



**ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

**Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)**

Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071. Тел. (495) 955-46-01. Факс: (495) 952 - 53 - 08.

E-mail: tsiv@phyche.ac.ru.

ОКПО 02699292, ОГРН 1037739294230, ИНН/КПП 7725046608/772501001

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ИФХЭ РАН
_____ Цивадзе А.Ю.
академик
« 2 » ноября 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

1. Актуальность работы

Высокодисперсные металлические катализаторы могут ускорить протекание электродной реакции, что обусловлено значительной площадью поверхности и наличием различных дефектов металлической фазы, на которых межатомные связи некомпенсированы, как в объеме. Высокодисперсные материалы склонны к быстрой агрегации, поэтому для их стабилизации часто используются полимерные матрицы и углеродные носители. Композиты на основе ионообменных мембран и углеродных материалов нашли широкое применение в каталитических и электрокаталитических процессах. Важным вопросом в изучении поведения композитов является выявление роли подложки в формировании частиц металла и ее участия в исследуемой реакции. Использование ионообменных мембран и пористых углеродных материалов в качестве носителей частиц металла позволяет добиться не только их стабилизации, но и получить частицы нанометрового размера с высокой удельной поверхностью. Не всегда, однако, остается понятной и очевидной зависимость каталитических свойств частиц от их размера. В диссертационной работе Булавиной Е.В. влияние размера частиц и углеродного компонента рассмотрены на примере реакции электровосстановления нитрат-ионов.

Цель работы состояла в установлении кинетических закономерностей реакции электровосстановления нитрат-ионов на композитах дисперсная медь/ионообменная

мембрана (МК-40, МФ-4СК)/углеродный компонент (углеродные волокна, технический углерод, углеродные нанотрубки). Следует отметить большую сложность исследуемых объектов, которые в предельном случае состояли из следующих, как минимум, четырех фаз: Cu, ионообменная мембрана (ИОМ), углеродный компонент (С) и поры. Кроме того, известно, что в пористых углеродных материалах содержатся как гидрофильные поры, пропитанные водным раствором, так и гидрофобные газовые поры. Исходя из этого, автор последовательно изучал структурные и каталитические свойства систем Cu/С, Cu/ИОМ и Cu/ИОМ/С да еще с разными ИОМ и углеродными материалами. Отсюда ясен огромный объем проделанной работы.

2. Структура и содержание работы

Диссертационная работа Булавиной Е.В. выполнена в Воронежском государственном университете, состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, изложена на 136 страницах, содержит 57 рисунков и 14 таблиц. Список литературы включает 132 библиографических наименования.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируется цель и задачи исследований, научные положения, выносимые на защиту, освещается научная новизна результатов и их практическое применение.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященный основным способам осаждения металлов на различные носители, а также электровосстановлению нитрат-ионов на катодах различной природы. Подробно описаны факторы, влияющие на механизм реакции. В результате анализа данных литературы автор приходит к выводу о том, что необходимо учитывать влияние всех составляющих электродного материала (металла, ионообменной мембраны, углеродного компонента) на кинетику электровосстановления нитрат-ионов, изучению которой на дисперсных металлах уделяется мало внимания.

Во второй главе описаны методы получения осажденной меди на ионообменных и углеродных подложках. Полученные композиты охарактеризованы комплексом физических методов: сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), рентгенофазовым анализом (РФА). Определена электрохимически активная площадь поверхности меди по образованию монослоя Cu_2O и дофазовому осаждению Pb^{2+} (UPD Pb^{2+}). С помощью инфракрасной спектроскопии проведена идентификация продуктов реакции.

В третьей главе рассмотрены процессы формирования меди в ионообменных мембранах и на углеродных носителях. Установлено, что для появления у композита медь/ионообменная мембрана МК-40 (Cu/МК-40) электронной проводимости необходимо осадить ~ 40 масс.% меди, что приводит к образованию больших агломератов размером до 1700 нм. Однако размер частиц меди, определенный методом РФА, составил 22-32 нм, что существенно меньше значений, определенных по методу СЭМ. Таким образом, частицы меди могут образовывать агломераты из кристаллитов значительно меньшего размера. Показано, что восстановитель оказывает влияние на размер частиц металла, его количество и морфологию. С целью предотвращения образования агломератов меди создан композит на основе ионообменной мембраны МФ-4СК и углеродных волокон (Cu/МФ-4СК/УВ). Углеродные волокна обладают не только высокоразвитой поверхностью, но и стабильной электронной проводимостью, поэтому можно получить композит с малым содержанием меди (до 1.2 масс.%), что препятствует агрегации ее частиц. Важным результатом является оценка электрохимически активной площади S поверхности меди, которую необходимо учитывать при расчете плотности тока для сопоставления активности различных электродных материалов. Удельная поверхность Cu/МФ-4СК/УВ в 3 раза выше удельной поверхности Cu/МК-40, которая равна $1.0 \text{ м}^2/\text{г}$.

