

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и
инновациям ФГБОУ ВО «КубГУ»
доктор биологических наук, профессор

Барышев М.Г.

«04» сентября 2016 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» 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

1. Актуальность темы исследования

Диссертационной работа Л.Н. Полянского продиктована необходимостью развития физической химии наносистем. В связи с широким интересом к наноразмерным материалам к настоящему времени их синтезировано большое количество. Это просто наночастицы, чаще стабилизированные на поверхности различных носителей для предотвращения агрегации, а также в порах носителей или окруженные макромолекулами. Вариантов создания таких сложных по композиции материалов множество. Однако для предсказательной силы их поведения, в особенности в качестве химических активных материалов, существующей теории явно недостаточно. Недостаточно также и примеров, иллюстрирующих строгий теоретический подход к описанию экспериментально наблюдаемых закономерностей химической кинетики с участием нанообъектов. Все это сдерживает развитие теоретической

физической химии наноразмерных систем, невзирая на необходимость, строго научного подхода и насущную потребность для практики.

Учитывая сказанное, следует полагать постановку настоящей работы весьма своевременной и целесообразной. Диссертационная работа Л.Н.Полянского посвящена классу нанокompозитных материалов, полученных путем осаждения наночастиц металлов в полимерные матрицы с ионогенными центрами. Такой подход оказывается весьма продуктивным в плане контролируемости процесса осаждения наночастиц металла, получения бифункциональных нанокompозитных материалов с редокс- и ионообменной функциями и использования в химических и электрохимических процессах. В случае малых частиц, помимо традиционных внутренних и внешних переменных, на первый план выходят размерный фактор по наночастицам и ионообменный фактор матрицы. Однако скорость процесса имеет сложную зависимость от размерного и ионообменного факторов. Вышесказанное убеждает в необходимости и своевременности постановки настоящей работы.

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

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР 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 (российско-немецкий проект 10-08-91331а, проекты 11-08-00174а, 14-08-00610а).

2. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Положения, выносимые на защиту, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы и заключение соответствуют

содержанию работы, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся данным литературы.

3. Новизна научных результатов диссертационного исследования

1. Впервые комплексом современных физических методов установлена иерархическая природа химически осажденных металлов в поры ионообменников. Имеются отдельные образования наномасштабных частиц металла от нескольких до десятков нанометров, составляющих базовые элементы, которые объединяются в более крупные агрегаты. Причем, их количество экстремально меняется в зависимости от содержания металлического компонента. Максимум приходится на порог перколяции электронной проводимости нанокompозитного материала.

2. Найдена связь между перколяционными свойствами металлического компонента и ионообменными свойствами полимерной матрицы. До порога перколяции химическая активность растет пропорционально количеству металла и преобладает образование растворимых продуктов окисления, сорбирующихся в виде противоионов на матрице. При превышении порога перколяции характерно образование малорастворимых продуктов окисления металла и понижение скорости редокс-сорбции. Это важное выявленное обстоятельство однозначно определило уровень содержания металла, требуемый для обеспечения оптимально высокой скорости процесса.

3. Постановлены и решены математические задачи макрокинетики и динамики редокс-сорбции на нанокompозитных материалах. Задачи более общие, чем известные ранее, так как включают все основные стадии процесса: диффузионный перенос молекулярного окислителя и последовательную окислительно-восстановительную реакцию с пространственным разделением продуктов. Учтен вклад диффузионного транспорта кислорода через раствор и двуслойную систему продуктов последовательной реакции окисления металла в порах матрицы в суммарную скорость процесса. Показана важная роль внешнедиффузионного переноса на начальных этапах процесса. На богатом экспериментальном материале в

статике и динамике подтверждена адекватность теории, что открывает перспективы для численного расчета параметров редокс-сорбционных процессов без проведения длительных и трудоемких экспериментальных испытаний.

4. Поставлена и решена математическая задача макрокинетики редокс-сорбции на нанокompозитах металл-ионообменник при электрохимической поляризации. Дано численное решение. Показано, что воздействие тока проявляется в замедлении скорости продвижения фронтов отдельных стадий химической реакции наночастиц металла с кислородом за счет его электрохимического восстановления и повышении степени редокс-сорбции. Этот важный вывод послужил основой для регулирования скорости процесса с помощью удобного внешнего фактора – электрического тока.

5. По току обмена кислородной реакции установлено, что наночастицы исследуемых металлов проявляют повышенную каталитическую активность. Определена электрохимически активная площадь поверхности наночастиц и рассчитаны тафелевские наклоны, свидетельствующие в пользу лимитирования процесса восстановления кислорода стадиями адсорбции и присоединения первого электрона к молекуле кислорода. На стадии предельного тока основной является внешняя диффузия независимо от проявления размерного и ионообменного факторов.

