

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Л.Н. Полянского "Физико-химическая эволюция наночастиц металлов в ионообменных матрицах в процессах редокс-сорбции" на соискание ученой степени доктора наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (химические науки)

Актуальность темы. Интерес к металл-ионообменникам - композитным материалам, состоящим из частиц металлов, распределенных в полимерных матрицах, способных обмениваться ионами с внешним раствором, исторически был вызван их применением в процессах редокс-сорбции, в частности, для глубокого удаления растворенного в воде кислорода. Основной особенностью металл-ионообменников является наличие одновременно двух реакционно способных центров разной природы: наночастиц металла, обладающих повышенной реакционной способностью (или каталитической активностью), и пористой ионообменной матрицы, участвующей в процессах массопереноса и/или сорбционного накопления. Такое уникальное сочетание активных центров позволило значительно расширить область применения металл-ионообменников, поэтому исследования в области физико-химии наночастиц металлов, распределенных в ионообменных матрицах, до сих пор актуальны. Например, известны работы с введением платиновых наночастиц в мембраны низкотемпературных топливных элементов для уменьшения кроссовера топлива и увлажнения мембраны за счет каталитической реакции на поверхности платиновых частиц; работы, в которых металл-ионообменные материалы являются активным компонентом сенсоров на различные ядовитые вещества и т.д.

Тем не менее, остаются открытыми вопросы о влиянии межфазных процессов, протекающих с участием активных центров, - химической или электрохимической реакций и массопереноса, - на эволюцию структуры и свойств композита, роли размерного фактора, особенностях формирования композитных материалов в зависимости от условий синтеза. Кроме того, своеобразие композитной системы обуславливает необходимость нестандартных подходов к теоретическому описанию процессов, которые протекают с ее участием. Фактически, единые физико-химические представления о процессах получения и поведении металл-ионообменных материалов с учетом перечисленных факторов только начинают формироваться. Поэтому цель, поставленная в работе Л.Н. Полянского - установление механизма формирования металл-ионообменных наноструктур и их физико-химической эволюции в процессах редокс-сорбции, математическое описание кинетики и динамики, - является актуальной.

В рамках поставленной цели получены следующие основные результаты, составляющие **новизну** диссертационной работы:

1. Установлена связь между строением нанокомпозитов металл-ионообменник (содержание металлического компонента, соотношение концентрации металла и противоионов водорода) и их химической активностью в отношении растворенного в воде молекулярного кислорода.

2. Впервые предложено математическое описание макрокинетики и динамики редокс-сорбции с учетом совокупности стадий внешне- и внутридиффузионного переноса молекулярного окислителя, многостадийной редокс-реакции. Из решения обратной кинетической задачи найден ряд важных кинетических параметров, с помощью которых проведен численный анализ прямой задачи описания динамических выходных кривых редокс-сорбции кислорода слоем гранул композита.

3. Показано значение катодной поляризации для повышения скорости и локализации процесса редокс-сорбции на поверхности нанокompозита. Построена макрокинетическая модель редокс-сорбции с условием электровосстановления окислителя на поверхности гранулы композита.

4. Установлено, что каталитическая активность наночастиц металла в композите приводит к увеличению плотности тока обмена по кислороду (в расчете на истинную поверхность металла). Выявлено, что плотность предельного тока по кислороду на гранулах композита не зависит от размерного и ионообменного факторов, а определяется только внешней диффузией.

5. Доказана определяющая роль электрического тока как фактора выведения процесса редокс-сорбции во внешнедиффузионную область, что позволяет реализовать квазистационарность процесса на неравномерно поляризуемом зернистом слое нанокompозита.

Теоретическая значимость. В работе предложена теория макрокинетики и динамики физико-химической эволюции наночастиц металлов в ионообменных матрицах в процессах многостадийной редокс-сорбции.

Практическая значимость. Разработанные представления о редокс-сорбционных процессах и механизме формирования металл-ионообменников позволили предложить способ селективного разделения и накопления в виде дисперсных осадков переходных металлов из растворов сложного состава, бестоковый способ глубокого удаления кислорода из воды в замкнутых контурах с целью предотвращения кислородной коррозии, успешно прошедший промышленные испытания, способ глубокого непрерывного удаления кислорода из воды в открытых проточных системах с разбиением слоя композита на ступени, поляризуемые катодными токами, близкими к предельному.

