры кристаллитов, автор использует один и тот же термин «частица», что является некорректным.

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

Заключение

В целом, диссертация Булавиной Е.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной задачи, имеющей существенное значение для теории и приложений процессов получения композиционных электрон- и ионпроводящих полимерных материалов и в более общем плане для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Учитывая актуальность, высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, полностью опубликования полученных результатов в рецензируемых научных изданиях, считаю, что данная работа соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п. 9, и паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия:

п.1. Термодинамические и транспортные свойства ионных систем, электрон- или ионпроводящих полимеров, интеркаляционных соединений; гомогенные химические реакции с переносом заряда.

п.2. Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Динамика процессов на межфазных границах (макрокинетика электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория пе-

реноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ,
а ее автор Булавина Екатерина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Профессор кафедры «Химические технологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова, д.х.н.

Смирнова Нина Владимировна
18 ноября 2015 г.

Подпись Н.В. Смирновой заверяю.
Ученый секретарь ЮРГПУ(НПИ)



Холодкова Н.Н.
18 ноября 2015 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»,
346428, г. Новочеркасск, Ростовской области, ул. Просвещения, 132
тел. 8-8635-255328
e-mail: smirnova_nv@mail.ru