

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ковалевой Елены Германовны на тему «МЕТОД СПИНОВЫХ ЗОНДОВ И МЕТОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ И НАНО РАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работы Ковалевой Елены Германовны посвящена разработке нового подхода и методики с применением электронного парамагнитного резонанса и спиновых зондов и меток для исследования физико-химических свойств поверхности пористых и нано размерных материалов.

Актуальность. Изучение физико-химических свойств пористых и наноразмерных материалов, таких как мезопористые молекулярные сита, цеолиты, ионно-обменные смолы, композитные и металлосодержащие оксидные материалы является очень важным и актуальным и привлекает большое внимание исследователей в последние десятилетия. Это в значительной степени обусловлено их применением в качестве гетерогенных катализаторов различных реакций, носителями для каталитически-активных органических и биоорганических групп и ферментов, адсорбентами ионов, крупных и мелких молекул и др. Кислотно-основные свойства их поверхности оказывают большое влияние на их функциональность, поэтому развитие методов и подходов для изучения этих свойств является значимыми и актуальными.

В настоящее время для исследования поверхности пористых материалов применяется ряд методов: сканирующая, трансмиссионная и атомно-силовая микроскопия, рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопии и электрокинетические методы. Каждый метод имеет свои преимущества и ограничения. В диссертации Ковалевой Е.Г. предложено использовать метод ЭПР в сочетании с применением pH-чувствительных спиновых зондов, а также парамагнитных ионов металлов, которые дают дополнительную информацию о свойствах поверхности при протекании сорбционных и каталитических процессов. В диссертации разработан и обоснован ряд подходов для применения метода ЭПР к исследованию поверхностей, которые позволяют получить уникальную

информацию о поверхности, которая недоступна для вышеперечисленных методов. Преимущество развитых в диссертации методов и подходов заключается в возможности получения информации о заряженности или электрического потенциала поверхности гидратированных пористых и наноразмерных материалов на внешней границе адсорбционного слоя (слое Штерна).

Новизна работы и ее практическая значимость не вызывает сомнений.

Среди наиболее важных результатов можно отметить следующие:

Разработан подход к определению локальной кислотности и электрического потенциала внутри пор/каналов/вблизи гидратированной поверхности твердофазных пористых и наноразмерных материалов на основе анализа рН-зависимости спектров ЭПР нитроксильных радикалов является новым и универсальным.

С использованием предложенного подхода проведено исследование широкого класса пористых материалов и установлены закономерности влияния природы материала, способа синтеза, состава, размеров частиц, пор и каналов на электроповерхностные свойства пористых и наноразмерных материалов.

Получены значения рН внутри пор исследованных материалов (pH_{loc}) и показано существенное отличие pH_{loc} от рН внешнего омывающего раствора pH_{ext} . Установлено влияние диаметра наноканалов мезопористых молекулярных сит и мембран на основе анодного оксида алюминия на локальное pH_{loc} внутри каналов. Оценена ряд параметров для ММС: толщина слоя Штерна, значения электрического потенциала, создаваемого, заряженной гидратированной поверхностью каналов ММС на внешней поверхности слоя Штерна и характер его распределения внутри наноканала цилиндрической формы.

Определены истинные значения рКа функциональных групп исследованных материалов и проведен критический анализ ранее установленных закономерностей их адсорбционного поведения в растворах. На ряде примеров показана непосредственная взаимосвязь между величиной электрического потенциала вблизи гидратированной поверхности материала, локальными значениями

кислотности среды и его сорбционными, комплексообразующими и каталитическими свойствами.

Обоснованность и достоверность. Достоверность полученных в работе данных не вызывает сомнений, поскольку для исследования используются современные приборы физико-химического анализа и изучения структуры и фазового состава объектов исследования. Кроме того, выводы и результаты, полученные в работе, хорошо согласуются с современными представлениями о структуре веществ и поверхностей. Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключений автора сомнений не вызывают. В работе развит подход для использования метода ЭПР и рН-чувствительных нитроксильных радикалов, а также парамагнитных ионов металлов для получения информации о структуре и свойствах поверхности. Метод ЭПР широко применяется в физико-химических исследованиях и достоверность, получаемых результатов, получаемых этим методом не вызывает сомнений. Автором проведён всесторонний и глубокий анализ, изучены закономерности на большом ряде материалов, имеющих пористую структуру. Помимо ЭПР в работе использован ряд других физико-химических методов: потенциометрического и ЭПР титрования твердофазных пористых объектов, золь-гель метод синтеза неорганических оксидов, методы подготовки сшитых полиэлектролитов с использованием ионообменных колонок, сорбции ионов металлов в фазе исследуемых материалов из соответствующих растворов их солей, методы исследования структурных характеристик и фазового и химического состава материалов, такие как сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопии, рентгеноэлектронный и рентгенофазовый анализы, атомно-абсорбционная спектроскопия, измерение изотерм сорбции и десорбции азота.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта очевидна и заключается в следующем. В работе предложен подход для исследования рН на поверхности пористых материалов и показано, что рН в среде и локальные рН на поверхности целого ряда пористых и наноструктурированных сред различаются. Это различие зависит от структуры среды, расстояния от поверхности, размера пор, структуры молекул на поверхности. Обнаруженные