Достоверность результатов работы подтверждается тем, что исследования проведены классическими физико-химическими и электрохимическими методами, применяемыми для синтеза и характеристики композитных и электроактивных материалов, предложенные теоретические подходы не противоречат основным фундаментальным законам, базируются на известных математических уравнениях и удовлетворительно описывают экспериментальные результаты; полученные экспериментальные данные не противоречат известным из научной литературы и прошли неоднократную апробацию на международных и российских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 359 страницах машинописного текста, содержит 7 глав, введение и выводы, включает 104 рисунка

и 40 таблиц, приложение. Список цитируемой литературы насчитывает 467 библ. наим., в том числе работы автора диссертации.

Автореферат довольно полно отражает содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы проблемы, поставлены цель и задачи работы, обоснована ее научная и практическая значимость, выделена новизна работы.

В первой главе проведен обзор научно-технической литературы, посвященной как общим вопросам об особенностях наночастиц и нанокompозитов, размерных эффектов, классификации металл-содержащих нанокompозитов, общим принципам их синтеза и механизму реакции осаждения. Рассмотрены известные представления о термодинамике, макрокинетике и динамике редокс-сорбции кислорода в том числе при наложении катодной поляризации. Показаны области применения металл-ионообменников.

Во второй главе диссертации обсуждается механизм формирования композитов металл-катионообменник с различным содержанием металла (серебро, медь, висмут, никель) и влияние соотношения содержания металлического компонента и противоионов водорода матрицы на эффективность процесса редокс-сорбции растворенного в воде молекулярного кислорода. Показано влияние этого фактора на структуру реакционного фронта и продукты реакции редокс-сорбции. Обнаружено влияние содержания металлического компонента на форму выходных динамических кривых редокс-сорбции кислорода слоем гранул композита. Определено, что оптимальное соотношение скорости и количества поглощенного слоем кислорода достигается при содержании металла, совпадающем с количеством металла, необходимым для возникновения перколяционного кластера. Однако предложенное предположение о том, что именно это содержание дает максимально развитую площадь поверхности и дефектности структуры нельзя считать в полной мере обоснованным, поскольку, как отмечает сам автор работы, система является многофакторной и во внимание надо принимать и содержание протонов в матрице.

В третьей главе предложена математическая модель для описания макрокинетики процесса редокс-сорбции кислорода нанокompозитами металл-ионообменник. В постановке задачи использована физическая модель, описывающая взаимодействие твердого пористого сорбента с редокс-центрами, окруженного жидкой фазой с растворенным окислителем, в ходе которого происходит диффузия реагента к активным центрам с последующей многоступенчатой редокс-реакцией. При этом используется приближение однородности материала редокс-сорбента. В предлагаемой модели (для цилиндрической и сферической формы сорбента) одновременно рассматриваются все стадии диффузионного переноса (внешняя, внутренняя через слой продуктов реакции) и ступенчатой редокс-реакции. Предложенная математическая модель использована для решения обратной кинетической задачи. При заданном порядке величины эффективной толщины внешнего диффузионного слоя найдены комплексы кинетических констант и другие параметры процесса в статических условиях. По ним решена прямая кинетическая задача. Показано

удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных, полученных на медьсодержащем композите на основе гранулированной сульфокатионообменной матрицы КУ-23. Оценен фактор внешнедиффузионного торможения. На основании проведенного экспериментального и теоретического анализа предложен механизм, описывающий взаимодействие композита медь-катионообменник в зависимости от ионной формы матрицы (водородная, натриевая).

В **четвертой** главе рассмотрены закономерности динамики процесса редокс-сорбции кислорода слоем гранул нанокompозита различной высоты. Найденные кинетические параметры были использованы для расчета выходных кривых поглощения кислорода. Рассчитанные кривые хорошо совпадают с экспериментальными.

Пятая глава посвящена описанию макрокинетики редокс-сорбции кислорода нанокompозитами при наложении катодной поляризации. В основу математической модели заложен баланс плотностей тока молекулярного окислителя на межфазной границе композит/раствор с учетом поверхностной электрохимической реакции четырехэлектронного восстановления кислорода в кислой среде. Проведены детальные исследования стадии переноса заряда с помощью различных модельных систем. Проведено обобщение экспериментальных данных по нанокompозитам с частицами меди и серебра, отличающимися размером, формой и распределением частиц по гранулам композита, ионной форме матрицы. Показано влияние внутренней диффузии на ряде электродов вследствие частичной пассивации поверхности металла продуктами реакции. Экспериментами на тонком слое гранул композита доказано, что помимо электровосстановления кислорода на поверхности гранул композита происходит дополнительное восстановление кислорода за счет химической реакции с частицами металла в объеме гранул. Предложен механизм восстановления кислорода на редокс-сорбентах с учетом катодной поляризации, изменяющей последовательность ряда стадий.

