

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Полянского Льва Николаевича «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

Перспективность наноразмерных систем в современной химии вполне очевидна, так как затрагивает актуальный вопрос об интенсификации сорбционных, каталитических, химических, электрохимических процессов. Однако этот вопрос неоднозначен в силу того, что малые частицы могут проявлять не только размерные эффекты, но и специфические, от чего могут не только ускорять процесс, но и замедлять его. Стабилизаторы наночастиц, которыми, зачастую, являются полимеры, также по-своему могут воздействовать на скорость процесса из-за наличия разнообразных пор и функциональных центров. В полной мере это относится к ионообменным полимерам. Известные исследования (Помогайло, 2000; Сергеев, 2001; Muraviev, 2012) показывают, что кислотно-основные свойства влияют на состояние металлических центров. На сегодняшний день нет строгого теоретического подхода к описанию скорости и механизма гетерогенных реакций с участием металл-полимерных наноструктур, недостаточны прогностические критерии эффективности их применения.

Автор диссертационной работы Л.Н. Полянский посвятил свое исследование металл-ионообменным наноматериалам, в которых наночастицы металла выполняют функцию катализатора, химического реагента (сорбента) или электродного материала, а фиксированные в полимерной матрице ионогенные группы и противоионы полимера являются поровой средой, или твердым электролитом.

Работа выполнена согласно тематическому плану Воронежского государственного университета в рамках госзадания ВУЗам (проект 01201155975, 2011 г; проект 01201263906, 2012-2013 г; проект 675, 2014-2016

г) и поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 10-08-91331а, 11-08-00174а, 14-08-00610а).

Цели настоящей работы: установление механизма формирования металл-ионообменных наноструктур; изучение их физико-химической эволюции в процессах редокс-сорбции; математическое описание макрокинетики и динамики этих процессов. Соответственно цели сформулированы и реализованы задачи, состоящие в получении наночастиц металлов (Cu, Bi, Ni, Ag), стабилизированных в ионообменных материалах (КУ-23, МФ-4СК и других) в виде тонкослойных нанокompозитных систем, единичных зерен и зернистых слоев нанокompозитов; исследовании морфологии осажденных металлов; определении электрохимически активной площади их поверхности; экспериментальном и теоретическом изучении кинетики и динамики восстановления и электровосстановления растворенного кислорода на полученных материалах. Построены математические модели, численно решены задачи, найдены и сопоставлены с экспериментом кинетические параметры.

Работа изложена на 359 страницах, содержит 104 рисунка и 40 таблиц, состоит из введения, 7 глав, общих выводов и списка литературы, содержащего 467 источников.

Во введении обосновывается необходимость решения крупной научной проблемы физикохимии наночастиц металлов в ионообменных матрицах – их применение для интенсификации редокс-процессов, приводится критический анализ современной литературы, конкретизируются цель и вполне логично формулируются задачи, методология и методы решения, отмечается новизна и описывается апробация работы.

Обзор литературы дает достаточно полное освещение современной физической химии наночастиц металлов, закрепленных в полимерных ионообменных матрицах. Необходимо обратить внимание на разносторонний анализ термодинамики наночастиц. С учетом макро- и микроскопических подходов приводится зависимость химического потенциала наночастицы от

числа атомов, ее составляющих, и размера. Анализируются известные кинетические модели хемосорбционных процессов, сопровождающихся химическим взаимодействием. Отмечаются особенности процессов при электрохимической поляризации наночастиц. Делается вывод о недостаточно полном описании кинетики сложных многостадийных редокс-сорбционных процессов, что и определило постановку настоящей работы.

Глава 2 «Механизм формирования металл-ионообменных наноструктур» включает описание методов синтеза, физических и химических свойств полученных образцов, результаты исследования химической активности по отношению к растворенному в воде молекулярному кислороду. Из установленной иерархической структуры металлизированных ионообменных матриц следует неоднозначный отклик нанокомпозитов с различными металлами и их содержанием на химическое воздействие внешней среды. При переходе от индивидуальных взаимодействий наночастиц к коллективным, обусловленным перколяционным эффектом, существенным становится не только первичный, но и вторичный размерный эффект. Скорость и механизм редокс-сорбции кислорода существенно меняются, на основании чего автор делает заключение о зависимости кинетики и динамики процесса от размерных и ионообменных параметров системы.

Глава 3 «Макрокинетика редокс-сорбции кислорода нанокомпозитами металл-ионообменник» описывает постановку и математическое решение задачи макрокинетики. В отличие от известных подходов, в основу которых положены какие-либо предпочтительные лимитирующие стадии, в задачу введены все основные стадии многостадийных редокс-сорбционных процессов. К ним относятся внешнедиффузионный перенос, внутридиффузионный перенос, сложная последовательная химическая реакция. В основу решения положены движущиеся границы химических реакций. Рассмотрены нанокомпозиты в форме плоских мембран, цилиндрических волокон и сферических зерен. Для мембран в начальный период процесса получено аналитическое решение, в остальных случаях

численное. В предельных условиях решения сводятся к известным. Достоинством предложенного подхода является единственность полученных из решения обратной задачи кинетических параметров для систем с переменными внешними факторами, чего не было достигнуто ранее, и что доказано на примере полученных и известных экспериментальных данных.

