

ОТЗЫВ

научного консультанта на диссертационную работу Полянского Л.Н. «Физико-химическая эволюция наночастиц металлов в ионообменных матрицах в процессах редокс-сорбции», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность проблемы. Диссертационная работа Полянского Л.Н. посвящена исследованию фундаментальной проблемы физической химии, заключающейся в формировании физико-химических основ создания и стабилизации наночастиц металлов в полимерных матрицах для применения в качестве химически и электрохимически активных материалов. В работе проведен анализ макрокинетики и динамики редокс-сорбции с точки зрения механизма процессов и с позиций практического использования нанокomпозитов. В качестве базового рассмотрен процесс редокс-сорбции растворенного в воде молекулярного кислорода наночастицами металлов в ионообменной матрице. Построена теория макрокинетики и динамики физико-химической эволюции наночастиц металла в ионообменных матрицах как перколяционных химически и электрохимически активных нанокomпозитных структур.

Исследования по теме диссертации выполнены в соответствии с тематическим планом НИР Воронежского государственного университета в рамках госзадания ВУЗам на 2011 г. (проект 01201155975), на 2012-2013 г. (проект 01201263906), 2014-2016 г. (проект 675) и поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 11-08-00174а, 14-08-00610а и российско-немецкий проект 10-08-91331а).

Результаты исследования соответствуют Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (индустрия наносистем) и Перечню критических технологий РФ (технологии получения и обработки функциональных наноматериалов); вносят вклад в развитие современной физической химии, что подтверждается списком публикаций соискателя по теме работы.

Цель работы заключалась в установлении механизма формирования металл-ионообменных наноструктур и их физико-химической эволюции в процессах редокс-сорбции и в математическом описании макрокинетики и динамики.

Глубина раскрытия темы. Тема раскрыта на примере синтеза нанокomпозитов металлов (Ag, Cu, Bi, Ni) с ионообменными матрицами в гранулированной и мембранной форме (КУ-23, МФ-4СК и другими) с различным содержанием металлического компонента и в различной ионной форме (H^+ , Na^+). Полученные материалы подробно охарактеризованы химическими и физическими методами в специализированных центрах. Проведены масштабные исследования кинетики редокс-сорбции растворенного кислорода в статических и динамических условиях, на

вращающихся электродах с поляризацией тонкой нанокompозитной пленки или единичного зерна нанокompозита, на тонких и произвольной высоты зернистых слоях, в редокс-сорбционных фильтрах и сорбционно-мембранных электролизерах разной конструкции при различных режимах электрохимической поляризации.

Новизна работы. Все приведенные в работе результаты являются новыми.

Установлено, что механизм формирования металл-ионообменных наноструктур определяет их химическую активность как бифункциональных материалов. При эквивалентном содержании металла и противоионов водорода полимерной матрицы формируются индивидуальные агрегаты базовых наночастиц металла, высокоактивные в отношении растворенного в воде кислорода. В ходе многократного осаждения проявляются коллективные взаимодействия агрегатов наночастиц металла. Недостаток противоионов водорода приводит к смене механизма реакции: преобладающим становится образование не ионных, а твердофазных продуктов окисления наночастиц металла. На пороге перколяции электронной проводимости сорбируется максимальное количество кислорода в статических (индивидуальные зерна) и динамических (зернистый слой) условиях, что определяет выбор необходимого содержания металлического компонента.

Впервые дано математическое описание макрокинетики и динамики редокс-сорбции с учетом совокупности всех основных стадий. Из решения обратной задачи найдены комплексы $d_{ij} = D_i / (k_j \delta_j' R_0)$ кинетических параметров. На их основе проведен численный анализ прямой задачи нахождения динамических выходных кривых редокс-сорбции кислорода. Показана значимость как внутренних стадий (диффузионного переноса кислорода по порам, химической реакции), так и внешнедиффузионной стадии, особенно на начальных этапах сорбции кислорода индивидуальными зернами и на выходе кислорода из зернистого слоя НК.

