

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Ковалевой Елены Германовны на тему «Метод спиновых зондов и меток для исследования гидратированной поверхности пористых и наноразмерных материалов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность избранной темы

Актуальность темы диссертационной работы Ковалевой Е.Г. не вызывает сомнений. В настоящее время в связи с бурным развитием наук о материалах, в том числе получением новых материалов с уникальными свойствами, востребованных от электроники до медицины, от катализа до производства бытовых изделий, остро стоит проблема мониторинга их свойств, в том числе на молекулярном уровне. В связи с этим поиск новых методов или новых возможностей старых подходов для установления свойств материалов, их поверхности, представляется очень важным. В диссертации хорошо разработан подход, основанный на использовании спиновых зондов и меток для тестирования пор и поверхности материалов различной природы, используемых в различных областях науки и техники. Несмотря на то, что использование парамагнитных частиц для тестирования различных сред применяется уже несколько десятилетий, для многих материаловедов метод, развиваемый в диссертационной работе Е.Г. Ковалевой, может послужить уникальной возможностью для исследования создаваемых ими материалов.

Обоснованность выбора методов исследования

В диссертационной работе, несомненно, основным методом является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса в рамках методик спинового зонда и спиновой метки. Диссертант не просто использует этот подход, но и вносит несомненный вклад в его развитие, прежде всего связанный с его применением к исследованию строения поверхности и процессов адсорбции и десорбции. Результаты, полученные в диссертационной работе, показывают обоснованность выбранного метода исследования. Кроме того, в работе использован и довольно широкий круг синтетических методов, в том числе методов модификации поверхности, пришивания спиновых меток, что, несомненно, отражает высокую квалификацию Е.Г. Ковалевой и разнообразие ее компетенций. Такое сочетание подходов является отражением современных требований к научным исследованиям.

Достоверность полученных данных

Достоверность полученных результатов подтверждается сочетанием качественных экспериментальных подходов с использованием современного оборудования и методов компьютерного моделирования получаемых экспериментальных данных.

Научная новизна результатов

На мой взгляд, основные новые результаты диссертационной работы достойно представлены в тексте диссертации и автореферате, среди них следует особо отметить:

- разработку универсального подхода к определению локальной кислотности и электрического потенциала внутри пор и рядом с гидратированной поверхностью твердофазных пористых и наноразмерных материалов, а также влияния на эти параметры природы и структуры материала;
- для многих практически важных материалов определены значения pH внутри пор, и показано существенное его отличие от pH внешнего омывающего раствора pH_{ext} ;
- определены pKa функциональных групп исследованных материалов и проведен анализ закономерностей их адсорбционного поведения в растворах;
- установлена взаимосвязи между величиной электрического потенциала вблизи гидратированной поверхности материала, локальными значениями кислотности среды и его сорбционными, комплексообразующими и каталитическими свойствами.

Обоснованность физических моделей и математического аппарата

Используемые в диссертации физические модели, в частности модели расчета электростатических потенциалов, хорошо апробированы. Для описания изменения электрического потенциала поверхности вдоль поперечного наноканала мезопористых материалов было применено уравнение Пуассона-Больцмана для бесконечно-протяженных цилиндров, численное решение которого было проведено с использованием аппарата Matlab ODE. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов были промоделированы с применением компьютерного программного обеспечения, разработанного Фридом и его коллегами, широко используемыми в мировом сообществе для этих целей.

Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключений автора сомнений не вызывают, поскольку проведено системное многоэтапное исследование широкого круга систем, обладающих высокоразвитой поверхностью и (или) системой пор с использованием разработанного диссертантом подхода на основе спектроскопии ЭПР в рамках методик спинового зонда и спиновой метки. Полученные результаты и сделанные выводы не противоречат результатам других исследований.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта очевидна и заключается в следующем:

- разработан универсальный метод определения pH_{loc} и электрического потенциала внутри пор/ каналов/ вблизи гидратированной поверхности твердофазных пористых и наноразмерных материалов; измерены значения электрического потенциала на внешней поверхности слоя Штерна и pH_{loc} для большого числа полимерных органических и неорганических оксидных наноразмерных материалов;
- сформулирован ряд обобщений о поведении растворов в нанопорах материалов;
- показана возможность оптимизации условий ряда промышленно важных процессов адсорбции и катализа.

