

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

на тему: «Исследование пространственной неоднородности химического состава неорганических веществ и материалов стехиографическим методом дифференцирующего растворения»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

### Актуальность работы.

Работа Почтарь А.А. посвящена развитию химического стехиографического метода дифференцирующего растворения, который позволяет исследовать пространственную неоднородность химического состава неорганических веществ и материалов. Метод достаточно новый. Сама идея метода химического стехиографического дифференцирующего растворения, программное обеспечение и аппаратура для проведения исследований созданы и успешно развиваются в научной школе профессора Малахова В.В. в Институте катализа СО РАН им. Г.К. Борескова.

В отличие от известных методов, позволяющих оценивать фазовую структуру катализаторов, сорбентов и других твердых материалов, метод химического стехиографического дифференцирующего растворения позволяет определять примеси и оценивать фазовую структуру соединений, которые находятся в объекте анализа в незначительных количествах, что очень важно, потому что часто свойства полупроводников, катализаторов, электролитических осадков зависят не только от валового содержания компонентов, но и от тех незначительных примесей, которые попадают в объекты случайно или вводятся специально. В настоящее время известны лишь единичные результаты применения метода химического стехиографического дифференцирующего растворения для определения неоднородности состава.

02.12.15  
2171.1

Необходимо развивать теоретические основы метода, проводить систематические исследования по химической и фазовой неоднородности катализаторов, стеклотканей, оптических кристаллов, серийно выпускаемых нашей промышленностью. Такие исследования имеют большую научную ценность и потому актуальны.

### **Степень обоснованности научных положений.**

**В литературном обзоре** диссертации приведены данные о проявлениях неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов, рассмотрены основные принципы стехиографии, на основе которых можно решать задачи, относящиеся к определению проявлений неоднородности химического состава твердых веществ. В заключении к литературному обзору определены задачи диссертационной работы и сформулирован общий подход к исследованию проявлений пространственной неоднородности химического состава твердых многоэлементных многофазовых неорганических веществ и материалов методом дифференцирующего растворения.

**В диссертации подробно** описаны объекты исследования и методика проведения эксперимента. Приведено описание прибора - стехиографа, где в качестве детектора-анализатора автор использует АЭС-ИСП фирмы «Вакс» (Голландия). В работе использованы перистальтические насосы, подающие компоненты растворителя по капиллярам в смеситель с различной скоростью. Имеется электронное устройство, регулирующее скорость потоков по заданной программе и обеспечивающее объединенный поток растворителя из смесителя в реактор с объемной постоянной скоростью (~2 мл/мин) и непрерывно возрастающей концентрацией растворителя. В реакторе происходит растворение навески, и образующийся раствор направляется в детектор-анализатор. Использование современного метода (АЭС-ИСП) в анализе и создание установки для проведения исследований следует расценивать как положительный результат научных исследований.

В диссертации приводятся основные результаты моделирования динамических процессов дифференцирующего растворения смесей фаз. Для моделирования процессов дифференцирующего растворения диссертантом разработаны модели смесей твердых фаз постоянного и/или переменного состава и модели процессов растворения смесей фаз в динамическом режиме с использованием компьютерной программы. В основе программы лежит простейшая классическая модель растворения сферической частицы.

Разработан алгоритм перехода сферической частицы из твердого состояния в раствор, обусловленный определенной последовательностью изменения кинетических параметров, действующих на частицу. Введен параметр, определяющий вид функции изменения концентрации растворителя во времени в динамическом режиме дифференцирующего растворения, от которого зависит как изменяется концентрация растворителя в растворе.

Диссертантом Почтарь А.А. разработаны математические модели растворения твердых фаз и их смесей различного элементного состава, в том числе с учетом проявлений неоднородности на микро- и нано-уровне их пространственной структуры. Использование этих моделей при математическом моделировании процессов дифференцирующего растворения позволило диссертанту обосновать и развить способы и порядок стехиографических расчетов как способа обнаружения, идентификации и количественного определения индивидуальных фаз в составе многоэлементных многофазовых веществ и материалов.

Проведено математическое моделирование динамических процессов растворения смесей фаз. Установлены зависимости селективности и эффективности разделения смесей от вида функций возрастания концентрации растворителя в ходе процессов растворения. Полученные зависимости отличаются выраженной нелинейностью.

Разработан очень интересный 2-х ступенчатый способ стехиографических расчетов при решении задачи разделения смесей фаз, включенных в

закапсулированной форме в объем матричной фазы. На первой стадии расчетов проводят определение стехиометрического состава капсулированной фазы, а на второй - разделение этой фазы с матрицей. Рассмотрены условия дифференцирующего растворения и порядок стехиографических расчетов при анализе реальных многоэлементных многофазовых объектов, позволяющие получать количественные данные о фазовом, поверхностном составе этих объектов, а также о выявленных проявлениях пространственной неоднородности их состава.