закономерности и развитый подход для определения степени гидратируемости поверхности очень важен для последующего применения пористых сред, наноструктурированных гелей и пленок в качестве катализаторов, адсорбентов. Установленные с помощью разработанного метода закономерности могут быть использованы для оптимизации условий проведения многих рН-зависимых сорбционных, каталитических процессов и процессов комплексообразования, учитываться при выборе различных материалов в качестве катализаторов или адсорбентов с оптимальными локальными рН и величиной электрического потенциала поверхности. **Соответствие работы научной специальности.**

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в следующих пунктах:

1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.
3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.
12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Диссертационная работа Ковалевой Е.Г. имеет логичную внутреннюю структуру. Диссертация построена по классической схеме. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы, 7 глав, заключения, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 390 страниц компьютерного текста. Работа включает 101 рисунок и 23 таблицы. Библиография содержит 423 наименований источников.

Во введении обсуждаются актуальность, практическая значимость, положения диссертации, выносимые на защиту, научная новизна, методология и методы диссертационного исследования, публикации по теме, апробация, личный вклад соискателя и т.д.

В первой главе приводится детальный обзор литературы, касающийся темы диссертации, основные понятия в физике поверхностей, обсуждаются особенности

и различия в свойствах гидратированных и негидратированных поверхностей твердых материалов, описаны типы поверхностных функциональных групп, поверхностные центры, а также структура воды вблизи поверхности. Подробно обсуждены традиционные методы исследования поверхности твердых материалов и их особенности. Два последних параграфа главы посвящены рН-чувствительным нитроксильным радикалам, а также зондам, которые используются в ЯМР спектроскопии для измерения рН, ионам парамагнитных металлов, используемым в качестве спиновых зондов при изучение физико-химических свойств оксидных и ионитных материалов.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Спектр объектов исследований диссертации очень широк и разнообразен - это мезопористые молекулярные сита, различные материалы на основе оксидов кремния, алюминия, титана и циркония, ионообменные смолы и пленки, полимерные материалы, модифицированный хитозан, мембраны на основе оксида алюминия и др. Все эти объекты объединены свойствами пористости и особенностями свойств поверхности.

Методы приготовления образцов, особенности метода ЭПР в водных средах и различных фазах, анализ спектров ЭПР описаны детально **в параграфах 2.2-2.8** второй главы. Описывается методика экспериментов по удерживанию нитроксильных радикалов из каналов пористых сред. При этом неясно по какому принципы выбиралось время выдерживания в растворе, которым промывался образец.

В параграфе 2.10 приведены методики каталитических исследований, которые были использованы для получения результатов, приведенных в главе 7.

Поскольку спектр объектов очень широк, а методы приготовления и обработки различны, **глава 2** представляет собой перечисление разных фактов. Возможно, было бы более целесообразно в докторской диссертации не приводить столько мелких деталей и коротко представить методы и подходы в начале каждой главы, что облегчило бы восприятие диссертации.

В главах с третьей по шестую описаны результаты применения разработанного автором подхода, основанного на методе ЭПР с использованием

трех рН-чувствительных нитроксильных радикалов для изучения свойств поверхностей большого ряда пористых сред, а именно мезопористых молекулярных сит на основе оксидов кремния, алюминия, титана и циркония (Глава 3), молекулярных сит, допированных гетероатомами алюминия и бора, (Глава 4), неорганических материалов и материалов на основе оксидов кремния, алюминия, титана и циркония, в том числе композитных материалов на их основе их ксерогелей с добавлением порошковой целлюлозы, гибридные органо-неорганические системы на основе оксидов элементов, хитозана и целлюлозы (Глава 5). Для всех этих систем авторы показали, что рН-зависимость константы СТВ нитроксильных радикалов внутри пористых сред отличается от рН-зависимости нитроксильных радикалов в буферных растворах и имеет характерное плато, анализ которого позволяет сделать выводы о структуре поверхности нанопор, ее гидратируемости и электроповерхностных свойствах. Для большинства исследованных объектов наблюдается хорошая корреляция с удерживанием внутри пор. Получен большой ряд интересных результатов, которые, несомненно, могут быть полезны в случае применения таких сред в качестве катализаторов и адсорбирующих агентов.