Результаты работы могут быть использованы как в дальнейших фундаментальных экспериментальных и теоретических исследованиях в области спектроскопии ЭПР, адсорбции и катализа, так и иметь практическое применение при разработке промышленных адсорбентов и катализаторов. Материалы диссертации также могут быть рекомендованы для использования в учебном процессе как часть спецкурсов по физической химии.

Наличие внутреннего единства в работе

Диссертационная работа Ковалевой Е.Г. имеет логичную внутреннюю структуру. Материал представлен в семи главах, содержит введение, заключение, выводы и список литературы. Общий объем диссертации составляет 390 страниц компьютерного текста. Работа включает 101 рисунок и 23 таблицы. Библиография содержит 423 литературных источника. Во введении традиционно отражены актуальность, теоретическая и практическая значимость работы, обоснован выбор метода и объектов исследования, а также сформулированы цель и задачи исследования. Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором обсуждаются современные представления о негидратированных и гидратированных поверхностях твердофазных материалов, методики исследования поверхности, систематизированы данные о применениях молекулярных зондов и меток для проведения локальных измерений pH и других, прежде всего электростатических, параметров твердофазных оксидных и ионитных материалов. Глава 2 посвящена описанию объектов и методов исследования. Следует отметить обширный круг систем, которые были исследованы разработанным диссертантом методом – это и пористые неорганические материалы, в том числе допированные разными добавками, и частицы оксидов, и сшитые полимеры - иониты. Описан основной метод исследования - спектроскопия ЭПР pH -чувствительных нитроксильных радикалов и

парамагнитных ионов металлов как зондов и меток. В главе 3 обсуждается определение электроповерхностных и кислотно-основных свойств нанопористых материалов на основе мезопористых молекулярных сит (ММС) с использованием этого метода. На данном примере показано, как предлагаемый подход позволяет определить локальный рН в объеме каналов ММС (pH_{loc}), отличный от рН внешнего раствора (pH_{ext}), в зависимости от размера каналов, предложена процедура измерения pK_a функциональных групп поверхности каналов немодифицированных ММС из кривых ЭПР титрования НР. Разработан метод определения потенциала Штерна, электрического потенциала во внутреннем объеме канала ММС и толщины слоя Штерна; проведено сравнение с данными литературных источников. Обсуждается применимость теории классического двойного слоя Пуассона-Больцмана к наноканалам разного диаметра. В главе 4 приведены результаты исследования ММС, модифицированных гетероатомами Al и B, определено их влияние на кислотные и электростатические свойства поверхности. В главе 5 описаны исследования кислотно-основных свойств, заряда и потенциала гидратированной поверхности целого ряда систем, от неорганических оксидов, в том числе модифицированных атомами переходных элементов, природными полимерами и др. и показана универсальность применения метода рН-чувствительного спинового зонда. Глава 6 посвящена исследованию кислотно-основных равновесий в ионообменных смолах с помощью ЭПР рН-чувствительных нитроксильных радикалов в процессах гидролиза и сорбции меди на различных типах сорбентов. Отмечены существенные отличия в результатах, полученных с помощью рН зондов и традиционно используемым методом потенциометрического титрования. В главе 7 обсуждается влияние характеристик поверхности на протекание сорбционных, комплексообразующих и каталитических процессов с участием пористых неорганических и полимерных материалов, а также интерпретация ранее опубликованных экспериментальных данных. Каждая из глав сопровождается промежуточными выводами, которые затем суммируются в заключении и основных результатах и выводах. Все главы логично связаны между собой общностью выбора объектов и применяемого метода, что определяет внутреннее единство диссертации.

Результаты проведенных исследований сформулированы в виде восьми выводов, которые экспериментально обоснованы и соответствуют поставленной цели работы.

