

УТВЕРЖДАЮ:

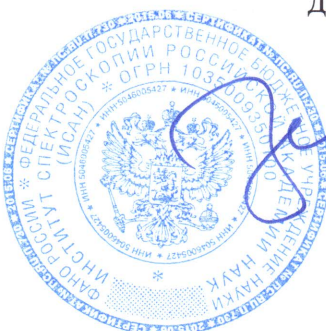
директор Института спектроскопии

Российской академии наук

д.ф.-м.н., профессор

Задков Виктор Николаевич

«27» сентября 2018 г.



## **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**на диссертацию Козлова Валерия Анатольевича**

**«Разработка экспериментальной установки и методик исследования изотопических эффектов при набухании протонообменной мембраны в смесях  $H_2O - D_2O$  на основе фотолюминесцентной и инфракрасной Фурье - спектроскопии», представленную на соискание ученой степени кандидата физико – математических наук по специальности 01.04.01– «Приборы и методы экспериментальной физики»**

Диссертационная работа В.А. Козлова была доложена на семинаре отдела молекулярной спектроскопии Института спектроскопии Российской академии наук.

Диссертация В.А. Козлова посвящена исследованиям изотопических эффектов, возникающих при набухании полимерных протонообменных мембран типа Нафион в воде с различным содержанием дейтерия. Для этого были разработаны неразрушающие спектрометрические методики исследования взаимодействия полимеров с жидкими средами и создана экспериментальная установка. Исследования протонообменных мембран активно развиваются в последнее время. Интерес к таким исследованиям обусловлен широким спектром приложений протонообменных мембран, например, в биомедицине и фармакологии, а также в низкотемпературной водородной энергетике. Результаты таких исследований и развитые для этого методики находят широкое применение в фундаментальных и прикладных исследованиях по

изучению механизма взаимодействия жидкости с твердотельной поверхностью. Поэтому актуальность работы не вызывает сомнения.

В работе В.А. Козлова исследуются изотопические эффекты, которые могут возникать при набухании протонообменной мембраны на основе Нафiona в воде с различным содержанием дейтерия. Следует отметить, что до сих пор не было проведено систематических исследований процесса набухания Нафiona в воде с различным содержанием дейтерия, что подтверждает актуальность данной работы. Основной целью работы являлось экспериментальное исследование режимов набухания Нафiona в воде в зависимости от содержания в ней дейтерия с помощью неразрушающих оптических методик. Для достижения этой цели автором диссертации были решены следующие задачи:

1). Разработана неразрушающая экспериментальная методика изучения изотопических эффектов, проявляющихся при набухании Нафiona в воде с различным содержанием дейтерия, на основе фотолюминесцентной спектроскопии в ближнем УФ-диапазоне;

2). Создан лабораторный макет экспериментальной установки для исследований изотопических эффектов при набухании Нафiona в воде с применением разработанной методики;

3). Проведены эксперименты по исследованию динамики набухания Нафiona в воде с различным изотопным составом с использованием разработанной установки.

4). Проведены исследования спектральной зависимости коэффициента пропускания пластинок Нафiona, вымоченных в дейтерированной воде с применением метода Фурье ИК-спектрометрии и получены сильные корреляции результатов измерений с результатами, полученными с применением метода фотолюминесцентной спектроскопии в ближнем УФ-диапазоне.

Представленная к защите диссертационная работа В.А. Козлова оформлена согласно рекомендациям ВАК и имеет традиционную структуру: введение, обзор литературы, материалы и методы исследования, результаты и



их обсуждение, заключение, выводы и список цитируемой литературы, состоящий из 102 источников.

Во введении обоснована актуальность данного исследования, четко сформулированы их цели, а также вытекающие из этих целей конкретные задачи, которые нужно было решить. Новизна исследования не вызывает сомнений. Формулируются основные результаты исследований, которые сводятся к следующим: Впервые в экспериментах по фотолюминесцентной и ИК Фурье – спектроскопии были исследованы процессы набухания протонообменной мембраны в дейтерированной воде для всего диапазона возможных концентраций дейтерия:  $3 - 10^6$  ppm. Доказано, что в дейтерированной воде происходит эффективное "прорастание" полимерных волокон в объем жидкости, причем размер области, занятой проросшими волокнами, определяется содержанием дейтерия. Обнаружен новый диффузионный режим, при котором происходит изотопное замещение находящейся в замкнутых полостях Нафiona остаточной воды, и измерен коэффициент диффузии для такого процесса.

В первой главе приведен обзор литературы, который включает четыре подраздела. Приводятся общие сведения о Нафione и результатах его исследований, в частности, о поглощении Нафiona в ближнем УФ-диапазоне. Подробно описаны результаты, полученные при исследованиях Нафiona в экспериментах по малоугловому рассеянию медленных нейтронов и рентгеновского излучения, а также в экспериментах по выталкиванию коллоидных микрочастиц от поверхности погруженного в воду Нафiona (формирование так называемой «исключенной зоны»). Обзор литературы убедительно демонстрирует недостаточность предшествующих исследований. Обзор написан ясно и чётко и показывает, что автор диссертации хорошо разобрался с современным состоянием исследований по данной тематике и хорошо знает существующие проблемы.

