

УТВЕРЖДАЮ

И.о. ректора
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего
профессионального образования
«Кубанский государственный уни-
верситет»

М.Б. Астапов

2014 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» на диссертационную работу 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.

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа Хорольской Светланы Владимировны посвящена исследованию роли содержания металлического допанта в носителе в обеспечении высокой химической активности системы наночастиц. Эта проблема перспективна с точки зрения прогнозирования и интенсификации химических процессов за счет направленного формирования свойств активного вещества. В качестве матриц для стабилизации наночастиц металла удобны пористые ионообменники. Полученные на основе ионообменников нанокompозиты являются химически, электрохимически и каталитически активными материалами, поскольку нанодисперсное состояние частиц металла обеспечивает их высокую реакционную способность в химических процессах, а ионообменная матрица выполняет функции переносчика исходных веществ и продуктов реакции и химического нанореактора. Однако зачастую таким важным вопросам, как исследование кинетики реакций, в которые могут вступать нанокompозиты, учет их бифункциональной природы, установление взаимосвязи структуры с реакционным механизмом процесса, уделяется недостаточное внимание. Решение этих актуальных научных задач физической химии, нанохимии, материаловедения необходимо и для практического применения данных материалов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 09-03-00554, 10-08-91331-ННИО_a, 11-08-00174_a, 14-08-00610_a).

Цель 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.

Наиболее значимыми пунктами **научной новизны** в работе являются следующие:

1. Фактор адсорбции коионов на стадии осаждения прекурсора, определяющий степень полноты восстановления наночастиц металла в ионообменнике, полученных путем ионообменного насыщения, осаждения и восстановления.

2. Перколяционный характер роста частиц от изолированных полимерной матрицей наночастиц к агрегатам и бесконечному проводящему кластеру в процессе циклического химического осаждения металла в ионообменную матрицу.

3. Зависимость количества восстановленного кислорода, времени проскока кислорода от содержания меди в нанокompозите, имеющая предел у порога возникновения единого перколяционного кластера и появления общих кооперативных взаимодействий частиц металла.

Практическая значимость и апробация работы. В диссертации даны практические рекомендации по использованию полученных в работе результатов. На основании сделанного вывода об условии достижения максимального уровня эффективного обескислороживания воды, отвечающему критическому содержанию металлического компонента в матрице, автором реализовано обескислороживающее устройство (патент № 134527 RU). Аппарат апробирован и внедрен в контур реальной отопительной системы для защиты от внутренней кислородной коррозии, проведены его испытания, о чем имеется соответствующий акт о внедрении. Кроме того, возможность циклического химического осаждения металла в ионообменниках положена в основу разработанного способа концентрирования химически активных металлов в виде труднорастворимых осадков их соединений на примере выделения ионов никеля из растворов.

По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 7 статей в рецензируемых научных журналах (6 работ в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ). Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Основные положения диссертационного исследования. В диссертации автор приводит подробное описание принципов, использованных в работе для синтеза нанокompозитов металл-ионообменник, методов изучения их физико-химических свойств и закономерностей химических процессов с их участием. Необходимо отметить широкий набор современных прецизионных

методов исследования, позволивший провести всестороннюю характеристику нанокompозитов. Обращает на себя внимание комплексный подход к исследованию кинетики и динамики редокс-сорбции кислорода нанокompозитами: кинетические закономерности процесса изучались газометрическим методом параллельно с микроскопическими наблюдениями, а динамические выходные кривые регистрировались не только по кислороду, но и по ионам меди, и по рН воды.

Посредством ионообменного насыщения, осаждения прекурсора и восстановления получены и исследованы экспериментальные образцы с управляемыми параметрами. Показано влияние состояния предшественника частицы серебра (прекурсора), его зарядовой стабилизации на структуру, размер, полноту восстановления и объединение наночастиц металлов в агломераты. Автором установлено, что при использовании в качестве прекурсоров труднорастворимых галогенидов серебра (AgI , AgBr , AgCl), которые, как известно, обеспечивают равномерное осаждение нанодисперсного серебра по всему объему матрицы, происходит увеличение доли восстановленного серебра при переходе от йодида к хлориду. Обнаруженный факт является следствием понижения адсорбции галогенид-катионов в этом ряду на поверхности прекурсора, что благоприятствует подводу восстановителя.

Продемонстрирована важная роль не только природы осадителя, но и степени гидратации ионообменных групп полимера в ходе синтеза. При снижении величины влагосодержания в ионообменной матрице размер образующихся частиц серебра уменьшается за счет снижения степени гидратации гидрофильных функциональных групп, и следовательно, увеличения расстояния между будущими центрами зародышеобразования, отделёнными между собой гидрофобными частями полимера, а также за счет ограничения в агломерации и перераспределении металла и сокращения размера пор обезвоженной матрицы.

Путем сопоставления независимых методов, рентгенографического анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, выявлена сложная иерархия агрегатов наночастиц металла в полимере, представляющих собой подобие фрактальной структуры. Базовые элементы имеют размер не более 15 нм.