В главе 6 разработанные подходы применены для исследования кислотно-основных равновесий в сшитых полиэлектролитах и в порах ионообменных смол. В этой главе проведено сравнение результатов, полученных методом ЭПР с рН-чувствительными зондами и потенциометрическим методом. Получен ряд интересных результатов и суммированы закономерности. Обнаружено, что кривые потенциометрического титрования практически всех исследованных катионообменников аналогичны кривым титрования мономеров и для их описания не требуется модифицированное уравнение Гендерсона-Хассельбаха, справедливое для цепей несшитого полимера. На основании этого сделан вывод о близости кислотно-основных свойств сшитых ионообменников и мономерных кислот. Отмечается существенные отличия в результатах, полученных с помощью рН зондов и традиционно используемым методом потенциометрического титрования.

В седьмой заключительной главе обсуждается взаимосвязь электроповерхностных, сорбционных, комплексообразующих и каталитических

свойств объектов исследования. На основании совокупности данных, полученных методом ЭПР, предложен механизм взаимодействия Cu (II) с ксерогелями. Измерены значения рН внутри зерна медь содержащего ионита (рН_{loc}) в ходе сорбции и гидролиза и обсуждается их влияние на состояние ионов Cu (II). В значительной степени именно эта глава демонстрирует практическую значимость результатов, полученных автором о поверхностных свойствах пористых материалов. Особенно интересной представляется **параграф 7.3** этой главы «Интерпретация ранее опубликованных данных адсорбционных и каталитических процессов с участием мезопористых молекулярных сит (ММС) с точки зрения изменения их электроповерхностных свойств по данным спиновых рН зондов». В этом параграфе обсуждаются литературные данные о каталитической активности некоторых материалов и приводится новая интерпретация результатов, с учетом результатов, полученных автором.

По работе возникли следующие **вопросы и замечания**:

1) Страница 24

«При выполнении расчета по модели при увеличенном количестве молекул воды, то монослой ориентированных в его плоскости молекул сохранится, но появится область вторичного упорядочения, простирающаяся на 10-15 Å от твердой поверхности и при 150 К имеющая структуру, подобную структуре льда.»

Не могли бы Вы пояснить, в чем проблема невоспроизводимости расчетов?

2) Стр. 71.

В некоторых случаях, как, например, в АНКБ-2, локальные концентрации комплексов меди возрастают очень быстро и постепенно все изолированные комплексы входят в состав ассоциатов ([172], разд. 6.7).

В каких случаях и в зависимости от чего возрастают? Какова причина физическая причина образования ассоциатов?

3) На странице 97 приводятся слова: «проводилось методом многих навесок.»

Пожалуйста, поясните, что такое «метод многих навесок».

На странице 112 приведена формула 2.12.

Пожалуйста, поясните, в чем измеряется S - площадь под кривой поглощения?

4) Страница 122. Как проводилось вымывание? Исследовали ли в какой степени скорость вымывания зависит от процедуры?

5) На странице 170 написано:

«В кислых средах происходит разрушение поверхности ММС, допированных гетероатомами Al и вымывание этих атомов [7], поэтому проводить исследования алюминий замещенных ММС при значении $pH_{ext} < 3$ было нецелесообразно. При допировании образцов гетероатомами В такого ограничения не возникало, и исследования проводились во всём диапазоне чувствительности HP R1.»

Не могли бы Вы объяснить, с чем связана такая разница для Al и В?

6) На рисунке 4.10 для B23 C16 MCM41 а также B92C16MCM41 наклон экспериментальных точек не соответствует проведенной линейной зависимости, в то время как для других соединений теоретические и экспериментальные зависимости хорошо согласуются. С чем это связано?

7) Страница 207

Исследуются зависимости рН в мембранах оксида алюминия.

Какие структуры предполагаются плоские мембраны, какого размера? Где локализуются спиновые зонды? Как это доказано? Что такое диаметр мембраны?

8) Страница 266. Рисунок 6.3 В чем причина такого сильного различия между экспериментальным и расчетным спектром? Может быть, была допущена ошибка в подписи к рисунку?

9) В работе при интерпретации спектров ЭПР предполагается два вклада - спиновые зонды с быстрой подвижностью и коротким временем корреляции, и

спиновые зонды с низкой подвижностью. Однако, в реальности есть разброс по времени корреляции вращения в зависимости от того в каком месте поверхности нанопор находится спиновый зонд, как он диффундирует из области быстрого вращения в область поверхности в слое Штерна. В работе использовалось множество различных материалов. Всегда ли удавалось хорошо описать экспериментальные данные или же были случаи, когда нужно было вводить распределение времен корреляции вращения?