Автореферат. Основное содержание диссертационной работы и ее выводы полностью отражены в автореферате.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы Ковалевой Е.Г. были представлены научной общественности на многочисленных международных и российских конференциях. Диссертантом опубликовано 27 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и аттестационным советом УрФУ, в международных базах данных, одна глава в коллективной монографии, входящей в список WoS, несколько публикаций в материалах престижных конференций.

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.

Оформление диссертации и автореферата

Автореферат диссертации хорошо оформлен, написан хорошим литературным языком с грамотным употреблением профессиональных терминов. Текст диссертации также в целом написан весьма профессионально, однако встречаются отдельные грамматические ошибки и неточности.

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

1. В работе очень не хватает рисунков с экспериментальными спектрами и примерами их моделирования. Понятно, что объем диссертации и так достаточно велик, но при описании разработанного метода мне это представляется важным. При обращении к оригинальным статьям диссертанта видно, насколько разнообразны получаемые спектры и как важно выбрать модель, упрощающую систему без потери информации. В частности, хотелось бы увидеть более подробную мотивацию выбора модели для систем с дважды протонируемым радикалом.

2. В развитие предыдущего замечания, в диссертации редко приводятся значения магнитно-резонансных параметров нитроксильных радикалов, параметров вращательной диффузии, выбираемых для моделирования спектров или получаемых в результате моделирования. В то же время в системе зачастую присутствует несколько видов частиц, отличающихся не только по химическому составу (степень протонирования), но и по подвижности, а, возможно, и по полярности окружения, что в свою очередь приводит к изменению указанных выше параметров. Ситуация осложняется еще и тем, что изменения разных параметров, например, константы СТВ и времени вращательной корреляции могут приводить к одинаковым изменениям в спектре. Безусловно, профессиональный уровень диссертанта позволяет это рассматривать и учитывать, однако в тексте этого не хватает.
3. 7 глава диссертации посвящена исследованию каталитических свойств комплексов Cu (II). Однако в литературном обзоре вопросы катализа процессов окисления комплексами меди практически не рассматриваются, хотя подобные качественные эффекты, например, наличие экстремума на кривой зависимости скорости реакции от количества ионов меди в катализаторе хорошо известны. На мой взгляд, диссертация представляет собой полноценное исследование и без этих данных, однако, безусловно, это вопрос дискуссионный.
4. Есть недостатки оформления диссертационной работы, в т.ч. опечатки, повторы, несогласования падежей, пропущенные слова и др., например, «чрезвычайно плодотворным становится методика» (стр. 66). Есть спорные утверждения, например: «Поверхность в микроскопическом смысле слова можно представить себе как резкий переход от объема кристалла к идеальному вакууму» (стр.19), «из всех групп наибольшую химическую активность проявляют силанольные, в том числе потому, что их существенно больше, чем силандиольных» (стр.20). В таблице 2.9 на разных страницах отличается содержание столбцов, для радикала R1, имеющего три различные формы, приведены только два набора магнитно-резонансных параметров. Перепутаны ссылки в тексте на номера спектров на рис.5.21 и т.д. Эти недостатки усложняют восприятие работы. Автореферат, напротив, оформлен хорошо.

Замечания, безусловно, не имеют принципиальный характер, во многом являются либо вопросами, либо предложениями и не снижают ценность проведенного диссертантом исследования.

Общее заключение

Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия и полностью удовлетворяет требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии научная задача: разработан универсальный подход к определению локальной кислотности и электрического потенциала внутри пор и рядом с гидратированной поверхностью твердофазных пористых и наноразмерных материалов, установлено влияние на эти параметры природы и структуры материала, показана взаимосвязь между величиной электрического потенциала вблизи гидратированной поверхности материала, локальными значениями кислотности среды и его сорбционными, комплексообразующими и каталитическими свойствами.

Считаю, что автор диссертации, Ковалева Елена Германовна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Голубева Елена Николаевна

доктор химических наук (1.4.4. Физическая химия), доцент, профессор кафедры кафедры химической кинетики, Химический факультет

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет

119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.3

+7(916)6169099

legol@mail.ru

06.12.2023

Личную подпись Голубева Е.Н.
ЗАВЕРЯЮ: 
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ

 Капустина Т.А.