Автору удалось провести целенаправленный синтез нанокompозитов, контролируемый по содержанию наночастиц меди, благодаря циклированию стадий химического осаждения. На основании данных СЭМ показано, что в этом случае с ростом числа циклов экстремально изменяется количество агрегатов металла в единице объема и площадь их поверхности, происходит переход от изолированных полимерной матрицей наночастиц к агрегатам и единому электронпроводящему кластеру.

При сопоставлении реакционной способности нанокompозитов с частицами металла различной природы в процессе восстановления растворенного в воде кислорода, и опираясь на расчет констант скоростей взаимодействия наночастиц металла с кислородом, установлено, что скорость процесса

на высокоактивных металлах приближается к предельному значению. Это значительно ослабляет вклад кинетической стадии, и как следствие, проявление размерного эффекта.

Впервые применительно к системе наночастиц, осажденных в ионообменную подложку, установлено, что с повышением содержания наночастиц металла, его количество, вступающее в химическую реакцию (с кислородом), достигает максимального предела, отвечающего наибольшему развитию площади поверхности, и далее не изменяется. Последовательно рассмотрено изменение механизма окисления изолированных частиц и единого перколяционного кластера. Примечательно то, что обнаруженный эффект окисления предельного количества металла единичным зерном проявляется также при проведении восстановительной сорбции растворенного кислорода в проточной колонне, загруженной зернистым слоем материала. В динамических условиях для зависимости времени проскока кислорода из фильтра от емкости композита по металлу характерен максимум, соответствующий возникновению общего электронпроводящего кластера.

Сделанные по работе общие выводы объективно отражают основное содержание диссертации, новизну и научную обоснованность полученных результатов.

Диссертационная работа изложена на 179 страницах и состоит из следующих частей: введения, литературного обзора, методической части, 3-х глав описания и обсуждения оригинальных результатов, основных выводов, списка литературы и приложения. Материал проиллюстрирован 49-ю рисунками и 27-ю таблицами. Библиографический указатель включает 224 ссылки.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы Хорольской С.В. подтверждается системным подходом автора к разработке методов получения нанокompозитов металл-ионообменник и изучению их свойств с помощью комплекса современных методов исследования: оптическая, растровая сканирующая, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный и рентгенофазовый анализ, в сочетании с традиционными методами химического анализа. Экспериментально полученные результаты подкреплены математическими расчетами по моделям, адекватность которых доказана ранее. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, а также согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении работы возникает **ряд замечаний и рекомендаций**:

1. В работе отражены последние тенденции в области создания функциональных материалов для сорбции: модифицирование ионообменных материалов позволяет придать им принципиально новые химические свойства. Однако наноразмерные включения металла могут влиять на транспортно-канальную структуру ионполимеров и изменять их диффузионные и массо-

обменные характеристики, это необходимо учитывать, вводя в ионообменник сверхэквивалентные количества металла.

2. В главах 4 и 5 проводится интерпретация фактического материала с привлечением расчетов по известным моделям динамики, при этом для численного решения используются кинетические параметры (константа скорости реакции металла с кислородом и коэффициент внутренней диффузии кислорода), значения которых взяты из данных литературы. Очевидно, что химическое осаждение металла чувствительно к условиям ведения процесса (чистота реактивов, гидродинамический режим, температура) и трудно ожидать идентичности получения нанокompозитов. Поэтому заимствование указанных параметров применительно к исследуемым системам может быть не вполне корректным.

3. Известно, что металлы и их соединения, в особенности *d*-металлы, способны к проявлению каталитической активности. Надо полагать, что при переходе к наносостоянию вклад каталитической составляющей химического отклика может также стать заметным в реакции взаимодействия кислорода с частицами металла. В этой связи выявление каталитической активности, присущей металлам различной природы, несомненно представляет интерес.

Приведенные замечания не снижают положительного впечатления от диссертационной работы и не влияют на общую оценку работы, являющейся актуальной и законченной.

Научная значимость диссертационного исследования для развития физической химии заключается в раскрытии связи между содержанием частиц металла в ионообменной матрице и химической активностью взаимодействующих частиц, установлении значимой роли кооперативных взаимодействий наночастиц металла в кинетике и динамике восстановления растворенного в воде кислорода и обосновании выбора состава нанокompозита металл-ионообменник для глубокого обескислороживания воды.

Результаты работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Кубанском государственном университете, Воронежском государственном университете, Воронежском государственном архитектурно-строительном университете.

Оформление работы выполнено на высоком уровне, диссертация написана хорошим научным языком, в начале каждой главы описано ее основное содержание, а в конце сформулированы выводы, обосновывающие дальнейшие этапы исследования.

Автореферат достаточно полно передает содержание диссертации. Следует отметить значительное число публикаций в журналах, соответствующих списку ВАК РФ, и выступлений на Международных и Всероссийских конференциях.

По своему содержанию, объему выполненной работы, полученным результатам, их научной и практической ценности диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Хорольская Светлана Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация обсуждена на заседании кафедры физической химии Кубанского государственного университета, протокол № 15 от 07 мая 2014 г.

Заведующий кафедрой физической химии
Кубанского государственного университета
Доктор химических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки РФ,
Заслуженный изобретатель РФ

 Заголоцкий
Виктор Иванович

350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
Тел.: 8(861)219-95-01, факс: 8(861)219-95-17
E-mail: vizab@chem.kubsu.ru

7 мая 2014 г.

