

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Полянского Льва Николаевича  
«Физико-химическая эволюция наночастиц металлов  
в ионообменных матрицах в процессах редокс-сорбции»,  
представленной на соискание ученой степени доктора наук  
по специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки)

Актуальность научного направления. Нано-композиты (НК) в ионообменных носителях играют важную роль в усилении эффективности химических реакций. Реакции облегчены за счет малого размера введенных в НК наночастиц металла, агрегация которых сдерживается большой площадью поверхности и развитой системой пор носителя. Способность матрицы к ионному обмену существенно сказывается и на адсорбции наночастиц, и на ионном составе внутри-поровой среды НК. Таким образом, при внедрении металла в ионообменный носитель возникает бифункциональная химически активная система, способная к взаимосвязанным процессам электронного и ионного обмена. При этом необходимо рассматривать теоретическое описание кинетики сопряженных гетерогенных реакций в бифункциональных системах НК.

На сегодняшний день эти реакции довольно детально описаны в рамках закона действующих масс в условиях многокомпонентной сорбции различных ионов, участвующих в реакциях ионного обмена. Отмечается ход кинетических кривых, связанный с участием в процессах электронного и ионного обмена. Характерно четкое проявление экстремума концентрации.

Особую область представляют нанокompозиты (НК), состоящие из наночастиц металлов и ионообменных носителей. Поведение металлических компонентов отличается много-стадийностью переноса электронов в процессе их последовательной ионизации. Известно, что в процессе последовательной реакции образуется максимум концентрации промежуточного вещества. Это приводит к нелинейным особенностям кинетики и динамики процессов и требует специального описания. Этим и объясняется актуальность проведенного научного исследования, обеспечивающего ускорение сорбции, химических и электрохимических процессов.

Цель работы – теоретическое описание кинетики и динамики эволюции процессов хемосорбции веществ.

Задачи работы – исследование скорости и механизма физико-химической эволюции наночастиц химически активных металлов в ионообменниках различной природы и их практическое применение для извлечения металлов и удаления растворенного кислорода.

Основные достижения в работе.

1. Сформулированы представления о механизме физико-химической эволюции наночастиц в ионообменных матрицах, основанного на

совместном учете размерного и ионообменного факторов. Размерный фактор определяет морфологию наночастиц, их электронные свойства. Ионообменный фактор определяет рН внутри-поровой среды и механизм эволюции нано-частиц. В зависимости от рН образуются растворимые или малорастворимые продукты окисления металла, что соответствующим образом сказывается на скорости процесса.

2. Сформулирована математическая задача макрокинетики окислительно-восстановительной реакции, включающая основные стадии: внешнюю диффузию реагента (кислорода), сорбцию на границе нанокомпозит - жидкая фаза, внутреннюю диффузию реагента к наночастицам металла и окислительно-восстановительную реакцию между реагентом и наночастицами, происходящую последовательно с образованием двух движущихся границ химических реакций с необратимым поглощением реагента. Решение дано для плоских мембран, цилиндрических волокон и сферических зерен. На начальной стадии процесса (при малых значениях времени) решение имеет аналитический вид, в общем случае имеет численное решение. Анализ решения показывает важную роль каждой из стадий в зависимости от условий (концентрации реагента, скорости потока раствора и других факторов). Автору удалось преодолеть трудности решения введением не индивидуальных кинетических параметров, а их комплексов, представляющих собой произведение или чаще соотношение кинетических констант.

Построенная теория редокс-сорбции как эволюции наночастиц под химическим воздействием среды адекватно описывает процесс поглощения растворенного в воде кислорода металл-ионообменным нанокомпозитом, что позволяет выделить лимитирующую стадию процесса.

3. Принципиально новым является введение в теорию макрокинетики поглощения кислорода фактора электрического тока, с помощью которого можно управлять скоростью процесса. Автор, проводит исследование скорости процесса от содержания наночастиц металла в ионообменной полимерной матрице и находит точку перколяции электронной проводимости, на которой экстремально изменяется размер и число агрегированных наночастиц и меняется механизм их окисления во внутренней среде ионообменника.

В целом, в работе предложена общая теория макрокинетики и динамики редокс-сорбции, в соответствии с экспериментом описывающая физико-химическую эволюцию наночастиц металлов в ионообменных матрицах и позволяющая провести теоретические расчет динамики процесса редокс-сорбции.

К рекомендациям следует отнести необходимость введения в теорию кинетических параметров не только наночастиц металлов, но и ионного обмена.

Работа в достаточной степени освещена в печати, соответствует требованиям ВАК к докторским диссертациям и автор Лев Николаевич Полянский достоин присуждения ему ученой степени доктора наук по специальности “физическая химия” (02.00.04).

Калиничев Анатолий Иванович,  
доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
лаборатории физико-химических основ хроматографии  
и хромато-масс-спектрометрии  
ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)»

119071, г. Москва, Ленинский пр., 31/4  
e-mail: kalin\_phyche@mail.ru  
Тел.: 8 916 411 28 70

12 сентября 2016

Подпись Калиничева А.И. заверяю:  
Ученый секретарь ИФХЭ РАН  
кандидат химических наук



Варшавская И.Г.