В четвертой главе описано электровосстановление нитрат-ионов на дисперсной меди, осажденной на компактном углеродном электроде (Cu/C) и углеродных волокнах (Cu/УВ). Показано, что электровосстановление нитрат-ионов протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Для определения активности катализаторов автором рассчитаны удельные скорости электровосстановления нитрат-ионов. Удельная активность Cu/C-электродов в расчете на единицу массы меди имеет экстремальную зависимость, максимум которой приходится на содержание меди, равное 9 мкг/см². Наличие экстремума может быть связано со скачком электронной проводимости при данном количестве металла. Электровосстановление нитрат-ионов на Cu/C-электродах протекает с образованием N₂O. На электродах Cu/УВ определена скорость реакции в расчете на электрохимически активную площадь поверхности меди. Скорость остается практически неизменной в зависимости от содержания меди, предполагается, что в электровосстановлении нитрат-ионов принимает участие в основном поверхность электрода. Продуктом реакции является N₂.

В пятой главе описано электровосстановление нитрат-ионов на композитах Cu/МК-40 и медь/мембрана МФ-4СК/углеродный компонент (Cu/МФ-4СК/С). Установлено, что на Cu/МК-40 и Cu/МФ-4СК/УВ реакция протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Основной вклад в реакцию на Cu/МК-40 вносят внешнедиффузионные ограничения, как и на компактной меди. Показано, что композиты Cu/МК-40, в которых медь осаждена гидразингидратом или боргидридом натрия, не проявляют активности в реакции. Скорее всего, это связано с недостаточной поверхностной проводимостью из-за инертных прослоек полимера, разделяющих частицы меди. На Cu/МФ-4СК/УВ токи электровосстановления нитрат-ионов в расчете на электрохимически активную поверхность меди достигают максимальных значений при содержании меди ~ 0.6 масс.% и с дальнейшим ее увеличением изменяются незначительно, поскольку удельная поверхность меди также перестает изменяться. На обоих композитах продуктом реакции является N₂. В то же время на Cu/МФ-4СК/УНТ и Cu/МФ-4СК/ТУ реакция практически не протекает, потому что может быть осложнена адсорбцией интермедиатов или продуктов реакции на поверхности композита.

3. Научная новизна:

1. Показано, что в композитах Cu/МК-40 с высоким содержанием меди (~ 40 масс.%) наноразмерные частицы металла объединены в крупные агломераты размером 300 - 1700 нм. Предотвращение агрегации наночастиц происходит в композитах Cu/МФ-4СК/С с низким содержанием металла (~ до 4 масс.%). Размер частиц меди в таких композитах составляет 20-30 нм на поверхности и до 5 нм в объеме композита.

2. Установлено, что на всех электродах электровосстановление нитрат-ионов протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Внешнедиффузионные ограничения преобладают на композитах Cu/МК-40 с большим количеством меди. На Cu/С (стеклоуглерод) – электродах электровосстановление нитрат-ионов протекает с участием 6 электронов и образованием оксида N₂O. На композитных электродах Cu/УВ, Cu/МК-40, Cu/МФ-4СК/УВ реакция протекает до более глубоких стадий с участием 8 электронов и образованием конечного продукта - газообразного азота N₂.

3. Впервые показано, что каталитическая активность композита с высокоразвитой поверхностью Cu/МФ-4СК/УВ в 2 раза выше, чем Cu/УВ, о чем свидетельствуют истинные плотности токов электровосстановления нитрат-ионов.

4. Обнаружено, что скорость электровосстановления нитрат-ионов на композитах Cu/МФ-4СК/УВ возрастает с увеличением содержания меди и достигает предельного значения при содержании ~ 0.6 масс.% в соответствии с изменением удельной площади поверхности меди.