Поскольку диссертация очень объёмная, автору не удалось избежать опечаток, несогласованных окончаний слов или падежей. В качестве примера ниже приведены некоторые примеры:

В тексте диссертации во многих местах встречается «плата» вместо «плато».

Рисунок 1.3 Нужно было бы показать все величины и подписи к ним.

Страница 34. *Нет минуса у ОН*

«потенциалы потенциалопределяющих ионов (Н⁺ и ОН) и ионов фонового электролита,»

Стр. 44 «Традиционные методики определения кислотно-основных характеристик ионитов основаны на фиксации изменений в растворе, контактирующем с ионитом.» *Нужно бы было пояснить каких изменений.*

Стр. 48

«Хорошо известно, что метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) применяется для исследования разнообразных системы, содержащих парамагнитные центры»

«Парамагнитные центры широко распространены в природе, подавляющее число систем не содержит собственных центров.»

Что имеется в виду в этом предложении?

Уравнение 1.13 Некорректно. Вместо В должно быть R.

Стр. 63. Несогласованное предложение, некоторые слова повторяются дважды.

Было найдено, что что отрицательно заряженная среда в наночастицах Au сдвигает ***pKa*** нитроксильного зонда амидина амидина на приблизительно 1,1 единиц ***pH***. На сдвиг ***pKa*** влияет положение спиновой метки по отношению к полярной поверхности раздела между раствором и наночастицей.

Автором используется терминология «ЭПР визуализация (EPRI)» вместо – «ЭПР томография», а также «протонно-электронный двойной резонанс (PEDRI)» - это также томография.

Стр.70. Несколько раз встречаются новые слова, изобретённые автором такие как «синглетизация».

Страница 121 Странное предложение. «Эксперимент был проведен в лаборатории.»

Страница 140

Формула Значение ρ_d может быть выведено из выражения (3.6):

Должно быть по-видимому имелось в виду выражение (3.5)

Страница 157. Предполагается, что длина каналов сопоставима с размерами (диаметром) частиц. Неясно, что имеется в виду под «сопоставимостью», если различия составляют три порядка.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы Ковалевой Е.Г. были представлены целом ряде международных и российских конференциях, симпозиумах, конгрессах и совещаниях в качестве пленарных, приглашенных и устных докладов. Опубликовано более 100 тезисов докладов и материалов российских и международных конференций, симпозиумов, конгрессов и совещаний.

Основное содержание работы отражено в 28 научных статей в журналах и трудах международных конференций, рекомендованных ВАК и аттестационным советом УрФУ, ВАК РФ и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, 1 глава в коллективной монографии издательства и In Tech. Publishing (Хорватия).

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень. Результаты могут быть использованы в ФГБУН Международном томографическом центре СО РАН, ФГБУН Институт химической физики им. Семенова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФИЦ Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Новосибирском институте органической химии СО РАН, а также в учебных курсах

Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Несмотря на приведенные выше вопросы и замечания в целом диссертации Е.Г.Ковалевой производит очень хорошее впечатление очень основательного и глубокого исследования. Е.Г.Ковалевой проведена огромная экспериментальная и теоретическая работа по разработке метода исследования поверхностей в наноструктурированных средах, получено множество новых оригинальных и интересных результатов. Это большой труд с оригинальным подходом и интересными экспериментальными и некоторыми теоретическими исследованиями. Разработанные в диссертации подходы, несомненно, будут востребованы для использования поверхности пористых сред в различных сферах науки и технологии.

Считаю, что диссертационная работа Ковалевой Е.Г. «Метод спиновых зондов и меток для исследования гидратированной поверхности пористых и нано размерных материалов» по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, несомненно, удовлетворяет всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», то есть представляет собой работу в которой получены экспериментальные и теоретические результаты, совокупность которых можно квалифицировать как крупное научное достижение в области разработки новых методов применения электронного парамагнитного резонанса и рН –чувствительных спиновых зондов для изучения поверхности в пористых и наноструктурированных средах, а её автор Ковалева Елена Германовна заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук,
заведующая отделом физической органической химии
доктор физико-математических наук, профессор

6 декабря 2023 г.

Багрянская Елена Григорьевна

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

Тел. (383) 330-88-50

E-mail: egbagryanskaya@nioch.nsc.ru

Я согласна на обработку моих персональных данных.

Подпись руки Багрянской Е.Г.

УДОСТОВЕРЯЮ

Ученый секретарь НИОХ СО РАН

к.х.н. Бредихин Роман Андреевич