Глава 4 «Динамика редокс-сорбции кислорода на композитах металл-ионообменник» является логическим продолжением темы макрокинетики. Собственно, хорошей теорией можно признать ту, которая надежно рассчитывает эффективность процесса. В данной области знаний расчет проводится для зернистых слоев нанокompозитов, предназначенных для редокс-сорбции кислорода с целью его удаления из воды. Существенным результатом расчета стало заключение о важности как внутренних стадий, так и стадии внешнедиффузионного переноса кислорода на этапе проскока кислорода в фильтрат. Это заключение является принципиальным в динамике сорбционных процессов, в данном случае сорбции растворенного в воде кислорода.

В главе 5 «Макрокинетика редокс-сорбции на нанокompозитах металл-ионообменник при электрохимической поляризации» автор первоначально выстраивает математическое описание процесса. Как и в отсутствие поляризации, процесс характеризуется двумя движущимися границами химических реакций, разделяющих слои, по которым диффундирует растворенный кислород. Есть и внешняя диффузия, но она сопровождается реакцией электровосстановления кислорода. В результате часть кислорода уже не поступает во внутреннюю сферу композита. Эти физико-химические представления достаточно корректно выражены математически в помощью введенного в уравнения множителя $(1 - i/i_{lim})$. Возможность управлять процессом с помощью внешнего электрического тока появляется в случае, если содержание наночастиц металла превышает порог перколяции электронной проводимости, когда в силу вступает вторичный размерный

эффект. При этом электрохимическая поляризация увеличивает общее количество поглощенного кислорода.

Хотелось бы обратить особое внимание на использование автором возможностей электрохимии для выяснения механизма редокс-сорбционного процесса. Речь идет о продуманном подходе к оценке свойств системы посредством определения электрохимически активной площади поверхности, плотности тока обмена кислородной реакции, эффективного числа электронов, тафелевских наклонов и предельного диффузионного тока. Благодаря этим исследованиям стало ясно, что реакция восстановления кислорода протекает с высокой скоростью за счет наночастиц металла, что стадия адсорбции существенна, а стадия переноса заряда лимитируется присоединением первого электрона. При этом на стадию внешней диффузии накладываются внутренние процессы. Все это довершило представления о механизме редокс-сорбционного процесса и позволило впервые выйти на обоснование механизма его реализации на электрохимически поляризованном зернистом слое.

Глава 6 - «Динамика редокс-сорбции растворенного в воде кислорода нанокompозитами металл-ионообменник при электрохимической поляризации». В ней на основе понимания механизма и экспериментально определенной скорости движения границ химических реакций и природы продуктов окисления делается вывод о том, что основную нагрузку несет на себе первая граница окисления наночастиц металла в оксид металла (I). Здесь же составляется программа численного расчета динамических выходных кривых с разделением химической и электрохимической компонент процесса. В результате автор делает вывод, что на выходе из зернистого слоя лимитирующей становится стадия внешнедиффузионного переноса. В то же время, в лобовой и средней частях слоя при поляризации в гальваностатических условиях лимитирующими являются внутренние стадии – внутренняя диффузия и кинетическая (химическая). Все это дало основание для описания механизма редокс-сорбционного процесса и составления

рекомендаций о ступенчатой поляризации зернистого слоя. В результате становится возможным глубокое и квазистационарное обескислороживание воды во всех камерах сорбционно-мембранного электролизера. Глубокое - за счет достаточного и необходимого числа ступеней, квазистационарное - за счет основного вклада электрохимической компоненты.

Глава 7 «Физико-химические основы технологии концентрирования металлов в ионообменниках и глубокого обескислороживания воды металл-ионообменными нанокompозитами» освещает в значительной мере реализованные идеи работы. Это перспективная идея многократного накопления металла методом ионообменного насыщения – химического осаждения (восстановления). Это реализованная идея электрохимического удаления молекулярного кислорода из воды. Все решения имеют патентную защиту и часть из них имеет акт внедрения.

В целом работа оставляет приятное впечатление благодаря весьма логичному построению, доказательному изложению, теоретизированному описанию, трудоемкому тонкому и сложному эксперименту, его обработке, и самое главное – убедительности выводов. Считаю, что работа Л.Н. Полянского представляет решение актуальной научной проблемы – физикохимии металл-ионообменных нанокompозитов.

