

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Хорольской Светланы Владимировны «Кооперативные взаимодействия наночастиц металла (Cu, Ag, Bi, Ni) в ионообменной матрице при восстановлении растворенного в воде кислорода», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

В диссертационной работе Хорольской Светланы Владимировны рассмотрены современные проблемы физической химии наноразмерных систем, такие как особенности химических превращений наночастиц металлов в полимерных сетках, их самоорганизация и стабилизация. Диссертация оформлена в традиционном формате: введение, пять глав основного текста, выводы, список цитируемой литературы и приложение. Во введении указывается на то, что в настоящее время внедрению неорганических частиц в матрицы полимеров различной природы уделяется значительное внимание. Связано это с тем, что введением неорганического компонента в полимерную матрицу с полярными группами можно добиться кооперативного сочетания химических свойств обоих компонентов, а образующиеся гибридные материалы становятся полифункциональными. Полифункциональность связана, в том числе, с количеством неорганического компонента в полимерной матрице. Показано, что по достижении определенной концентрации частиц металла в полимере, они объединяются и приобретают свойства компактного металла. При этом их химическая активность может снижаться. Изучение роли этого явления в сочетании с одновременным влиянием полярных групп полимера и природы металла является **актуальным**.

В работе кооперативные свойства нанокомпозитов и условия восстановления ими кислорода исследованы в зависимости от природы, количества и размера кристаллов металла, а также от природы противоиона полярной группы полимера. Корректно сформулированы цели и задачи исследования, выделены главные результаты и представлена информация об их апробации.

В первой главе диссертации (литературном обзоре) проанализировано достаточно большое количество литературы. Подробно и со вкусом описаны существующие проблемы, способы решения этих проблем и физико-химические свойства объектов исследования. С различных позиций рассмотрены особенности металлов, находящихся в виде нанокристаллов в составе пористых полимеров и ионообменников. Освещены основные области практического использования таких нанокомпозитов. Приведен подробный обзор кинетики и динамики восстановления веществ нанокомпозитами металл-полимер и проанализированы известные подходы их математического описания.

Подчеркнута особая значимость учета размера частиц и их количества при исследовании и моделировании взаимодействия растворенного в воде кислорода с нанокompозитами. Рассмотрено современное состояние вопроса о циклическом концентрировании металлов в ионообменных матрицах и удалении молекулярного кислорода из воды.

Данная диссертация является продолжением оригинального цикла исследований, которые в течение ряда лет проводятся в Воронежском государственном университете. Вероятно поэтому, в литературном обзоре диссертации весьма точно описаны уже исследованные ранее системы и полученные результаты, а также выделены основные нерешенные проблемы и намечены пути их решения.

Вторая глава посвящена описанию свойств используемых в работе материалов и методикам получения композитов. Подробно описаны методики анализа свойств получаемых композитов и методов обработки результатов. Приятно удивляет разнообразие методик и язык их описания, свидетельствующий, что автор профессионально владеет материалом.

В первом параграфе третьей главы описаны особенности получения нанокompозитов металл (Cu, Ag, Bi, Ni)-ионообменник. Указывается, что систематических исследований композитов с таким широким рядом металлов в ионообменной матрице ранее не проводилось.

Обсуждено влияние природы прекурсора на размер кристаллов металла в композите. На примере галогенидов серебра показано, какое влияние на свойства получаемых композитов оказывает природа коиона. Высказано предположение о влиянии мольного объема прекурсора на размер частиц восстановленного металла.

Следующим этапом работы явилось изучение влияния природы восстановителя на размер частиц восстановленного металла. Указано, что по мере увеличения разности потенциалов, как реакций окисления восстановителя, так и восстановления металла, происходит повышение степени дисперсности образующихся частиц. Кроме того, показано, как для получения нанокompозитов с различной окислительно-восстановительной емкостью по металлу можно осуществлять чередование ионообменного насыщения и последующего восстановления противоионов металла.

Комплексом независимых методов определены размеры получаемых наночастиц и характер их распределения в матрице и относительно друг друга в зависимости от количества допированного металла. Сделаны рекомендации о наиболее эффективных материалах для редокс-процессов.

Для полноты картины изучена зависимость емкости медьсодержащего нанокompозита от числа проведенных циклов осаждения металла. Показано, что данная

зависимость является линейной, и емкость нанокompозита по меди прямо пропорциональна числу циклов осаждения. Установлено, что макропористая структура ионообменника не является препятствием для осаждения заданных количеств металла.

