

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Л.Н.Полянского «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

1. Актуальность научной проблемы

Диссертационная работа Л.Н. Полянского относится к важной области современной науки - физической химии наноразмерных систем. Фундаментальная проблема состоит в необходимости формирования физико-химических основ получения, стабилизации и использования наночастиц в химических и электрохимических процессах. Наночастицы эволюционируют под действием внешней среды, что приводит к самопроизвольной их агрегации за счет стремления к минимуму энергии и к достижению устойчивого состояния. Для предотвращения этого нежелательного процесса в последнее время особое внимание уделяется стабилизации наночастиц полимерами с ионообменной функцией, позволяющей не только получать объемно распределенные наночастицы в порах полимерной матрицы как в нанореакторах и таким образом предотвращать их агрегацию, но и регулировать источники и стоки ионных компонентов процесса.

Тем не менее, остаются открытыми важнейшие вопросы теоретического описания макрокинетики сорбционных, каталитических, химических и электрохимических процессов с участием наночастиц, роли размерных и ионообменных факторов, в связи с чем постановка настоящей работы представляется своевременной и целесообразной.

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

2. Структура и содержание работы

Диссертационная работа Л.Н. Полянского, выполненная в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка цитируемой литературы, включающего 467 наименований, заключения и приложения, изложена на 359 страницах, содержит 104 рисунка и 40 таблиц, дается акт внедрения.

Во введении обосновываются выносимые на защиту положения: актуальность научной проблемы, степень разработанности темы исследования, цель, задачи, научная новизна, теоретическая значимость, методология и методы исследования, а также полученные практические результаты. Следует отметить, что выполненные в рамках работы систематические исследования регулярно поддерживались российским фондом фундаментальных исследований.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы. Проанализированы вопросы получения, стабилизации и поведения наночастиц металлов в полимерных матрицах с позиций термодинамики, макрокинетики, динамики и электрохимии. Отмечаются узкие места в развитии физикохимии наноразмерных систем, обусловленные недостаточным теоретическим описанием процессов и выявлением основных факторов, слабостью математических моделей, что и определило постановку настоящей работы.

Во второй главе охарактеризованы объекты исследования, прежде всего, это наночастицы металлов в ионообменных матрицах. Выбраны металлы различной степени химической активности (Cu, Bi, Ni, Ag), ионообменной матрицей в основном служил наиболее эффективный макропористый сульфокатионообменник, в ряде случаев были использованы сульфокатионообменная мембрана, микропористые катионо- и анионообменники, активные угли.

Основной химической средой служила вода с растворенным в ней кислородом. Выбор вполне обоснован значительным интересом к особенностям поведения наночастиц металлов под действием такого наиболее распространенного и важного окислителя как кислород.

Основным изучаемым процессом являлась редокс-сорбция кислорода, которая заключается в молекулярной сорбции и последующей окислительно-восстановительной реакции между сорбированным кислородом и наночастицами металла.

Основными были внутренние факторы - размерный по металлическим наночастицам и ионообменный по полимерной матрице, а также внешний фактор - электрохимическая поляризация.

Синтезировав образцы металл-ионообменных нанокомпозитов с различным содержанием металлического компонента и изучив химический отклик на растворенный в воде кислород, автор впервые выдвинул положение о выраженной иерархической структуре наночастиц, индивидуальных и коллективных взаимодействиях наночастиц металлов в ионообменных матрицах, сопряжении размерных и ионообменных факторов и зависимости от этого механизма и скорости редокс-сорбционного процесса. Впервые обнаружен предел концентрации наночастиц, обуславливающий перколяционное повышение эффективности процесса за счет выраженной дефектности гигантского коллектива частиц металла, объединенного в наноструктуру.

В третьей главе представлена разработанная математическая модель редокс-сорбции. Ее отличие от предыдущих моделей состоит во введении стадии внешней диффузии дополнительно к внутренним стадиям. Таким образом, в рассмотрение приняты все основные стадии процесса, а именно: внешняя диффузия, внутренняя диффузия, стадийная окислительно-восстановительная реакция. Опыт показал, что известные и полученные в работе экспериментальные данные по скорости поглощения растворенного в воде кислорода удовлетворительно соответствуют математической модели.

