

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСиС»

д.т.н., профессор


/Филонов М.Р./

2014 г

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Джунгуровой Гиляны Евгеньевны по теме «Электрохимическое модифицирование поверхности металлов с использованием фторсодержащих ионных жидкостей», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В последнее десятилетие значительно возрос интерес к ионным жидкостям (ИЖ) вследствие ряда их уникальных свойств – термической стабильности, способности растворять многие органические соединения, широкому диапазону рабочих напряжений и т.п. Кроме того, негорючесть, пренебрежимо малое давление паров и высокая гидрофобность ИЖ практически исключают их попадание в окружающую среду; нетоксичность обуславливает принадлежность ИЖ к классу соединений, отвечающих современным экологическим требованиям, что позволяет использовать их в «зелёной» химии. В связи с этим появляется все больше публикаций, посвящённых использованию ИЖ в органическом синтезе, катализе, аналитической химии, при разработке новых композиционных материалов. В то же время примеры использования ИЖ в электрохимии весьма немногочисленны и связаны, в основном, с химическими источниками тока.

В качестве объектов исследования автор выбрала переходные металлы четвертого периода – титан, железо (сталь марки 08X18H10), никель, медь – и целый ряд галогенсодержащих ИЖ. Выбор металлов обусловлен в первую очередь широтой их практического применения. Возможность образования одного или нескольких поверхностных оксидов с различной валентностью позволяют с одной стороны выявить индивидуальные особенности их поведения в ионных жидкостях, а с другой стороны – установить общие закономерности электрохимического модифицирования поверхности металлов.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы,

экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 129 страницах печатного текста, содержит 60 рисунков и 19 таблиц.

Во введении обоснованы актуальность темы и новизна работы, определены цели и задачи исследования, сформулированы основные положения, характеризующие новизну и практическую значимость, выносимые на защиту.

Следует особо отметить четкий и структурированный литературный обзор, который включает 223 ссылки цитируемой литературы. Структура литературного обзора, несомненно, соответствует структуре диссертационной работы. Обзор литературы написан критично и адекватно отражает современные представления в области свойств ионных жидкостей, механизмов образования упорядоченных гексагональных структур на поверхности металлов, роста нанотрубок оксидов металлов. Большая часть цитируемой литературы охватывает период последнего десятилетия.

В диссертации приведено описание исходных веществ, аппаратуры, техники и методики эксперимента. Ионные жидкости были синтезированы в ИОХ РАН. На наш взгляд в этом разделе следовало бы привести характеристики синтезированных ИЖ, чтобы сравнивать их свойства, а также обосновать выбор исследуемых ИЖ. Возможность проведения экспериментов в условиях контакта с атмосферой является важным преимуществом данного исследования, поскольку в таком случае эксплуатация ИЖ не требует дополнительных затрат на создание инертной атмосферы, или изменения температуры, что максимально приближено к техническим режимам. Морфологию и состав поверхности образцов характеризовали методами РЭМ, энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА), РФЭС, РФА. Используемые в работе методы и приборы, позволяют заключить, что экспериментальная часть выполнена методически корректно и на высоком современном техническом уровне.

Глава 6 посвящена применению ионных жидкостей VmimPF_6 , VmimBF_4 , NmimBF_4 и VmimNTf_2 в процессе электрохимического полирования металлов. В этой главе подробно изучена кинетика электрохимического полирования выбранных металлов, установлена ИЖ, обладающая наилучшей полирующей способностью, а также выбраны оптимальные условия электрополировки. Исследование кинетики анодного растворения платины в выбранных ИЖ имеет важное практическое значение в связи с широким использованием платины в топливных элементах с протоннообменными мембранами. В то же время, способность платины адсорбировать водород позволяет количественно отследить изменение ее поверхности при анодной поляризации. Интерпретацию полученных результатов проводили дифференциальным методом и методом Авраами-Ерофеева, который широко используется для гетерогенных топохимических реакций. Оба метода дали хорошую сходимость. Установленные значения тока и времени воздействия были использованы при полировании титана,

никеля, нержавеющей стали и меди в VmimNTf_2 и VmimCl .

В главе 7 рассматривается поведение меди в гидрофобной ионной жидкости VmimNTf_2 , кроме того внимание уделено и анодному поведению никеля, хотя в названии главы о никеле нет упоминания. В диссертации было изучено влияние содержания воды в гидрофобной ИЖ на скорость растворения в гальваностатическом режиме медного электрода, очищенного от оксидных пленок (химически протравленного). С увеличением содержания воды фарадеевский наклон уменьшается. Диссертант с помощью независимых электрохимических исследований и метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показала, что уменьшение наклона связано с ингибирующим влиянием воды, присутствующей в небольших количествах в гидрофобной ИЖ. В присутствии воды на медном аноде параллельно протекает реакция разряда молекул воды, приводящая к снижению выхода по току целевой реакции и образованию на поверхности оксида, ингибирующего процесс растворения. Роль воды как ингибитора коррозии в гидрофобной ИЖ была также подтверждена и для никелевого анода.

В работе также было рассмотрено влияние состояния поверхности медного анода на скорость его растворения. Для этой цели были выбраны образцы: с естественным оксидным покрытием, прокаленный до цветов побежалости, электрохимически восстановленный в ионной жидкости и покрытый медью, электрохимически осажденной из водного раствора сульфата меди. Отличие между последними двумя образцами состоит в рельефе их поверхности. Поверхность образца, осажденного из водного раствора сульфата меди, образована крупными кристаллитами с выраженной текстурой. Эти различия рельефа поверхности отражаются на наклоне и виде фарадеевской зависимости потери массы электрода от количества пропущенного электричества в «сухой» ионной жидкости. Для образцов, поверхность которых покрыта оксидами, согласно наклонам потери массы от количества пропущенного электричества, в начальный период времени происходит растворение оксидов, а затем начинается растворение меди и одновременно реакция разряда воды. Результаты работы позволили сделать вывод, что во всех случаях в «сухой» ионной жидкости сначала происходит растворение оксидов и/или выравнивание поверхности с последующим полированием сглаженной поверхности медного анода.