Проведенные диссертантом теоретические исследования позволяют проводить анализ объектов, имеющих сложный элементный состав и фазовую неоднородность структуры. В результате таких исследований диссертантом Почтарь А.А. получены новые научные результаты:

- на основе классической модели сокращающейся сферы разработаны модели растворения смесей твердых фаз, различающихся по элементному составу, радиусу сфер и константам скорости их растворения в условиях динамического режима, то есть при возрастании в процессе растворения концентрации растворителя;
- выявлены особенности обнаружения, идентификации и количественного определения проявлений неоднородности химического состава твердых гетерогенных объектов, а также поверхностных слоев твердых фаз и фаз, находящихся в открытых и закрытых порах пористых матриц;
- в результате математического моделирования процессов дифференцирующего растворения впервые получены сведения о зависимости селективности и эффективности разделения смесей твердых фаз от их дисперсности и от вида функций возрастания в ходе процессов растворения концентрации растворителя. Зависимости отличаются выраженной нелинейностью;

- впервые был разработан двухступенчатый способ стехиографических расчетов для определения формул фаз, включенных в объем матриц.

### **Новые научные результаты, имеющие практическое значение.**

В диссертации описаны экспериментальные данные, полученные при анализе различных по составу и структуре реальных многоэлементных многофазовых твердых неорганических веществ и материалов методом дифференцирующего растворения. В работе исследованы ряды катализаторов с различным содержанием ванадия, нанесенным на  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , приготовленных методами пропитки и распылительной сушки. Обнаружена прочносвязанная с носителем  $\text{TiO}_2$  форма ванадия, предположительно состава  $\text{V}_1\text{Ti}$ .

Метод дифференцирующего растворения был применен диссертантом для определения фазового состава оксидных Fe-Co-катализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaCO}_3$ , приготовленных методом полимеризованных комплексных предшественников. При определении степени окисления железа в обнаруженных методом дифференцирующего растворения фазах использовали метод отбора проб из потока раствора, выходящего из реактора стехиографа.

Диссертантом установлено, что в нанодисперсных оксидных катализаторах ( $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{MgO}$  и  $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$ ), которые представляют собой сложную смесь аморфных нанодисперсных оксидных фаз, входят как элементы активного компонента (Fe, Co), так и элементы, входящие в состав носителя в виде твердых растворов. Только образцы катализатора состава  $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$  содержат чистую от носителя фазу.

Установлен фазовый состав алюмосиликатных и цирконий силикатных стеклотканей, которые широко используют в качестве электро- и термоизоляторов, армирующих компонентов композитов, а также гетерогенных катализаторов. На различных этапах модифицирования

поверхности таких катализаторов методом дифференцирующего растворения установлено присутствие различных фазовых структур. Так в исходных промышленных алюмосиликатных образцах стеклотканей количественно определено распределение образующих их элементов между различными формами: поверхностными ионообменными (Na), гидратированными (Al, Si) и каркасными (Al, Si). Подобные результаты получены и для исходных промышленных цирконий силикатных катализаторов. В результате исследований диссертантом установлено, что цирконий отсутствует на поверхности образцов и неравномерно распределен в структуре стеклоткани. Для модифицированных платиной и кобальтом образцов цирконий силикатных катализаторов установлено, что элементы-модификаторы расположены как на внешней поверхности катализатора, так и в приповерхностных слоях объема катализатора.

Среди использованных диссертантом методик анализа следует выделить двухступенчатый способ стехиографических расчетов, разработанный диссертантом. Эта методика была использована для изучения состава катализаторов перовскитового ряда (купрата лантана  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ), что позволило определить фазу  $\text{La}_1\text{Cu}_1$  ( $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ), включенную в объем матричной фазы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Интересные результаты получены диссертантом при анализе кристаллов  $\text{Li}_2\text{Se-Li}_2\text{In}$ , относящихся к классу халькогенидов. Эти кристаллы востребованы в качестве материалов нелинейной оптики. Главное требование к таким кристаллам - это высокая химическая однородность и оптическое качество. Диссертантом установлена причина образования цветных участков в объемном кристалле  $\text{InLiSe}_2$ . Методом дифференцирующего растворения установлено, что оптическая неоднородность кристалла связана с отклонением его состава от стехиометрии. Избыток индия в кристалле ( $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) приводит к образованию твердого раствора замещения  $(\text{Li}_{3x-1}\text{In}_{1+x})\text{InSe}_2$  и к изменению цвета кристалла с желтого на красный. Для светлых участков

кристалла отношение Li:In близко к стехиометрическому 1:1, а темные участки характеризуются пониженным содержанием Li в составе фазы переменного состава  $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$  и повышенным содержанием примесных фаз.

Метод дифференцирующего растворения был использован диссертантом для характеристики графеноподобных малослойных наночастиц 2H-MoS<sub>2</sub> с целью изучения реакционной способности их поверхности в процессе синтеза и при хранении на воздухе. В этих частицах обнаружено присутствие примесей фаз молибдена и серы, предположительно, MoO<sub>3</sub> (не исключается и оксисульфид), содержание которых зависит от условий синтеза и хранения наночастиц MoS<sub>2</sub>.