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

Достоверность результатов диссертационной работы Булавиной Е.В. обеспечивается использованием современных методов исследования. Физико-химические характеристики исследуемых материалов проводились в Центре коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет».

5. Практическая ценность результатов

Полученные результаты позволили автору предложить эффективный электродный материал для электровосстановления нитрат-ионов, а также использовать композиты как сенсоры на нитрат-ионы. Сенсор для определения нитрат-ионов защищен патентом РФ на полезную модель № 100628.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в Воронежском государственном университете, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Кубанском государственном университете, Южном федеральном университете.

6. Соответствие содержания диссертации указанной специальности

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия по пункту 2: «Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Динамика процессов на межфазных границах (макрокинетика электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ».

7. Замечания по работе:

1. В работе электровосстановление нитрат-ионов исследовано на композитах на основе мембран (МК-40, МФ-4СК), обладающих катионообменными свойствами. Логично предположить, что для эффективного превращения нитрат-анионов целесообразно было бы использовать композиты на основе анионообменных мембран, сорбирующих эти ионы в качестве подвижных противоионов в повышенных количествах в сравнении с контактирующим с ним раствором соли.

2. Целью применения автором композита Cu/МФ-4СК/УВ было повышение дисперсности частиц медного катализатора, однако, согласно табл. 3.7 диссертации, оказалось, что, наоборот, величины удельной площади поверхности для этого композита намного меньше соответствующих величин для композита Cu/УВ. Приведенное в диссертации объяснение этого феномена не кажется нам достаточно убедительным.

3. На стр. 7 автореферата диссертации написано: «Химическое осаждение меди в ионообменную мембрану МК-40 и ... композит МФ-4СК/С позволяет добиться поверхностного и объемного распределения металла и ограничить рост его наночастиц. Поскольку мембрана МК-40 обладает только ионной проводимостью, для появления электронной проводимости необходимо, чтобы содержание меди составило 4.8 ммоль/см^3 для образца, полученного с использованием дитионита натрия в качестве восстановителя ионов меди...». Однако при этом не принимается во внимание, что наибольший вклад в электронную проводимость вносят не частицы меди а гораздо большие по массе углеродные частицы или волокна.

4. На стр. 95 диссертации написано: «Реакция (на электроде Cu/УВ) проходит в диффузионно-кинетическом режиме, о чем свидетельствует нелинейная зависимость тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода (рис.4.18)». Однако следует учитывать, что, теория вращающегося дискового электрода применима только для гладкого (компактного), но не для пористого электрода, как в данном случае. В случае же пористого электрода диффузионные ограничения скорости реакции имеют место внутри пор и прямо не сказываются на зависимости тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода Cu/УВ.

5. В работе показано, что, в отличие от Cu/МФ-4СК/УВ, на композитах Cu/МФ-4СК/ТУ и Cu/МФ-4СК/УНТ реакция практически не протекает. Автор объясняет данный факт адсорбцией интермедиатов или продуктов реакции на поверхности композитов и связывает со структурой и удельной поверхностью ТУ и УНТ. Более правильно было бы рассмотреть влияние структурно-поверхностных свойств углеродных компонентов в первую очередь на свойства каталитического слоя, поскольку известно, что в результате нанесения ионообменного полимера на углеродные носители происходит гидрофобизация или гидрофилизация их поверхности.

Однако указанные замечания не снижают высокий уровень и научную ценность данной диссертационной работы.

8. Заключение

По актуальности темы, новизне, обоснованности выводов и практической значимости диссертация Булавиной Екатерины Владимировны «Электровосстановление нитрат-ионов на медьсодержащих композитных электродах с ионообменной/углеродной основой» соответствует требованиям п.п. 9 – 11 «Положения о присуждении ученых степеней ВАК», предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.05 – электрохимия, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях, 1 патенте на полезную модель и 10 тезисах докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Диссертационная работа Булавиной Е.В. обсуждалась на заседании лаборатории процессов в химических источниках тока, протокол № 10/15 от « 27 » октября 2015 г.

Отзыв составил:

Главный научный сотрудник

ФГБУН «Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»

д.х.н. Вольфкович Ю.М.

 /Ю.М. Вольфкович/

Подпись руки д.х.н. Вольфковича Ю.М. заверяю
Ученый секретарь ИФХЭ РАН

К.х.н.



 /Л.Г. Варшавская/