Во втором параграфе на примере галогенидов серебра проанализировано влияние условий восстановления металла на свойства получаемого композита. Указывается на то, что если в качестве прекурсора использовать иодид серебра, то в поверхностном слое композита прекурсор отсутствует. Предлагается объяснение причины наблюдаемого явления. К сожалению, текст данного раздела написан довольно трудным для понимания языком, поэтому не ручаюсь, что правильно понял изложенный материал. Вероятно, автор хотела сказать, что на стадии обработки ионита в Ag-форме, раствором KI из-за низкой растворимости AgI в полимере образуются зародыши кристаллов этого вещества. Известно, что из-за высокой сорбционной способности иодид ионов, они сорбируются на зародышах кристаллов AgI. В результате в композите образуется коллоидный раствор AgI. Во внешнем растворе KI, который окружает композит, коллоидного раствора AgI нет, поэтому он может легко вымываться (диффундировать) из больших по размеру пор поверхностного слоя макропористого ионита.

В этом же параграфе описан способ восстановления серебра газообразным водородом. Информация о данном исследовании является и интересной и полезной. Показано, что полученные по данной методике кристаллы имеют значительно меньшие размеры. Дано объяснение этому факту.

Приведены интересные результаты изучения количества и размеров частиц осажденного металла в зависимости от количества циклов осаждения. Исследован ряд нанокompозитов с различным содержанием металла: от минимального количества, соответствующего ионообменной емкости, до максимального, на порядок превышающего её. Показано, что в среднем по данным ПЭМ и РФА размеры кристаллитов лежат в пределах 4–7 нм и 30–50 нм соответственно. Это свидетельствует о наноструктурированной природе допанта, частицы которого объединены в наблюдаемые микроскопически агломераты. Установлено, и это важно, что до пятого цикла осаждения меди преобладает образование новых агрегатов над укрупнением существующих. Начиная с шестой посадки металла, напротив, срастание и укрупнение имеющихся частиц преобладает над образованием новых, что связано с возникновением перколяционного кластера. Очень важные и добротные выполненные исследования. Приятно читать.

В заключительной части параграфа проведен анализ условий восстановления кислорода в зависимости от количества циклов осаждения меди. Показано как количество осадений влияет на размер и взаимное расположение кристаллов и в результате на

условия восстановления кислорода. Установлено, что, начиная с шестой посадки металла, общее количество агломератов частиц снижается. Автор связывает это с возникновением перколяционного кластера, появление которого существенным образом отражается на этапах осаждения.

В четвертой главе приведены результаты кинетических и динамических исследований композитов, описанных в предыдущих главах. Полученные нанокompозитные материалы $Me^0(\text{Cu, Ag, Bi, Ni})\text{-KY-23}$ экспериментально исследовались в модельной реакции восстановления молекулярного кислорода, растворенного в воде. Представлены результаты исследования скорости и механизма восстановления растворенного в воде кислорода нанокompозитами, различающимися природой и содержанием внедренного металла, а также ионной формой полимерной матрицы.

Экспериментальные кинетические кривые восстановления кислорода показали, что зависимость скорости и степени полноты восстановления кислорода от содержания металлического компонента в нанокompозитах имеет характерный вид. При низком содержании металла, когда емкости по металлу и противоионам водорода соизмеримы, количество поглощенного кислорода невелико, а скорость поглощения кислорода и соответственно скорость окисления металла, напротив, высоки. По мере нарастания содержания частиц металла количество поглощенного кислорода закономерно растет, но скорость и степень полноты протекания процесса снижаются.

Наиболее интенсивно процесс протекает, когда имеет место взаимодействие между наночастицами металла и химически активной матрицей в водородной форме. В этом случае происходит практически полное окисление отдельных наночастиц, сопровождающееся их ионизацией до меди (II). К моменту исчезновения в композите протонов и заполнения ионогенных центров противоионами меди в составе продуктов окисления начинают преобладать оксиды меди. По мере увеличения содержания металла лишь часть его ионизируется полностью, так как возрастает доля частиц, поверхность которых покрывается оксидным слоем. В результате проделанной работы описан механизм кооперативного взаимодействия наночастиц металла и полярных групп в кислородсодержащей системе.