Что замечательно, что результаты дифференцирующего растворения по определению состава наночастиц в таких объектах, согласуется с данными РФЭС, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотонной корреляционной спектроскопии, что указывает на правильность и достоверность полученных результатов.

Таким образом, в диссертационной работе Почтарь А.А. показана возможность эффективного применения метода дифференцирующего растворения для определения проявлений пространственной неоднородности химического состава реальных твердых кристаллических, аморфных веществ и материалов: кристаллов и нанодисперсных порошков с различными функциональными свойствами. Предложенные в работе новые подходы к стехиографическим расчетам, позволяют выявлять проявления пространственной неоднородности химического состава конструкционных и функциональных материалов, что является критически важным для приготовления объектов с заданными свойствами.

**Достоверность основных результатов.** Достоверность основных результатов диссертационной работы Почтарь А. А. сомнений не вызывает. В работе использованы современные приборы для проведения аналитических

исследований. Проведено сравнение полученных диссертантом результатов с данными других методов анализа. Полученные результаты теоретических исследований проверены на различных примерах использования разработанного метода для анализа химической и фазовой неоднородности промышленных материалов.

### **Недостатки (упущения) диссертации.**

1. Литературный обзор диссертации очень большой (1/3 всех страниц работы). Однако, было бы уместно обсудить модели реакций, которые лимитируются процессами на границе раздела фаз при растворении.

2. В качестве модели для описания процесса растворения выбрана модель сокращающейся сферы сферической частицы. Растворяющиеся частицы могут быть и плоскими. Тогда уравнение для степени растворения ( $\alpha$ ) даже в модели сокращающейся сферы тоже будет другим, отличным от уравнения (1, стр. 44).

3. В модели сокращающейся сферы кинетическую кривую растворения можно выразить общим уравнением  $\alpha = k \cdot t^n$ . Значения  $n$  в этом уравнении может принимать различные значения в зависимости от лимитирующей стадии процесса растворения. Выбор  $n=3$ , сделанный диссертантом, говорит о том, что лимитирующей стадией процесса растворения всегда является диффузия. Но кинетика процесса растворения может лимитироваться не только диффузией, но и кинетическими затруднениями. Как быть в этом случае?

4. В литературе известно, что параметр  $n$  легко определяется из опытных данных по зависимости времени полупревращения от массы навески:

$$n = 1 + \ln \frac{(t_{0,5})_1}{(t_{0,5})_2} \left( \ln \frac{m'_0}{m_0} \right)^{-1}$$

или по другой зависимости. Почему-то диссертант не воспользовался возможностью обосновать защищаемую модель.



4. На стр. 63 (рис. 19) приведена зависимость, характеризующая время появления максимума скорости растворения от радиуса сферической частицы. Эта зависимость в работе моделируется. Однако когда обсуждается растворение реальных объектов, то влияние размера частиц на процесс растворения в работе почему-то не обсуждается.

5. На стр. 109 диссертации говорится, что в системе  $\text{LiInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$  образуются твердые растворы переменного состава. На основании каких экспериментальных данных сделан такой вывод? Фазовая диаграмма  $\text{Li-In}$ , известная в литературе, содержит многочисленные химические соединения (ИМС). Наличие твердых растворов не предполагается. Имеются ли литературные данные о наличии твердых растворов в описанных Вами системах?

Заданные вопросы и сделанные замечания являются дискуссионными. Они не затрагивают основных выводов диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы диссертанта.

#### **Заключение.**

Работа относится к разделу химии 02.00.02 – Аналитическая химия и имеет большое прикладное значение. Положения и выводы, сформулированные в диссертации, в основном, экспериментально доказаны. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 7-и статьях в отечественных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 2 статьи в международных рецензируемых журналах и 8 тезисов докладов. Автореферат достаточно полно раскрывает содержание диссертации. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа оформлена аккуратно.

На основе изучения диссертации можно заключить, что диссертационная работа Почтарь Алены Анатольевны является большим по объему, рационально спланированным и завершенным научным исследованием,

научная новизна которого не вызывает сомнений. Опубликованные работы отражают содержание диссертации и автореферата. Результаты исследований обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях.

Диссертационная работа «Исследование пространственной неоднородности химического состава неорганических веществ и материалов стехиографическим методом дифференцирующего растворения» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, как научная квалификационная работа, а автор работы - Почтарь Алена Анатольевна заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Доктор химических наук, профессор кафедры физической

и аналитической химии Института природных ресурсов

Национального исследовательского Томского

политехнического университета Колпакова Нина Александровна

634050, г. Томск, Ленина, 30.

nak@tpu.ru

контактный телефон: 8 (3822)56 16 40

«ЗАВЕРЯЮ»

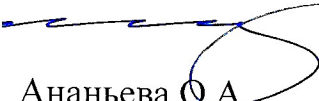
Ученый секретарь Национального

исследовательского Томского

политехнического университета

24.11.2015



  
Ананьева О.А.