

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор по научной работе

МГТУ им. Н.Э. Баумана



В.Н. Зимин

«20» июня 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования

«Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Диссертация «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» выполнена в МГТУ им. Н.Э. Баумана на кафедре ФН-4 «Физика».

В период подготовки диссертации соискатель Козлов Валерий Анатольевич работал в ФГБОУ ВО «МГТУ им. Н.Э. Баумана», на кафедре ФН-4 «Физика» в должности ассистента. В 2011 г. окончил Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана по специальности «Машины и технология высокоэффективных процессов обработки материалов».

В 2015 г. окончил очную аспирантуру ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова российской академии наук.

Удостоверения о сдаче кандидатских экзаменов выданы в 2018 г. ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова российской академии наук и ФГБОУ ВО «МГТУ им. Н.Э. Баумана».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук Бункин Николай Федорович, работает в должности профессора кафедры ФН-4 «Физика» МГТУ имени Н.Э. Баумана.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Актуальность темы исследования. Данная работа посвящена исследованию изотопических эффектов, возникающих при набухании полимерных протонообменных мембран в воде с различным содержанием дейтерия, и развитию неразрушающих

спектрометрических методик исследования взаимодействия полимеров с жидкими средами. Неразрушающие методики, активно развиваемые в последнее время, находят широкое применение в фундаментальных и прикладных исследованиях, в которых необходимо определить механизм взаимодействия жидкости с твердой поверхностью. Интерес к этим исследованиям обусловлен широким спектром приложений, например, в биомедицине и фармакологии, а также в низкотемпературной водородной энергетике.

Интересной фундаментальной, но практически мало изученной проблемой является исследование изотопических эффектов, которые могут возникать при набухании протонообменной мембраны в воде с различным содержанием дейтерия. В данной диссертационной работе была изучена протонообменная мембрана Нафион, которая была разработана фирмой DuPont (USA). Набухшая в воде мембрана Нафиона представляет собой полимерный (Тефлоновый) каркас и заполненные водой цилиндрические каналы. Благодаря наличию зарядов на границе Нафион - вода, возникающих за счет диссоциации в воде концевых сульфогрупп по схеме $R-SO_3H + H_2O \rightleftharpoons R-SO_3^- + H_3O^+$, мембрана приобретает протонообменные свойства. Показано, что при набухании Нафиона формируются соединенные каналами полости с водой. Кроме того, вблизи поверхности Нафиона формируется особый слой, названный исключенной зоной (exclusion zone, EZ), из которого выталкиваются микронные коллоидные частицы. Размер EZ достигает нескольких сотен микрон. Кроме того, размер исключенной зоны при вымачивании Нафиона в обычной (природной) воде больше, чем при вымачивании в тяжелой воде. В то же время, не было проведено систематических исследований процесса набухания Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия. Таким образом, проведенные в данной работе исследования являются актуальными.

Цель работы. Основной целью является экспериментальное исследование режимов набухания Нафиона в воде в зависимости от содержания дейтерия с помощью неразрушающих оптических методик. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- разработать неразрушающую экспериментальную методику на основе фотолюминесцентной спектроскопии для изучения изотопических эффектов, проявляющихся при набухании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия;
- на основе разработанной методики создать действующую экспериментальную установку (лабораторный макет) для проведения соответствующих измерений;
- провести на этой установке эксперименты по исследованию динамики набухания Нафиона в воде с различным изотопным составом;
- провести на этой установке эксперименты по измерению пространственного масштаба "исключенной зоны" при вымачивании Нафиона в воде с различным изотопным составом;

— провести параллельные эксперименты по исследованию набухания Нафiona в воде с различным изотопным составом на установке по Фурье ИК-спектроскопии и убедиться в наличии корреляций для полученных в экспериментах по обеим методикам результатов;

Научная новизна работы заключается в том, что в ней **впервые**:

- Применены методики фотолюминесцентной и ИК Фурье – спектроскопии для исследования набухания протонообменной мембраны Нафion в воде для всего диапазона возможных концентраций дейтерия: $3 - 10^6$ ppm. В обычной воде содержание дейтерия равно 157 ± 1 ppm [7].
- Методом фотолюминесцентной спектроскопии исследована динамика вымачивания; впервые определены времена динамических режимов.
- Исследован размер «исключенной зоны» в функции содержания дейтерия. Обнаружено, что этот размер зависит от содержания дейтерия.
- Доказано, что исключенная зона обусловлена "прорастанием" полимерных волокон в объем воды, прилегающей к поверхности Нафiona, что сопровождается эффективным "выталкиванием" микрочастиц.
- Обнаружен новый диффузионный режим, при котором происходит изотопное замещение находящейся в замкнутых полостях Нафiona остаточной воды, и измерен коэффициент диффузии для такого процесса.

Достоверность полученных результатов обеспечена высокой степенью коррелированности результатов, полученных по независимым методикам фотолюминесцентной и Фурье ИК - спектроскопии.

Практическая значимость работы определяется тем, что

- Создан лабораторный макет установки и разработана методика изучения динамики набухания Нафiona с использованием двух экспериментальных протоколов на основе фотолюминесцентной спектроскопии в геометрии скользящего падения излучения накачки;
- Обнаружена зависимость коэффициента пропускания в ближнем ИК-диапазоне, а также размера исключенной зоны от изотопного состава;

Развитые в диссертационной работе экспериментальные подходы могут быть использованы для повышения протонной проводимости мембраны в низкотемпературных топливных элементах.