Вторая глава содержит описание исследований по фотолюминесцентной спектроскопии приповерхностной области Нафiona и обсуждение полученных

результатов. Обсуждаются результаты по измерению спектров поглощения Нафiona и дается их интерпретация. Обосновывается выбор оптимальной длины волны возбуждающего излучения для экспериментов по фотолюминесцентной спектроскопии. Подробно описывается разработанная автором экспериментальная установка для измерений методом фотолюминесцентной спектроскопии, дается описание протоколов проведения измерений, формулируются полученные с применением созданной установки результаты. Подробно обсуждается физическая природа люминесценции Нафiona, регистрируемой при накачке излучением в ближней УФ области спектра. Рассматриваются результаты исследований временной динамики люминесценции из приповерхностной области Нафiona при облучении в ближней УФ области спектра. Обсуждаются характеристики Нафiona набухающего в воде с различным содержанием дейтерия. Глава изложена ясным и понятным языком, эксперименты описаны достаточно подробно, обсуждение полученных результатов не вызывает возражений.

Третья глава посвящена результатам изучения динамики набухания Нафiona в воде с использованием ИК Фурье-спектроскопии. Приводится схема и параметры Фурье спектрометра, на котором проводились измерения. Описываются результаты экспериментальных исследований и обсуждаются полученные результаты. Глава написана также понятно и подробно.

В заключении диссертации сформулированы основные результаты работы; достоверность этих результатов не вызывает сомнений. Среди наиболее значимых отметим следующие.

1). Показано что, фотолюминесценция Нафiona при облучении в ближнем УФ-диапазоне обусловлена наличием концевых сульфогрупп в полимерных частицах, а её интенсивность пропорциональна объемной плотности таких частиц.

2). Показано, что объемная плотность полимерных частиц на границе с водой в процессе набухания Нафiona характеризуется набором сменяющихся друг



друга, затухающих по времени экспоненциальных функций, временные параметры которых зависят от содержания дейтерия.

3). Обнаружена разница в зависимости спектров пропускания воды, измеренных в спектральном диапазоне 1.8 - 2.2 мкм, при разных содержаниях дейтерия в ней. В случае воды, которая находится внутри нанометровых пор Нафiona, спектры, измеренные для разных концентраций дейтерия (от 3 до  $10^4$  ppm), существенно отличаются друг от друга. В случае же воды, помещенной в кювету диаметром 90 мкм, они одинаковы в пределах экспериментальной погрешности, что указывает на наличие эффекта пространственного ограничения (конфайнмента).

При общей положительной оценке диссертационной работы необходимо отметить, что в ней имеется ряд стилистических погрешностей, которые ни в коей мере не снижают общей положительной оценки диссертации.

В качестве замечаний отметим следующее:

1). Изучение изотопического эффекта, возникающего при взаимодействии протонообменной мембраны типа Нафion с водой, содержащей дейтерий, является основным содержанием диссертации. Однако полученные в ней экспериментальные зависимости от содержания дейтерия фактически не обсуждаются и не интерпретируются. Совершенно не ясно, с чем взаимодействуют атомы дейтерия и почему они стабилизируют волокна Нафiona в воде? Хотелось бы, чтобы автор дал хотя бы качественную интерпретацию механизма наблюдаемого изотопического эффекта.

2). При анализе спектров поглощения сухого и выдержанного в воде Нафiona экспериментальные результаты аппроксимировались тремя вкладками, согласно формуле 2.1 на странице 37 диссертации. Аппроксимация выполнялась с использованием 8 параметров и описана очень кратко. Корректность такой процедуры вызывает сомнение. Кроме того, ее результат фактически не использовался, так как основным фактором при выборе длины волны было уменьшение световой деградации образцов, а не точная подгонка длины волны возбуждающего лазера под максимум поглощения. Поэтому введение

указанной, весьма сомнительной процедуры в работу, по нашему мнению, было нецелесообразно. В противном случае она должна была быть более детально описана и ее корректность должна была быть более обоснована.

3). При решении обратной задачи по восстановлению пространственного распределения плотности частиц Нафiona в воде (уравнения (2.8) и (2.9), стр. 66 - 67) в качестве подгоночного параметра вводится эффективный сдвиг границы «Нафion-вода», обусловленный искажением поверхности полимера при погружении в воду. В то же время, происходит эффективное прораствание волокон Нафiona в объем воды, т.е. искажение поверхности может быть также связано с уменьшением толщины самой пластинки Нафiona. К сожалению, в тексте диссертации этот вопрос не рассматривается.

Следует отметить, что данные замечания имеют дискуссионный характер и не влияют на ценность работы.

В целом диссертационная работа В.А. Козлова характеризуется современным методическим уровнем, полученные результаты надежны и достоверны, имеют завершенный характер, отличаются новизной и имеют важное практическое значение. Выводы диссертации хорошо обоснованы и аргументированы. Материалы диссертации полностью отражены в публикациях и апробированы на научных конференциях различного уровня. Список публикации состоит из 8 работ, включенных в базы данных Web of Science и Scopus. Представленный автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы В.А. Козлова могут быть использованы в следующих учреждениях: Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Институте спектроскопии РАН, Физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, Институте биофизики клетки РАН, Научно-технологическом центре уникального приборостроения РАН.



Диссертационная работа В.А. Козлова по актуальности темы, объему выполненной работы, новизне, надежности полученных результатов и выводов полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 — Приборы и методы экспериментальной физики.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании научного семинара ИСАН от «28» августа 2018 г. (протокол № 1).

д.ф.-м.н., профессор,  
Зав. лабораторией оптики и  
спектроскопии нанообъектов

Ю.Г. Вайнер

*Ю.Г. Вайнер*  
Здесь Ю.Г. Вайнера заверяю  
уполномоченный секретарь ИСАН



*18.Б. Терешков*