Наиболее существенным результатом, полученным в данной главе, является установление факта ингибирующего влияния воды на коррозию меди в ионной жидкости. Полученные результаты исследования механизма анодного растворения меди могут быть использованы для определения толщины оксидного покрытия и для оценки времени процесса электрополирования.

Глава 8 посвящена исследованию условий образования ячеистой структуры на поверхности никеля, титана и нержавеющей стали, интерпретации критерия образования ячеистой структуры и формированию на поверхности с ячеистой структурой соответствующих наноксидов. В

главе подробно рассмотрено влияние потенциала и времени воздействия на формирование ячеистой структуры в «сухой» гидрофобной ионной жидкости VimNTf_2 на примере никеля. Замечено, что при увеличении продолжительности воздействия, происходит рост стенок ячеек. Образование ячеек происходит в достаточно узком интервале потенциалов 3.0-3.1 В. Наночастицы оксидов титана и никеля образуются в процессе анодной поляризации при постоянном токе при добавлении к ионным жидкостям VimNTf_2 и VimCl пропиленгликоля. Установлены закономерности самоорганизации гексагональной структуры на поверхности никеля в исследуемой ИЖ. Определены условия формирования различных наноструктур на поверхности исследуемых металлов в условиях электрохимического полирования в гидрофобных ИЖ. Проведена оценка критерия формирования упорядоченной ячеистой структуры на поверхности никеля. Следует отметить, что, несмотря на то, что автором диссертации получен ряд интересных данных о формировании ячеистой структуры никеля, другим металлам посвящено лишь краткое описание полученных результатов.

Содержание диссертации изложено в последовательной и логичной форме. Стиль изложения ясный и четкий, хотя в диссертации и имеют место отдельные формулировки, стилистически отходящие от общей строгости изложения, например: «поскольку контакта с вездесущей водой вряд ли можно избежать...» (диссертация, стр.16).

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК.

Диссертационная работа Джунгуровой Г.Е. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой **решена актуальная задача** по изучению анодного поведения ряда металлов в новых средах, имеющая важное значение для оптимизации условий модифицирования поверхности металлов, в частности полирования и наноструктурирования. **Автореферат и публикации** соискателя в полной мере отражают наиболее существенные положения и важные выводы диссертации. Диссертация вносит не только определенный научный вклад, но и обладает **практической значимостью**. Основные положения и выводы диссертационной работы Джунгуровой Г.Е. по теме «Электрохимическое модифицирование поверхности металлов с использованием фторсодержащих ионных жидкостей» могут быть использованы в ИОХ РАН им. Зелинского, Ивановском технологическом институте, Тамбовском государственном университете им. Г.Р. Державина, Российском университете дружбы народов, в Институте проблем химической физики РАН, на химическом факультете МГУ имени М.В.Ломоносова, в НИТУ МИСиС в преподавании ряда дисциплин, в которых значительное внимание уделяется свойствам ионных жидкостей и формированию наноструктур, а также при исследовании и разработке систем для химических источников тока и электрохимических накопителей энергии, использующих ионные жидкости в качестве основы или компонентов неводных электролитов.

В целом диссертация заслуживает высокой оценки. Однако она не лишена некоторых недостатков, к числу которых относятся следующие:

1. В пятой главе серию потенциодинамических кривых для Pt следовало бы привести к единой шкале (например, относительно обратимого водородного электрода – рис. 18-20)

2. В главе 7, посвященной исследованию поведения меди в гидрофобной ионной жидкости, зависимость потери массы электрода NSO (стр. 84, рис. 44 диссертации и стр. 18, рис. 12а автореферата) следовало бы подтвердить дополнительными измерениями в области 1.0-2.0 Кл.

3. Автору следовало бы обосновать выбор исследуемых ИЖ. Кроме того, не совсем понятно использование ионной жидкости $BmimCl$, поскольку в названии диссертации говорится только о фторсодержащих ИЖ.

4. В работе имеются незначительные опечатки (например, на стр. 89 приведено значение « $\sim 2,8^\circ\text{Кл}$ » вместо « $\sim 2,8\text{ Кл}$ », на стр. 13 автореферата напечатано $BminNTf_2$ вместо $BmimNTf_2$ и т.п.) и неточности в оформлении.

5. Так как работа посвящена электрохимическому модифицированию поверхности металлов, возможно, следовало бы уделить внимание изучению электрохимических и физико-химических свойств полученных новых материалов с целью выявить перспективность их дальнейшего использования.

Сделанные замечания, однако, не снижают общего хорошего впечатления от работы. Диссертация Джунгуровой Г.Е. по теме «Электрохимическое модифицирование поверхности металлов с использованием фторсодержащих ионных жидкостей» соответствуют критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения №842 о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г, а ее автор Джунгурова Г.Е., безусловно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Научный доклад по диссертации заслушан на заседании кафедры Физической химии НИТУ «МИСиС» 3 июня 2014 г, протокол заседания № 10-13/14.

Отзыв составлен заведующим кафедрой физической химии доктором химических наук профессором Астаховым Михаилом Васильевичем.

Заведующий кафедрой Физической химии
Д.х.н, профессор

/Астахов М.В.