Научная и практическая ценность. Реализован лабораторный макет экспериментальной установки по изучению динамики набухания Нафiona с использованием двух протоколов на основе фотолюминесцентной диагностики в геометрии скользящего падения излучения накачки. Полученные результаты могут быть применены в технологических процессах синтеза полимеров, а также в водородной энергетике и биомедицинских технологиях.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались: на международной конференции «The 18th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, June 24 – 29, 2012», «Conference on the Physics, Chemistry and Biology of Water, Bulgaria, Sofia, October 26-29, 2016», на всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017), а также на семинарах ИОФРАН.

Личный вклад соискателя. Все результаты, представленные в работе, получены диссертантом лично, либо в соавторстве.

Основное содержание диссертационной работы в полной мере отражено в 11 печатных работах, из них 8 в реферируемых изданиях, в том числе 5 статей в журналах, включенных в Перечень ВАК, а 7 из них опубликованы в изданиях, включенных систему цитирования Web of Science. Список основных публикаций по теме диссертационной работы:

1. Бункин Н.Ф., Игнатъев П.С., Козлов В.А., Суязов Н.В., Шкирин А.В., Атаходжаев И.А. Коэффициент преломления воды и водных растворов в оптическом диапазоне частот вблизи ионообменной мембраны из нафiona // Биофизика. 2012. Т. 57. Вып. 6. С. 945–964.
2. Bunkin N.F., Gorelik V.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Suyazov N.V. Colloidal Crystal Formation at the “Nafion-Water” Interface // The Journal of Physical Chemistry B. 2014. V. 118. P. 3372-3377.
3. Бункин Н.Ф., Горелик В.С., Козлов В.А., Шкирин А.В., Суязов Н.В. Исследование фазовых состояний воды вблизи поверхности полимерной мембраны. Эксперименты по фазовой микроскопии и люминесцентной спектроскопии // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2014. Т. 146. № 5. С. 1051-1061.
4. Gudkov S.V., Astashev M.E., Bruskov V.I., Kozlov V.A., Zakharov S.D., Bunkin N.F. Self-oscillating Water Chemiluminescence Modes and Reactive Oxygen Species Generation Induced by Laser Irradiation; Effect of the Exclusion Zone Created by Nafion // Entropy. 2014. V. 16. P. 6166-6185.
5. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Suyazov N.V., Aliyev I.N., Molchanov I.I., Abdullayev S.A., Belosludtsev K.N., Astashev M.E., Gudkov S.V. Investigation of the Phase States of Aqueous Salt Solutions near a Polymer Membrane Surface // Physics of Wave Phenomena. 2015. V. 23. No. 4. P. 255–264.
6. Bunkin N. F., Lyakhov G. A., Kozlov V. A., Shkirin A. V., Molchanov I. I., et al. Time Dependence of the Luminescence from a Polymer Membrane Swollen in Water: Concentration and Isotopic Effects // Physics of Wave Phenomena. 2017. V. 25. P. 259 – 271.
7. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Ninham B.W., Balashov A.A., Gudkov S.V. Dynamics of Nafion membrane swelling in H₂O/D₂O mixtures as studied using FTIR technique // The Journal of Chemical Physics. 2018. V. 188. N. 124901.
8. Бункин Н.Ф., Балашов А.А., Шкирин А.В., Горелик В.С., Применко А.Э., Молчанов И.И., Ву М.Т., Боликов Н.Г., Береза И.С., Асташев М.Е., Гудков С.В., Козлов В.А. Исследование эффектов дейтерозамещения в полимерной мембране с помощью ИК Фурье-спектрометрии // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. В. 3. С. 324-329.

Конференции:

9. Bunkin N.F., Zakharov S.D., Kozlov V.A., Shkirin A.V. The Optical Properties of Water and Aqueous Solutions Close to Ion-Exchange Membrane // The 18th Symposium on Thermophysical Properties. Boulder, Colorado, USA, 2012.
10. Astashev M.E., Gudkov S.V., Le Chevalier L., Kozlov V.A., Vu Minh Tuan, Molchanov I.I., Bunkin N.F. Non-invasive laser diagnostics of swelling nafion in water and aqueous

solutions of salts // 11th Annual Water Conference, Physics, Chemistry & Biology of Water. Sofia, Bulgaria, 2016.

11. Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Ву Минь Туан, Боликов Н.Г., Петков А.Ю., Береза И.С. формирование коллоидного кристалла на границе раздела "полимер - вода" // Необратимые процессы в природе и технике. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017.

Диссертация Козлова Валерия Анатольевича «Разработка экспериментальной установки и методик исследования изотопических эффектов при набухании протонообменной мембраны в смесях H₂O – D₂O на основе фотолюминесцентной и инфракрасной Фурье - спектроскопии» является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача и получены новые фундаментальные знания. Тема диссертации полностью соответствует специальности 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики, удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, и рекомендуется к защите по специальности 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики.

Заключение принято на заседании кафедры физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)».

Присутствовало на заседании 71 чел. Результаты голосования: «за» – 71 чел., «против» – НЕТ чел., «воздержалось» – НЕТ чел., протокол №20 от 14 июня 2018 г.

Заведующий кафедрой физики
МГТУ им. Н.Э. Баумана
д.ф.-м.н., профессор

Морозов Андрей Николаевич