Одни и те же кинетические параметры, найденные из решения обратной задачи, оказались пригодными для описания редокс-сорбционного процесса независимо от условий его протекания (скорости перемешивания жидкой фазы или протока раствора, концентрации кислорода, статических условий или условий тонкого зернистого слоя). Правильно сформулированная математически задача явилась залогом однозначности кинетических параметров, что принципиально отличает ее от известных ранее подходов и позволяет квалифицировать предложенную модель макрокинетики, как наиболее общую и строгую на сегодняшний день.

Совокупные теоретические и экспериментальные данные позволили охарактеризовать эволюцию наночастиц металла под действием растворенного кислорода в поровой среде ионообменной матрицы как сопряженный размерно- и ионообменнозависимый процесс и сделать практически важный выбор металла, размера, радиального распределения, количества наночастиц и природы ионной формы полимерной матрицы.

Четвертая глава посвящена решению макрокинетической задачи, на базе которой построена математическая модель динамики редокс-сорбции на зернистом слое металл-ионообменного нанокompозита. Впервые с использованием кинетических параметров, найденных в статическом эксперименте, получены, согласно предложенной модели, расчетные данные, показавшие удовлетворительное согласие с экспериментом по динамике редокс-сорбции кислорода, что в последующем (глава 7) позволило перейти к расчету технологических параметров обескислороживающих фильтров с насадкой нанокompозитов.

Впервые показано, что стадию внешней диффузии обязательно следует учитывать, так как она может играть важную роль в случаях низких концентраций, заметно сказываясь на времени проскока кислорода в фильтрат, а следовательно, на коэффициент полезного действия фильтра.

В пятой главе автор создает математическую модель макрокинетики редокс-сорбции при электрохимической поляризации нанокompозита. Модель построена впервые и количественно учитывает воздействие электрического тока на скорость редокс-сорбционного процесса; учитывает ускорение стадии внешней диффузии и, как следствие, скорости процесса в целом; позволяет оценить вклад электрохимической и химической составляющих процесса. В предельном случае отсутствия поляризации модель сводится к описанию макрокинетики редокс-сорбции за счет химической составляющей (также предложенной автором), что свидетельствует о сходимости различных подходов.

Более того, использование метода электрохимической поляризации позволило понять (по току обмена), что переход от компактного материала к нанодисперсному усиливает каталитическую активность исследуемых металлов по отношению к реакции с кислородом; предельный ток в основном обеспечен замедленностью стадии внешней диффузии, а внутренние стадии вносят малый вклад. При этом размерный и ионообменный факторы практически не сказываются на величине предельного тока, имеющего

внешнедиффузионную природу. Необходимо особо отметить прецизионность экспериментальных электрохимических исследований нанокпозиционных материалов. Они представляли собой тонкие мембранные слои на инертном токоподводе в виде композиций из наночастиц металла в ионообменном (МФ-4СК) и углеродном (Норит) материале для обеспечения электронной проводимости компонентов, либо это были единичные зерна нанокпозиита размером не более 1-2 мкм, либо тонкие зернистые слои не более 1-2 см высотой.

В шестой главе в полной мере представлены макрокинетические закономерности реакций не на отдельных частицах, а на зернистых слоях в динамических условиях при наличии градиента концентрации кислорода по высоте. Численный расчет динамических выходных кривых при разных условиях электрохимической поляризации показал вклад электрохимической и химической компонент процесса редокс-сорбции, а также возможность выхода на квазистационарный непрерывный режим. В результате возникло разумное представление о лимитирующей стадии процесса, которой оказалась стадия внешней диффузии, скорость которой ограничивалась предельным диффузионным током в выходной части слоя. Появилось понимание целесообразности разделения зернистого слоя на отдельные ступени, для которых предельный ток имеет разную величину в связи с различной выходной концентрацией кислорода, что представляется весьма заманчивой перспективой для практики.

Седьмая глава посвящена практической реализации полученных научных результатов. Автором предложены и реализованы: способ селективной сорбции и многократного концентрирования металлов в форме ультрадисперсных осадков в ионообменных матрицах из разбавленных растворов; сорбционно-химический способ обескислороживания воды в замкнутых системах с помощью химически активных металл-ионообменных нанокпозиитов оптимального состава; сорбционно-электрохимический способ обескислороживания воды в открытых проточных системах с помощью электрохимически активных металл-ионообменных нанокпозиитов.

3. Научная новизна диссертационной работы

1. Размерный и ионообменный факторы определяют скорость и механизм эволюции наночастиц под действием внешней среды.

