

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 темы диссертации определяется большим интересом к различным свойствам пористых и наноматериалов функционального назначения и методам их исследования. Такие материалы широко применяются в качестве гетерогенных катализаторов, могут служить носителями для каталитически-активных органических и биоорганических групп и ферментов, а также быть адсорбентами ионов, крупных и мелких молекул. Во многих случаях их применение связано с использованием водных растворов, при этом свойства поверхности твердофазных материалов определяются специфическими условиями, возникающими на пористой поверхности в водной среде.

На сегодняшний день не существует универсального метода измерения кислотно-основных и электрических характеристик гидратированных пористых и наноразмерных материалов. Исключение составляют электрофоретические методы измерения дзета-потенциала, хорошо работающие для коллоидных частиц, но не для внутренних каналов (пор) неорганических и органических носителей и гидратированной поверхности наноструктурированных материалов, так как ограничены проведением измерений в диффузной части двойного электрического слоя. В то же время, каталитическое превращение и процесс адсорбции происходят на внешней границе двойного электрического слоя (слоя Штерна), поэтому важно иметь подход к оценке электрического потенциала (потенциала Штерна) на этой границе. Оценка потенциала Штерна гидратированной поверхности пористых и наноразмерных материалов, а также других их электроповерхностных характеристик, таких как суммарный электрический заряд, локальная кислотность (pH) в объеме пор, истинные константы ионизации поверхностных функциональных групп, могут быть выполнены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием спиновых pH зондов и меток, в качестве которых могут быть использованы стабильные нитроксильные радикалы (НР), которые чувствительны к изменениям кислотности среды, а также парамагнитные ионы металлов, которые дают дополнительную информацию о свойствах поверхности при протекании сорбционных и каталитических процессов. Разработка и всесторонняя аттестация метода ЭПР для оценки физико-химических свойств поверхности пористых и наноразмерных материалов является актуальной задачей физической химии.

Обоснованность выбора методов исследования

Результаты, полученные в диссертационной работе, показывают обоснованность метода ЭПР спиновых зондов и меток как основного метода исследования. Диссертант не просто использует данный метод, открытый еще в 1980-х годах прошлого столетия, но творчески развивает его, применяя к исследованию свойств поверхности широкого круга функциональных материалов и рН-чувствительных процессов сорбции и катализа. Кроме данного метода Ковалева Е.Г., использует другие методы как для физико-химической аттестации используемых материалов (потенциометрия, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, измерение изотерм сорбции и десорбции азота и др.), так и для их синтеза и очистки (золь-гель метод синтеза неорганических оксидов, “пришивание” спиновых меток, сорбция ионов металлов в фазе исследуемых материалов из соответствующих растворов их солей и др.). Сочетание различных методов и подходов отражает комплексный характер диссертационной работы, удовлетворяющий современным требованиям к научным исследованиям.

Достоверность полученных данных

Достоверность полученных в работе данных не вызывает сомнений и подтверждается использованием современного научного оборудования для физико-химического анализа и изучения структуры и фазового состава объектов исследования, методов компьютерного моделирования и статистической обработки экспериментальных данных. Кроме того, выводы и результаты, полученные в работе, хорошо согласуются с современными представлениями о структуре веществ и поверхностях.

Научная новизна результатов

Основные положения научной новизны заключаются в следующем:

- Разработан универсальный подход к определению локальной кислотности и электрического потенциала вблизи гидратированной поверхности внутри пор и каналов твердофазных пористых и наноразмерных материалов;
- Установлены закономерности влияния природы материала, способа синтеза, состава, размеров частиц, пор и каналов на электроповерхностные свойства пористых и наноразмерных материалов; найдены значения показателя кислотности (рН) внутри пор для ряда материалов; оценено влияние диаметра пор и каналов на формирование двойного электрического слоя, значение потенциала Штерна и толщину слоя Штерна;
- Установлены значения констант кислотности функциональных групп на внутренней поверхности пор и каналов для ряда важных функциональных материалов и

проведен критический анализ ранее установленных закономерностей их адсорбционного поведения в растворах;

- На примерах показана непосредственная взаимосвязь 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. Для симулирования экспериментальных динамических спектров ЭПР нитроксильных радикалов теоретическими было использовано компьютерное программное обеспечение, разработанное Фридом и его коллегами и широко используемое в мировом сообществе для этих целей.

Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключений автора сомнений не вызывают. Диссертант провела системное полномасштабное исследование широкого круга функциональных материалов и систем, обладающих высокоразвитой поверхностью или пористостью, с использованием разработанного подхода на основе спектроскопии ЭПР в рамках методик спинового зонда и спиновой метки. Полученные результаты и сделанные выводы находятся в согласии с результатами других исследований.

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

Разработан универсальный метод определения показателя кислотности (рН) и электрического потенциала вблизи гидратированной поверхности внутри пор и каналов твердофазных пористых и наноразмерных материалов на основе ЭПР спектроскопии рН-чувствительных стабильных нитроксильных радикалов.

Определены значения электрического потенциала на внешней поверхности слоя Штерна и локальные значения рН для большого числа полимерных органических и неорганических оксидных наноразмерных материалов, включая мембраны, нанопорошки и композиты на их основе.

На основании полученных данных сформулированы общие представления о поведении растворов в нанопорах органических и неорганических пористых материалов и

композитов на их основе, которые дали возможность объяснить особенности их сорбционных и каталитических свойств.

Установленные с помощью разработанного метода закономерности имеют непосредственное практическое значение для оптимизации условий проведения многих рН-зависимых сорбционных, каталитических процессов и процессов комплексообразования посредством выбора твердофазного материала в качестве катализатора или адсорбента. Материалы диссертации также могут быть рекомендованы для использования в учебном процессе как часть спецкурсов по физической, коллоидной химии, химии поверхности. Разработанный Ковалевой Е.Г. метод определения кислотно-основных и электроповерхностных характеристик твердофазных пористых и наноструктурированных материалов может быть приведен также в учебниках по материаловедению как один из инструментов физико-химической их аттестации.

Наличие внутреннего единства в работе

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.

Введение раскрывает актуальность теоретическую и практическую значимости работы, обосновывает выбор метода и объектов исследования, в нем сформулированы цель и задачи исследования. **В главе 1** представлен аналитический обзор литературных данных об особенностях и характерных свойствах негидратированных и гидратированных поверхностей твердофазных материалов, приведены традиционные методики исследования их поверхности, систематизированы данные о имевшихся к настоящему времени применениях молекулярные зондов и меток для проведения локальных измерений *pH* и исследования электростатических и других характеристик твердофазных оксидных и ионитных материалов. **Глава 2** включает в себя экспериментальную часть, в которой основное внимание уделяется объектам исследований, оборудованию, материалам, методам и способам получения материалов, исследования их свойств, главным образом, с помощью ЭПР спектроскопии рН-чувствительных нитроксильных радикалов и парамагнитных ионов металлов как зондов и меток, экспериментам по адсорбции, комплексообразованию и катализу. **В главах 3-7** представлены результаты и обсуждения собственных исследований. **В главе 3** представлен метод определения электроповерхностных и кислотно-основных свойства нанопористых материалов на основе мезопористых молекулярных сит (ММС) с помощью рН-чувствительных нитроксильных радикалов как рН-зондов. В этой главе, в частности,

рассматриваются эффекты влияния диаметра каналов ММС SBA-15 и MCM-41 на вид спектров ЭПР НР, локализованных внутри каналов этих материалов, а также возможности использования рН-чувствительных НР в ММС для измерения их электроповерхностных характеристик, таких как pH внутри каналов ММС, pK_a их функциональных групп и электрического потенциала вблизи их поверхности, используя ЭПР спектроскопию. Обсуждается применимость теории классического двойного слоя Пуассона-Больцмана к наноканалам разного диаметра. В главе 4 приведены результаты исследования ММС, модифицированных гетероатомами Al и В, которые вводились в силикатный каркас материалов на стадии синтеза, а также изучено влияние различного количества вышеупомянутых введенных атомов (Al для S_{16} MCM-41 и SBA-15) и (В для S_{16} MCM-41), на pH^{loc} в образцах с разным размером пор. В главе 5 приведены исследования кислотно-основных свойств, заряда и потенциала гидратированной поверхности немодифицированных Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , пористых оксидных материалов, модифицированных парамагнитными катионами Cu^{2+} , исходных и модифицированных ААО мембран, органо-неорганических систем на основе оксидов элементов с порошковой целлюлозой, хитозаном и Co^{2+} и наноструктурированных оксидов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , с использованием ЭПР рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) как спиновых зондов и меток. В главе 6 приведено исследование кислотно-основных равновесий в ионообменных смолах с помощью ЭПР рН-чувствительных НР в процессах гидролиза и сорбции меди на различных типах сорбентов, таких как слабые катиониты и аниониты, амфолиты, функционализированные и нефункционализированные полимерные пленки) и критическому анализу закономерностей, установленных при изучении ионообменных равновесий в ионитах потенциометрическим методом. В главе 7 даны результаты исследований влияния характеристик поверхности на протекание сорбционных, комплексообразующих и каталитических процессов с участием исследуемых пористых неорганических и полимерных материалов, а также рассмотрены примеры применения этих результатов к интерпретации и объяснению экспериментальных данных, ранее опубликованных другими исследователями.

