

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Хорольской Светланы Владимировны** «Кооперативные взаимодействия наночастиц металла (Cu, Ag, Bi, Ni) в ионообменной матрице при восстановлении растворенного в воде кислорода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

02.00.04 – физическая химия

Актуальность научной проблемы в диссертационной работе Светланы Владимировны Хорольской обосновывается тем, что металл-полимерные нанокompозиты заслуживают особого внимания. С их помощью решается важный вопрос о стабилизации наночастиц металла с одновременным сохранением их высокой каталитической и химической активности. Многие исследования свидетельствуют о повышении эффективности реакций с уменьшением размера наночастиц металлов. Но это далеко небесспорно, так как имеются примеры и ее снижения. Важными оказываются не только размер, а и удельное содержание наночастиц, специфические силы взаимодействия их друг с другом и с носителем-стабилизатором. Следует особо обратить внимание на то, что носитель не всегда бывает инертным по отношению к наночастицам. Отмечается его воздействие на распределение электронов, сообщение наночастицам заряда. В особенности действенными оказываются ионогенные группы, присутствующие в носителе после его синтеза или окончательной обработки, или же после дополнительной прививки. Сочетание окислительно-восстановительных и ионообменных свойств в особом классе нанокompозитах, полученных на основе нанодисперсного металла и ионообменных матриц, позволяет удачно реализовать реакции, для протекания которых одновременно требуются металлы-восстановители и ионы воды. В частности, восстановление растворенного в воде кислорода эффективно протекает на нанокompозитах типа медь-ионообменник (Кравченко, 2009).

Однако, на сегодняшний день неясно, почему именно медь выступает лучшим металлом в нанокompозите и какое количество ее необходимо взять, чтобы процесс

обескислороживания воды в динамических условиях на зернистых слоях в фильтрационных колоннах был бы наиболее эффективным. В основе выбора металла должны лежать физико-химические закономерности, характеризующие скорость и механизм процесса взаимодействия наночастиц металла в ионообменной матрице с растворенным в воде кислородом. Механизм этого процесса будет зависеть от того, вступают ли в реакцию индивидуальные наночастицы металла или они все же агрегируют при повышении содержания металлического компонента в матрице ионообменника. Именно этим вопросам и посвящена настоящая диссертационная работа С.В.Хорольской.

Цель диссертационной работы состоит в установлении роли кооперативных взаимодействий наночастиц металла (Cu, Ag, Bi, Ni) и ионообменных групп полимера в кинетике и динамике восстановления растворенного в воде кислорода и обосновании выбора состава нанокompозита металл-ионообменник для глубокого обескислороживания воды.

В диссертационной работе решены следующие основные задачи:

1. Получены нанокompозиты на основе металлов (Cu, Ag, Bi, Ni) и ионообменной смолы КУ-23, в ряде исследований использовались смолы типа КУ-2-8(отечественного производства), Purolite A109, Purolite D24002.
2. С помощью различных современных физико-химических методов определены свойства и функциональная активность полученных нанокompозитов.
3. Исследована кинетика восстановления кислорода металл-ионообменниками в зависимости от природы и содержания металла (емкость 1-10 мэкв/см³- загрузка по металлу).
4. Показано, что динамика редокс-сорбции кислорода металл-ионообменниками зависит от природы и содержания металла.
5. Изучены возможности практического применения результатов работы в процессах обескислороживания воды и концентрирования металлов.

Практическая значимость диссертационной работы

1. Показана возможность глубокого удаления растворенного кислорода из воды от начальной концентрации 8000 мкг/л до конечной 10 мкг/л при использовании медьсодержащего нанокompозита с емкостью 5 мэкв/см³. На обескислороживающий аппарат получен акт о внедрении.
2. Разработан способ концентрирования химически активных металлов из сточных и промывных вод на базе циклического химического осаждения металла в различных ионообменниках.

Достоверность полученных в диссертационной работе С.В. Хорольской результатов обоснована применением разнообразных химических и физических методов анализа, статистической обработкой, модельными численными расчетами и практической реализацией установки по глубокому обескислороживанию воды на предприятии гк «Протэк» г. Воронеж.

По структуре диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и приложения, написана на 179 стр., содержит 27 таблиц, 49 рисунков и 224 источника цитируемой литературы.

Во **введении** обоснована актуальность научной проблемы и место настоящей работы в ней. Поставлены цель и задачи исследования.

В **главе 1** достаточно полно охарактеризовано современное состояние вопроса о наночастицах металлов, нанокompозитах на их основе, физико-химических свойствах, особенностях поведения, реакционной способности. Отмечены слабые стороны исследований, описанных в литературе, и сформулированы направления работы, которые позволят объяснить кинетику и выявить механизм химических реакций с участием наноразмерных реагентов.

В **главе 2** дана характеристика исследуемых систем, методов получения, физических и химических методов анализа синтезированных нанокompозитных материалов. Следует отметить, разнообразный набор физико-химических методов. В работе диссертанта применен более универсальный способ циклического химического осаждения металла в объем ионообменной матрицы за счет перевода ее в исходную ионную форму после каждого цикла осаждения, а не однократно, как проводилось ранее. Методами химического анализа емкости по

металлу, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа была выявлена специфика внедрения металла в ионообменную матрицу, роль кооперативных взаимодействий при формировании наноразмерных частиц металла и их эволюция в процессе окисления растворенным в воде кислородом.

В главе 3 описан полученный в работе набор нанокомпозитов, содержащих различные металлы (Cu, Ag, Bi, Ni) на ионообменной полимерной основе – макропористом сульфокатионообменнике КУ-23. При исследовании процесса получения нанокомпозитов «металл-ионообменник» было установлено, что все компоненты среды (восстановитель, противоион, коион, пористость ионообменника) и стадийность химического осаждения металла в ионообменную матрицу (степень ионообменного насыщения, осаждение в виде соединения – прекурсора и восстановление металла) играют важную роль в морфологии, размерах образованных наночастиц металла и их последующей агрегации. Однако в настоящей работе открылись новые факты.