В пятой главе на основании выполненных в работе исследований подобраны и описаны режимы проведения некоторых процессов, в которых задействованы композиты. Проиллюстрирована возможность теоретического расчета параметров глубокого обескислороживания воды нанокompозитами металл-ионообменник, а также практического использования таких нанокompозитов в качестве сорбентов и редокс-сорбентов для поглощения растворенного в жидкостях кислорода. Описана установка для

глубокого удаления кислорода из воды и представлены результаты ее испытаний. Несомненный интерес представляет и приведенный там же способ химического концентрирование никеля в ионообменниках.

Проведенные в диссертации исследования представляют собой подробное изучение различными методами как равновесных, так и кинетических свойств нанокомпозитов. Необходимо отметить обоснованность выбранных методик, и последовательность их применения. Взаимное согласование результатов, полученных различными методами и частично другими авторами позволили сделать достаточно **обоснованные и достоверные выводы** при изучении столь сложных систем.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов, прежде всего, связана с широким набором исследованных объектов. Обнаружен ряд закономерностей, связанных с влиянием природы, количества и размера кристаллов металла на эффективность проводимых процессов. **В соответствии с п.9 «Положения о присуждении ученых степеней»** диссертационная работа Хорольской Светланы Владимировны представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой выявлен и решен ряд важных задач физической химии полимерных нанокомпозитов. В частности, впервые выявлен переход перколяционного характера в химических свойствах наночастиц металла, находящихся в пространстве пор ионообменного полимера. Установлено и проанализировано влияние кооперативных взаимодействий наночастиц металлов и ионообменных групп полимеров на кинетику и динамику восстановления растворенного в воде кислорода. На этом основании сформулирован выбор состава нанокомпозита, предназначенного для глубокого обескислороживания воды.

Полезность работы Хорольской Светланы Владимировны не вызывает сомнений. Одним из прикладных результатов стало создание и внедрение аппарата для очистки подпиточной воды отопительной системы от механических, органических и неорганических примесей, а также от растворенного кислорода. Результаты диссертационной работы Хорольской Светланы Владимировны следует рекомендовать для использования в научных и учебных учреждениях, занимающихся изучением электромембранных процессов: ИФХ и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, ГНЦ РФ ВГУП НИВХИ им. Л.Я. Карпова, ИПХФ РАН, центр «Биоинженерия» РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, РХТУ имени Д.И. Менделеева, КубГУ и др.

Замечания по диссертации следующие.

1. К сожалению, в третьей главе ничего не говорится о влиянии произведения растворимости галогенидов на количество восстановленного металла.

2. Непонятно, по какой причине полимерная матрица, находящаяся в растворе электролита, оказывается отрицательно заряженной (рис. 3.6). Какова в этом случае судьба катионов калия? Как быть с электронейтральностью полиэлектролита?

3. Известно [Цюрупа М.П., Даванков В.А. *Сверхсшитый полистирол – новый тип сорбента* // В сб.: *Успехи науки и техники. Хроматография*. М.: ВИНТИ. 1984. Т. 5. С. 32-67], что макропористые полимеры, в том числе и КУ-23, представляют собой *двухфазные* структуры, в которых одна фаза образована полимерной массой как таковой (микросферы размером 60-500 нм). Другая фаза есть промежутки между микросферами, т.е. отдельными фрагментами полимерной фазы. Эти пустоты не изменяют свой объем в зависимости от состава внешней фазы. Поры внутри микросфер, колеблются от нескольких нм до нескольких десятков нм, а размеры пор между агрегатами микросфер существенно больше и могут достигать нескольких сотен нм. В работе не указано, в какой из фаз нанокompозита происходит образование нанокристаллов металла. Не исключено, что анализ этого вопроса помог бы при обсуждении результатов работы.

Высказанные замечания не меняют общую положительную оценку работы. По уровню поставленных и решенных научных проблем и качеству полученных результатов диссертационная работа Хорольской Светланы Владимировны соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Светлана Владимировна Хорольская несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02. 00. 04 – физическая химия. Автореферат и опубликованные работы в достаточной степени отражают содержание диссертационной работы.

Официальный оппонент доктор хим. наук,
ведущий научный сотрудник кафедры
физической химии химического факультета
Московского государственного университета
имени М. В. Ломоносова

Н.Б. Ферапонтов

Декан химического факультета
Московского государственного университета
имени М. В. Ломоносова, академик РАН, профессор



В.В. Лунин

22 мая 2014г