6. Показано, что редокс-сорбция кислорода на зернистом слое, поляризуемом током, меньшим предельного внешнедиффузионного, осложнена внутренними стадиями (диффузией кислорода в порах матрицы и реакцией окисления наночастиц металла) и протекает со смешанным внутридиффузионно-кинетическим контролем. В режиме поляризации предельным током процесс стабилизируется за счет выхода во внешнедиффузионную область. Для реализации процесса редокс-сорбции кислорода в условиях, приближенных к предельному диффузионному току, зернистый слой был разделен на тонкие по высоте слои, каждый из которых поляризован током, близким к предельно допустимому значению при данной

концентрации кислорода. Установлена возможность стационарного протекания процесса. Найдено удовлетворительное соответствие эксперимента и математической модели.

7. Полученные результаты позволили теоретически оценить и организовать процессы селективного концентрирования меди из сложных по составу растворов и глубокого удаления растворенного кислорода из воды. Автором было показано, что чередуя процессы сорбции и химического осаждения металла в ионообменники, можно извлекать металл в довольно больших количествах, в частности, до 300 масс.% меди из медно-цинковых растворов. Предложен и реализован в производстве сорбционно-химический способ глубокого обескислороживания воды в замкнутых проточных системах (<10 мкг/л) на медьсодержащем нанокompозите с оптимальной емкостью. Теоретический расчет показал, что процесс, проводимый в последовательно соединенных многоступенчатых электролизерах с поляризацией каждой ступени в режиме предельного внешнедиффузионного тока, позволяет получить воду в открытых проточных системах с заданным остаточным содержанием растворенного кислорода. Важным является введение сульфокатионообменной основы не только в катодное отделение, но и в анодные, что позволило использовать в качестве жидкой фазы дистиллированную воду во всем электролизере и получить в катодном отделении глубоко обескислороженную воду без изменения pH.

4. Значимость полученных автором диссертации результатов для развития соответствующей отрасли науки

В целом в работе решена крупная актуальная научная проблема по формированию физико-химических основ создания, стабилизации и применения металл-ионообменных нанокompозитов для химических процессов.

Важное достижение научного исследования заключается в установлении механизма образования композиционных материалов,

активных по отношению к молекулярному кислороду; строгой постановке макрокинетических и динамических моделей редокс-сорбции, учитывающих множество последовательно-параллельных стадий. Показана роль катодного тока. Разработаны физико-химические основы технологий сорбционного концентрирования металлов и обескислороживания воды.

5. Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Результаты работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Московском институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Кубанском государственном университете, а также использованы в организациях и на предприятиях, связанных с разработкой и изготовлением устройств, предназначенных для защиты от кислородной коррозии.

6. Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы по диссертационной работе

1. Вопрос касается бифункциональности металл-ионообменных структур. Автор показал, что достаточно ярко проявляется перколяционный переход от изолированных наночастиц к коллективным, обеспечивающим общую электронную проводимость. На рубеже перехода прекращается рост количества поглощенного кислорода. Означает ли это, что физико-химические свойства системы (скорость диффузионного переноса кислорода

и его химической реакции с наночастицами металла) меняются также перколяционным образом, как и электронная проводимость.

2. Вопрос об электрохимической поляризации. Опыт и теоретическая модель показывают ускорение редокс-сорбции за счет электрического тока. Вопрос в том, реальна ли поляризация в режиме предельного тока по кислороду. Процесс электровосстановления кислорода в этих условиях неустойчив, легко переходит в до- или запредельный режим. Для первого характерно участие каталитического материала нанокompозита в процессе переноса заряда и саморастворение наночастиц под действием кислорода, для второго - электролитическое выделение водорода, которое будет способствовать дополнительному механическому вытеснению молекулярного кислорода из воды, а возможно и каталитической реакции кислорода и водорода, как это наблюдается на наночастицах палладия.

3. Автор предложил математические модели, в достаточной мере корректно описывающие эксперимент. Целесообразным считаем сделать фронтальный расчет промышленных обескислороживающих металл-ионообменных нанокompозитных замкнутых и открытых водных систем с переменными условиями (высотой зернистого слоя, скоростью протока воды, концентрацией растворенного кислорода, значением поляризующего тока и др.). Необходимо знание коэффициента использования, продолжительности цикла до регенерации.

7. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России

Общая оценка. Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Диссертационная работа Л.Н.Полянского написана в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки России: цель работы актуальна, полно раскрыта, выводы соответствуют содержанию, отличаются новизной, выполнено внедрение в практику противокислородной защиты.

Работа написана хорошим слогом, качественно оформлена. Библиографический список содержит большое количество современных источников, в том числе иностранных. По материалам диссертации опубликовано 36 печатных работ. Полученные данные неоднократно обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Полянского Льва Николаевича «Физико-химическая эволюция наночастиц металлов в ионообменных матрицах в процессах редокс-сорбции» выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 02.00.04 – физическая химия п.7 и удовлетворяет требованиям п.п. 9, 10 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335), а ее автор заслуживает присвоения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв о диссертации Л.Н. Полянского обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (протокол № 1 от 30.08.2016 г.).

Заведующий кафедрой
физической химии
ФГБОУ ВО «КубГУ»,
доктор химических наук,
профессор

Заболоцкий Виктор Иванович

E-mail: vizab@chem.kubsu.ru
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
Телефон: (861)2199573, тел.сот.: (988)2450407
« 01 » 09 2016 г.