Во-первых, обнаружено неполное восстановление металла из некоторых прекурсоров, в частности, из йодида серебра при получении серебросодержащих нанокомпозитов, что позволило объяснить невысокую его химическую активность в отношении к растворенному в воде кислороду.

Во-вторых, исследованиями с помощью методов электронной микроскопии показано, что в макропористых матрицах наночастицы металла, как правило, агрегируют, но в зависимости от количества осажденного металла агрегируют по-разному. Обнаружена определенная концентрация наночастиц металла, на уровне которой развитие поверхности и ее дефектности является наибольшим за счет увеличения плотности агрегатов. Свыше этой концентрации фактическое количество агрегатов снижается, но сами они укрупняются. Отмечено совпадение этой зафиксированной концентрации с перколяционным порогом электронной проводимости полученного композита. Все последующие экспериментальные результаты подтвердили важность этого явления.

В главе 4 представлены серии кинетических и динамических выходных кривых поглощения растворенного в воде кислорода, полученные при использовании синтезированных образцов нанокompозитов. Параллельно проанализированы изменения состава композита и среды. В совокупности эти данные расширили и углубили понимание механизма процесса обескислороживания воды.

Во-первых, стало ясно, что скорость поглощения кислорода существенно зависит от природы металла, от его химической активности. Количественным подтверждением этого явились теоретически рассчитанные значения констант скорости химической реакции между растворенным в воде кислородом и частицами металла в нанокompозите.

Во-вторых, порог интенсивности процесса приходится на выявленную определенную концентрацию металла, выше которой наращивание загрузки по металлу не приводит к увеличению количества поглощенного кислорода, а в случае динамического процесса на зернистом слое даже происходит снижение скорости процесса. Это объясняется различной скоростью восстановления кислорода за счет ионизации изолированных частиц металла и из-за образования оксидов из частиц металлов, кооперированных в агрегаты, соотношение которых меняется по мере роста емкости по металлу и достигает оптимума при пороговой концентрации.

В главе 5 показано, что полученные научные результаты послужили основой для выбора природы металла нанокompозита, его концентрации, ионной формы полимерной матрицы и для организации процесса глубокого обескислороживания воды, а также для разработки способа сверхэквивалентного концентрирования химически активного металла в виде осадков.

Представленная диссертация выполнена в соответствии с планом Воронежского государственного университета в рамках государственного задания Министерства образования и науки (№01-201263906). Особо необходимо отметить, что данная работа не просто завершается практическими рекомендациями, а имеет внедрение в практику глубокого обескислороживания воды в системе теплоснабжения. Это подтверждено соответствующим Актом о внедрении.

Выводы диссертации полно и правильно отражают суть и значение выполненной работы С.В. Хорольской. Обоснованность и достоверность научных положений, следующих из них выводов и рекомендаций обеспечивается: высоким потенциалом личного вклада автора диссертации в выполняемую научную работу на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Замечания и дискуссионные вопросы:

1. Утверждение автора о стабилизации наночастиц прекурсоров металла адсорбированными коионами следовало бы подкрепить количественными данными, например, такими как данные расчетов энергии адсорбции.

2. Выявлена важная связь между природой металла, осажденного в ионообменную матрицу, и скоростью восстановления кислорода. Автор правомерно относит ее за счет изменения константы скорости реакции между частицами металла и кислородом. Показано, что при достижении порогового значения емкости по металлу скорость процесса перестает изменяться. Напрашиваются вопросы, какова максимальная скорость процесса и достигается ли она на каких-либо исследованных нанокompозитах и при какой нагрузке по металлу.

3. Представляется важным, в какой мере выявленные закономерности можно распространить на другие металлы, в особенности на благородные (Pd, Pt, Au). Дело в том, что как компактные материалы они являются химически инертными. Для нанодисперсных структур это утверждение неочевидно,

В целом, диссертационная работа С.В. Хорольской является актуальным и законченным научным исследованием. В ней решена актуальная задача физикохимии наноразмерных систем – выявление роли кооперативных взаимодействий наночастиц металла в ионообменной матрице с растворенным в воде кислородом и на ее основе разработан способ глубокого удаления кислорода из воды.

Литературный обзор содержит глубокий анализ современного уровня исследований нанокompозитных материалов, используемых для решения экологических проблем.

Однако следует сделать некоторые **замечания**, связанные с оформлением диссертации:

- На страницах 25-26 (№ стр. не указан) приведена таблица (без №) и с непропечатанными данными в правом столбце.

- автор применяет в тексте термин «рубежные» концентрации, который не используется в научной литературе.


Сделанные замечания не влияют на высокую оценку диссертационной работы. Автореферат диссертации отражает основное ее содержание. Работа широко представлена в печати (5 статей в «Журнале физической химии», 1 статья в журнале «Сорбционные и хроматографические процессы», глава в книге «Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications») и на Российских и Международных конференциях, поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (2008-2014 гг.).

Диссертационная работа **С.В. Хорольской** соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент, академик
РАЕН, д.х.н., проф., ведущий научный сотрудник
лаборатории электронных и фотонных процессов
в полимерных наноматериалах
Института физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина


119071, г. Москва, Ленинский пр., 31
Тел.: (495) 955-40-17
E-mail: alex_revina@mail.ru

Подпись Ревиной А.А. заверяю:
Ученый секретарь ИФХЭ
им. А.Н. Фрумкина, к.х.н.

 Ревина Александра
Анатольевна

03.06.2014




И.Г. Варшавская