2. Предложенные математические модели макрокинетики и динамики процесса редокс-сорбции адекватно описывают эволюцию наночастиц металлов в ионообменных матрицах под действием растворенного в воде кислорода.

3. Электрохимическая поляризация нанокпозиита приводит к повышению степени редокс-сорбции, количественная оценка которой стала возможной в рамках развитых математических моделей макрокинетики и динамики редокс-сорбции.

4. Нанодисперсное состояние металлического компонента в ионообменной матрице обеспечивает каталитическую активность нанокompозита. Электровосстановление кислорода включает стадии адсорбции, переноса заряда, внутренней и внешней диффузии.

5. Реализация высокого уровня редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды обеспечивается главным образом вкладом электрохимической и частично химической составляющих процесса и происходит в квазистационарном режиме.

6. Установленные физико-химические закономерности составляют теоретическую основу разработанной технологии концентрирования тяжелых металлов и глубокого обескислороживания воды.

4. Теоретическая значимость работы. В целом в работе дано решение крупной научной задачи: сформированы физико-химические основы получения, стабилизации и применения металл-ионообменных структур в химических и электрохимических процессах; построена наиболее общая теория макрокинетики и динамики физико-химической эволюции наночастиц металлов в ионообменных матрицах в процессах многостадийной редокс-сорбции.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе

Достоверность полученных автором результатов обеспечивается корректной постановкой лабораторного и компьютерного эксперимента и использованием различных методов для определения экспериментальных величин. Физические и химические величины исследуемых объектов получены в специализированном Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

6. Практическая ценность результатов.

Полученные результаты послужили основанием для предложения новой технологии, разработки конструкции, создания и испытания аппаратов для концентрирования металлов и удаления кислорода из воды. В отличие от известных методов предложено концентрировать металл в процессе многократного повторения циклов ионообменного насыщения и химического восстановления ионов металла на полимерной матрице и удалять кислород из воды без применения драгоценных металлов и чистого водорода.

7. Соответствие содержания диссертации указанной специальности

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по пункту: 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация.

8. Замечания и дискуссионные вопросы по работе

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В работе говорится о размерном эффекте, но не приводится зависимости скорости редокс-сорбционного процесса от размера частиц металла. Нет этого параметра и в предложенных математических моделях макрокинетики и динамики. Вместо него аргументом выступает емкость нанокompозита по металлу, являющаяся эквивалентом плотности. По-видимому, природа влияния геометрических параметров более сложная, чем просто размер наночастиц.

2. Автор указывает, что в режиме предельного тока по кислороду система приобретает неустойчивость вследствие побочного электролитического выделения водорода при катодной поляризации. Следует заметить, что выделяющийся водород может способствовать дополнительному механическому вытеснению молекулярного кислорода подобно методу азотной продувки. Кроме того, возникают условия для каталитической реакции кислорода и водорода, как это происходит в известном методе с применением половолоконных контакторов с наночастицами палладия. Эти варианты в работе не рассмотрены.

3. Замечание дискуссионного характера. Оно касается выбора природы мембран в сорбционно-мембранном электролизере с засыпкой нанокompозита для обескислороживания воды. Неясно, должны ли это обязательно быть катионообменные мембраны и служить переносчиками водородных ионов (исходных реагентов) в катодное отделение с засыпкой композита или могут быть анионообменные мембраны, обеспечивающие перенос анионов (продуктов катодной полуреакции) в анодные отделения. Закон Фарадея выполняется в любом случае.

9. Заключение

По актуальности темы, новизне, объему и достоверности экспериментальных результатов, обоснованности выводов, теоретическому вкладу в науку и практической значимости диссертация Полянского Льва Николаевича на тему «Физико-химическая эволюция наночастиц металлов в ионообменных матрицах в процессах редокс-сорбции» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 02.00.04 – физическая химия. Ее автор, Полянский Лев Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки).

Основные результаты диссертации Л.Н. Полянского опубликованы в 36 работах: из них монография, глава в коллективной монографии, 30 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 4 патента, апробирована на

международных и национальных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
профессор, заведующий лабораторией
полимерных мембран
Федерального Государственного Бюджетного Учреждения Науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)

Владимир Васильевич Волков

«03» октября 2016 г.

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: 8(495)258-53-17, Факс 8(495)633-85-20
E-mail: vvvolkov@ips.ac.ru
www.ips.ac.ru

Подпись профессора В.В. Волкова удостоверяю

Ученый секретарь
ИНХС РАН, к.х.н.



И.С.Калашникова