Установлено, что катодная поляризация выводит часть процесса редокс-сорбции на поверхность НК, повышая его скорость не только в начальный период, но и в последующем. Построена макрокинетическая модель редокс-сорбции с условием электровосстановления окислителя на поверхности НК. Воздействие тока проявляется в замедлении скорости продвижения фронтов отдельных стадий химической реакции и возрастании степени редокс-сорбции в целом.

Повышенная плотность тока обмена по кислороду, рассчитанная на электрохимически активную площадь поверхности, обусловлена каталитической активностью наночастиц металлического компонента. На определенных этапах электровосстановления кислорода контролирующими являются стадии адсорбции, переноса заряда, внутренней и внешней диффузии. Характерно, что предельный ток по кислороду на сферических зернах нанокompозита не зависит от размерного и ионообменного факторов. В большинстве случаев он имеет внешнедиффузионную природу.

На зернистом слое нанокompозита происходит перераспределение динамических параметров со сдвигом максимума тока во времени, как и степени сорбции кислорода, на нижние менее окисленные участки. Смешанный внутридиффузионно-кинетический контроль, присущий лобовой и центральной части слоя, сменяется внешнедиффузионным на выходе. Степень редокс-сорбции возрастает за счет одновременного вклада химической и электрохимической составляющих процесса.

Теоретически и экспериментально установлена доминирующая роль электрического тока как фактора выведения процесса редокс-сорбции во внешнедиффузионную область, что дает основание для реализации квазистационарного течения процесса на неравномерно поляризуемом зернистом слое нанокompозита. С этой целью зернистый слой был разделен на тонкие по высоте ступени, каждая из которых поляризована током, близким к предельно допустимому значению при соответствующей концентрации кислорода. Найдено удовлетворительное соответствие эксперимента и расчета.

Научное и практическое значение выводов работы. В работе решена крупная актуальная научная проблема – сформированы физико-химические основы создания, стабилизации и использования металл-ионообменных нанокompозитов в качестве химически и электрохимически активных материалов. Установлен механизм формирования металл-ионообменных наноструктур и их физико-химической эволюции в процессах редокс-сорбции и дано математическое описание макрокинетики и динамики.

Работа дает рекомендации по способам селективного концентрирования металлов из растворов и обескислороживанию воды в замкнутых и проточных системах. Создана и введена в эксплуатацию установка по глубокому обескислороживанию воды в замкнутом отопительном контуре.

Общая характеристика работы. Логика изложения материала, качество написания и оформление работы заслуживают высокой оценки. Автореферат отражает основное содержание работы. Результаты опубликованы в отечественной монографии (Москва, издательство «Наука»), коллективной монографии (New York. «Nova Science Publishers»), периодических изданиях «Журнал физической химии», «Российские нанотехнологии», «Сорбционные и хроматографические процессы», рекомендуемых ВАК РФ, систематически докладывались на научных конференциях отечественного и международного уровня. Получено 4 патента. Имеется Акт внедрения.

Характеристика соискателя. Л.Н. Полянский занимается научной работой, начиная со 2-го года обучения в ВГУ, специализируясь по кафедре физической химии. В течение всего периода обучения в университете проявил себя как самостоятельный и инициативный исследователь. Будучи соискателем по кандидатской диссертации и докторантом, продолжал работать над проблемой физикохимии металл-ионообменных нанокompозитов. Достиг существенных успехов в развитии теории и

практики нанокompозитов. Самостоятельно реализовал нанокompозитную систему для защиты от кислородной коррозии.

Считаю, что Л.Н. Полянский полностью и успешно решил важную научную проблему. Представленная диссертационная работа является актуальным исследованием в области физической химии нанокompозитов на основе ионообменных матриц и отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Научный руководитель,
Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук,
профессор кафедры физической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования

«Воронежский государственный
университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)

394006, Воронеж, Университетская пл.,

Тел. (473) 220-75-21. Факс (473) 220-87-55

E-mail: krav280937@yandex.ru



Т.А. Кравченко

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись	<i>Кравченко Т.А.</i>
заверяю	<i>Методическая комиссия</i>
<i>Сурин</i>	должность <i>Чл. 04. 20 16</i>
подпись, расшифровка подписи	