В **шестой** главе изучены закономерности динамики редокс-сорбции молекулярного кислорода, растворенного в воде, при наложении катодной поляризации. Показано, что переход от тонкого слоя гранул к слою, разделенному на ступени, приводит к распределению поляризующего тока по высоте слоя, изменяющемуся во времени, - максимум тока смещается к нижней части слоя. Аналогично этому изменяются предельные токи по кислороду. Предложено теоретическое описание динамики этого процесса с разделением электрохимической и химической компонент. Проведены эксперименты на специально разработанных установках, подтверждающие значение химического взаимодействия в объеме редокс-сорбента на эффективность процесса обескислороживания.

Седьмая глава посвящена прикладным аспектам найденных в работе закономерностей. Рассмотрено применение метода редокс-сорбции для селективного извлечения и накопления металлов в полимерных матрицах с ионообменными свойствами, разработаны устройства для глубокого удаления кислорода из замкнутых водяных контуров и открытых проточных контуров,

основанные на методе редокс-сорбционного извлечения химическим методом и с наложением катодной поляризации.

Найденные экспериментальные и теоретические закономерности полностью отражены в основных **выводах** по диссертационной работе.

По работе можно, тем не менее, сформулировать некоторые **замечания**:

1. Задача макрокинетики редокс-сорбции решена с ведением концепции «активного реакционного слоя», что приводит к появлению в конечных решениях параметров, не имеющих физического смысла, поэтому использованию этой концепции в работе следовало бы дать большее обоснование.

2. При экспериментальном исследовании закономерностей работы обескислороживающего реактора в условиях катодной поляризации (при наложении катодного тока) наибольшее внимание уделено исследованиям сорбента в форме сферических зерен, т.е. наихудшей с точки зрения использования в электрохимическом реакторе геометрической форме (по причине отсутствия пространственной протяженности вдоль хотя бы одного измерения). Более удобные для организации токоподвода (токосъема) формы – волокна и мембраны – подвергнуты теоретическому анализу, но не изучены экспериментально.

3. В ряде случаев (например в табл. 3.1, подписи к рис. 3.9, 3.10 и далее) использованы устаревшие единицы выражения концентрации кислорода и содержания металла (мэкв/мл), интерпретация которых применительно к рассматриваемым окислительно-восстановительным реакциям неоднозначна. Неудачным выражением является емкость допанта, поскольку речь идет фактически о содержании металлического компонента.

4. В балансовых соотношениях (3.8) и (3.9) не вводятся коэффициентов, описывающих стехиометрию реакций окисления. Это означает, что величина емкости сорбента (ϵ) при подстановке в уравнения модели должна выражаться через количество моль молекулярного кислорода (сорбата), требуемого для полного перевода сорбента в окисленную форму. С учетом этого вызывает некоторое недоумение величина ϵ_{Cu} (емкость по меди), возникающая при сопоставлении модели с экспериментальными кинетическими кривыми (например, в подписи рис. 3.10, 4.3).

5. В уравнениях химических реакций (3.57) и (3.58) указаны неверные стехиометрические коэффициенты окисления меди.

6. Работа несколько перегружена довольно сложно интерпретируемыми выражениями типа «кооперативные взаимодействия», «консолидированный ансамбль», «иерархия нахождения металла», «наноструктурированная природа допанта» и т.п.

Сделанные замечания не умаляют значимости выполненной работы, в которой решена важная для физической химии научная проблема: определены физико-химические закономерности эволюции композитных материалов металл-ионообменный полимер в процессе их синтеза и дальнейшего применения в качестве редокс-сорбентов.

Выдвинутые на защиту научные положения и сделанные выводы в полной мере обоснованы. Основное содержание диссертации изложено в коллективной монографии, главе в коллективной монографии, 30 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ для защиты докторских диссертаций, и 4 патентах РФ.

Заключение. Диссертация Льва Николаевича Полянского "Физико-химическая эволюция наночастиц металлов в ионообменных матрицах в процессах редокс-сорбции" является научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, сформулированным применительно к докторским диссертациям, и паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия (в пп. 7, 10, 11), а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени доктора наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией ионики твердого тела
ФГБУН "Институт проблем химической физики
Российской академии наук"
Доктор химических наук, профессор



Добровольский Юрий Анатольевич

142432, г. Черноголовка,
проспект Академика Семенова, 1
www.icp.ac.ru
тел./факс: (49652)21657
E-mail: dobr@icp.ac.ru

"Личную подпись Ю.А. Добровольского заверяю!"
Ученый секретарь ИПХФ РАН
Доктор химических наук



Б.Л. Психа