Замечания и рекомендации:

1. Определение структуры нанокompозитов «наночастицы металла – зерно ионообменника» показало неравномерное распределение металлической компоненты (например, меди) в теле нанокompозита: содержание металла увеличивается от центра к поверхности зерна (стр. 87, рис. 2.10). Перколяционный эффект (формирование связанной подструктуры металлических наночастиц) наблюдается при емкости нанокompозитов по меди около $5 - 7 \text{ мэкв/см}^3$. Простой расчет показывает, что объем металлической компоненты в этих условиях составляет примерно 5% от объема нанокompозита. Учитывая форму нанокристаллов меди, трудно представить зерно композита, в котором 5% объема формируют связную

подструктуру, если только не принимать во внимание существенное превышение концентрации меди на поверхности и в приповерхностных слоях зерен над её концентрацией в объеме зерна. Выраженная неоднородность распределения наночастиц в радиальном направлении, на мой взгляд, должна влиять на особенности взаимодействия с окислителем в процессе обескислороживания растворов. Вопрос состоит в следующем, каким образом предложенные автором модели процессов сорбции кислорода учитывают (позволяют учесть) неравномерность распределения реагента (наночастиц меди) в теле зерен нанокompозита?

2. Расчет среднего размера кристаллитов меди, проведенный по данным рентгеновской дифрактометрии, дает средние значения в диапазоне 28 – 49 нм (Таблицы 2.5, 2.6). Средний диаметр наночастиц меди по данным ПЭМ составляет 4 – 7 нм. Однако, размеры наночастиц (ПЭМ) не могут быть меньше размеров кристаллитов (РФА). Как автор объясняет такое несоответствие размеров?

3. Выражения 3.27 – 3.29 получены при условии, что величина степени превращения (редокс-сорбции) $\alpha \leq 0.2$. Из текста диссертации не ясно, сохраняется ли это ограничение ($\alpha \leq 0.2$) при выводе выражения 3.53 для степени полноты редокс-сорбции для сферической гранулы? Дело в том, что далее (рис. 3.7, например) изменение α анализируется в диапазоне значений от 0 до 1.

4. В ряде таблиц, содержащих те или иные экспериментальные данные (например, табл. 5.4 – 5.6, 5.8, 5.9 и др.), или в подписях к рисункам (рис. 6.17 и др.) автор указывает, какой восстановитель был использован для получения металлполимерного композита. Эти сведения, несомненно, полезны для понимания влияния восстановителя на морфологию (микроструктуру) композита, полученного в тех или иных условиях и должны приводиться в соответствующей главе. В то же время, природа восстановителя, использованного при синтезе композита, не может непосредственно определять значения плотности предельного

диффузионного тока в реакции электровосстановления кислорода (табл. 5.4), величины тафелевских наклонов и числа электронов, передаваемых при электровосстановлении молекулы кислорода (табл. 5.5), величины токов обмена (табл. 5.6) и т.д. Все эти параметры «не помнят» предисторию, их величины определяются только структурно-морфологическими характеристиками готовых композитов. Поэтому, если под действием разных восстановителей получают нанокompозиты с примерно одинаковой электрохимически активной площадью поверхности катализатора (табл. 5.6 и др.), существенные различия в значениях предельных токов или токов обмена не могут быть непосредственно обусловлены природой ранее использованного восстановителя, а нуждаются в объяснении с точки зрения различий каких-то (каких?) структурно-морфологических характеристик. К сожалению, автор далеко не всегда дает такие объяснения.

5. Весьма интересен подход, согласно которому для удаления кислорода из воды с помощью металлизированных полимерных ионообменных материалов используется электрохимический метод. В этом случае наночастицы металла находятся одновременно под действием растворенного в воде кислорода и катодного тока – в условиях, когда могут реализовываться стадии окисления и электровосстановления окисленных наночастиц металла (стр. 216). Возникает вопрос, каков ресурс такой электрохимической системы? Насколько обратимо воспроизводится состояние нанокompозита при повторении нескольких циклов очистки?

Приведенные замечания не снижают общей высокой оценки работы Л.Н. Полянского. Основное содержание работы отражено в монографии, коллективной монографии, 30 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 4 патентах. Работа апробирована на представительных конференциях. Автореферат отражает основное содержание работы.

Диссертационная работа Л.Н. Полянского «Физико-химическая эволюция наночастиц металлов в ионообменных матрицах в процессах редокс-сорбции» является крупномасштабным законченным научным

исследованием, предоставляющим весомый вклад в физикохимию наноразмерных систем. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным пунктом 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 №842. Автор - Лев Николаевич Полянский заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент
 доктор химических наук (02.00.05, Электрохимия)
 профессор кафедры электрохимии
 химического факультета
 ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Владимир Ефимович Гутерман

344090, г. Ростов-на-Дону,
 Ул. Зорге, 7.
 Телефон: (863)2975149
 E-mail: gut57@mail.ru

04.10.2016г



подпись

В. В. Гутермана

Ученый секретарь Совета

Южного федерального университета

Мирошниченко О.С.