Каждая из глав сопровождается выводами, которые затем логически объединены в заключение 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 научному сообществу 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, грамотно употреблены профессиональных терминов. Текст диссертации также в целом написан весьма профессионально, хотя встречаются отдельные грамматические ошибки и неточности, которые обусловлены большим объемом диссертации.

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

1. Известно, что нитроксильные радикалы в водных растворах находятся в тройном равновесии гидроксилламин-нитроксильный радикал-оксоаммониевый катион. Для некоторых нитроксильных радикалов данные константы хорошо известны. Используются ли данные по тройному равновесию при вычислении локальных pH?
2. Насколько точные значения пористости определенные по методу БЭТ, особенно для низкой пористости?
3. При анализе кривых титрования быстродвижущихся молекул нитроксильных радикалов для SBA-15 было выявлено смещение сдвига кривых ЭПР вправо, не коррелирующее с возможным возникновением электростатических эффектов. Соискатель выдвигает две возможных гипотезы появления данного сдвига: первая связана с разрушением структуры воды в каналах мезопористых молекулярных сит по аналогии с ранее полученными экспериментальными данные, другая - со структурными искажениями молекул воды. Возможно ли пояснить, какие структурные искажения молекул воды могут

существовать внутри каналов ММС, каковы причины их возникновения и механизм их влияние на активность ионов водорода?

4. С чем связано уширение изотропного сигнала на спектре ЭПР нитроксильного радикала R1 в гибридных системах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – хитозан по сравнению с триплетом узких линий спектра данного радикала в растворе?
5. Поясните выбор только изотропного сигнала для анализа системы SiO₂-хитозан и отсутствие учета анизотропного сигнала?
6. Может ли универсальная методика для определения рКа функциональных групп в модифицированных и немодифицированных ММС адаптирована для количественной оценки числа возникающих при модификации ММС силанольных групп?
7. Каким образом моделирование сигналов ЭПР образцов диоксидов титана, кремния, циркония с катионами меди и ряда смежных объектов позволило определить процентное соотношение структур Cu (II): моноядерных комплексов, ионов Cu(II) и соединения Cu(II), не дающих ЭПР сигнал? Какие условия съемки ЭПР спектров были реализованы в случае нахождения в образцах соединений Cu(II), не дающих ЭПР сигнал? С чем связано данное отсутствие сигналов некоторых соединений Cu(II)?

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, комплексобразующими и каталитическими свойствами. Совокупность полученных экспериментальных и теоретических результатов можно квалифицировать как значительное научное достижение, которое вносит весомый вклад как в разработку нового метода физико-химической аттестации поверхности в пористых и наноструктурированных материалах, основанного на электронном парамагнитном резонансе рН –чувствительных спиновых зондов и меток, так и в теорию растворов в

замкнутых пространствах твердого тела и в химию поверхности гидратированных функциональных материалов.

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

Официальный оппонент:

Скорб Екатерина Владимировна

доктор химических наук (1.4.4. Физическая химия),

Заведующий лабораторией интеллектуальных технологий в инфохимии,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» 197101, г. Санкт-Петербург,

Кронверкский проспект, д.49, лит. А.

Тел.: +7-999-210-39-77

Эл. почта: skorb@itmo.ru

07.12.2023

Handwritten initials and date:
A-5
07/12

Подпись
удостоверяю
Менеджер ОПС

