

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Почтарь Алены Анатольевны на тему: «**Исследование пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов стехиометрическим методом дифференциального растворения**»,

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

Пространственная неоднородность твердых неорганических веществ, в том числе природных, по химическому составу и структуре практически является их неизменным атрибутом.

С первых страниц диссертации автор демонстрирует четкое понимание проблем, связанных с этим фактором и подчеркивает важность изучения всех аспектов неоднородности (пространственной и локальной), которые являются следствием неконтролируемых процессов в процессах приготовления (синтеза) материалов. В тоже время в диссертации справедливо отмечается, что исследования в этой области представляют «высокоразвитый и динамичный раздел науки и практики», в котором преобладают различные физические и структурные, а также спектроскопические методы.

Будучи полностью согласным со всем сказанным до этого, следующие фразы вызывают активное *неприятие* оппонента: «К сожалению, роль аналитической химии в этой области *малозаметна* и ограничивается, в основном, *валовым элементным анализом*. Мне кажется, что здесь произошло известное *смешение понятий*. Элементарное знакомство с историей развития химии показывает, что уже со времени Р. Бойля, с именем которого связывают введение термина *химический анализ*, ведущее место принадлежало *элементному анализу* – определению химического состава исследуемого материала, не учитывающая ни вида связи, ни структуры (*элементная аналитика*). Даже из этого видно, что структурный аспект аналитической химии носит в определенной степени подчиненный характер.

Другое дело, что выдвигаемая в диссертации задача определения наряду с валовым составом - стехиометрии элементного состава и количественного содержания фаз в гетерофазных объектах с учетом проявлений пространственной неоднородности их состава, является важной, но во многом самостоятельной задачей характеристики твердого вещества. Автор справедливо полагает, что такая задача может решаться химическим стехиографическим методом дифференцирующего растворения (ДР), который в течение ряда лет успешно разрабатывается в Институте катализа им. Г.К. Борескова, но для которого известны лишь отдельные результаты применения данного метода.



Декларируемая в диссертации и автореферате цель этой работы – *развитие теории и практики безэталонного стехиографического метода дифференцирующего растворения для определения пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов*, таким образом, представляется актуальной, злободневной и фундаментальной проблемой и каких-либо возражений не вызывает.

Диссертационная работа А.А. Почтарь состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, Работа изложена на 127 стр. и включает 52 рис., 18 табл., библиографию из 106 наименований.

Во введении диссертации приведены данные по обоснованию темы диссертационной работы, определена цель и задачи исследований, сформулирована научная новизна и практическая значимость исследований, формулируются положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит литературный обзор, обобщаются и систематизируются различные сведения по неоднородности химического состава твердых и неорганических веществ и материалов. Наряду с литературными данными приведены собственные экспериментальные исследования. Рассматриваются основные принципы стехиографии, основе которых решаются задачи, рассматривающие проявления неоднородности химического состава твердых веществ.

В обзоре обобщены сведения о различных формах проявления пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов. Отмечено, что практически всегда существуют пространственные области, в которых имеются различия по элементному составу и пространственной структуре как атомной (кристаллической и аморфной), так и нано, микро-, мезо- и макроструктуре.

Отмечено, что в реальных твердых веществах совсем не обязательно присутствие всех возможных форм неоднородности их состава и структуры. Задачи обнаружения и идентификации существующих форм неоднородности могут быть решены методом ДР, так как временной профиль кинетических кривых растворения элементов (и фаз) характеризует степень однородности макро-, микро- и наноструктуры этих веществ, а временной профиль стехиограмм – степень однородности элементного состава последовательно растворяющихся фаз.

Далее автор отмечает задачи, которые необходимо решить при исследовании возможностей метода ДР.

Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе достаточно полно описана экспериментальная часть. Описано приготовление различных растворов, в том числе растворов сравнения. Приведено описание основного прибора – стехиографа и его схема. В качестве детектора-анализатора применялся АЭС-ИСП спектрометр «Baird» (Нидерланды). Электронное устройство регулирует скорость потоков по специальной программе, обеспечивает 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 подается в детектор-анализатор.

Рассмотрена метрология ДР на различных этапах химического анализа, что явно заслуживает одобрения.

Глава 3. Теоретические аспекты динамических процессов растворения и разделения смесей, твердых пространственно неоднородных фаз.

Как справедливо полагает автор (с. 42), «экспериментальное исследование процессов растворения и разделения фаз в динамическом режиме дифференцирующего растворения существенно затруднено», поскольку крайне трудно или даже практически невозможно приготовить образцы фаз, для которых одна из характеристик закономерно изменялась, а другие оставались бы неизменными.

Математическое моделирование процессов, происходящих в многоэлементных многофазовых системах, позволяет относительно быстро и просто установить характер влияния на разделение фаз – функций изменения состава и структуры смесей твердых фаз, так и параметров кинетических уравнений динамических процессов ДР.

В отличие от многих работ, в которых растворение рассматривалось в стационарных условиях, в диссертации А.А.Почтарь моделирование процессов растворения проводилось в динамическом режиме, при изменении в ходе этих процессов концентрации растворителей и температуры, а кинетические зависимости представлялись и рассматривались в их дифференциальной форме, которая позволяет выявлять эффекты в ходе процессов растворения, обусловленные проявлениями неоднородности реальной структуры и состава твердых фаз.

Глава 4. Определение методом ДР пространственной неоднородности химического состава реальных объектов.

При анализе твердого тела неизвестного состава можно лишь предполагать присутствие или в таком объекте любой из возможных форм пространственной

неоднородности его химического состава. Возможность обнаружения и идентификации таких форм возникает в условиях проточного динамического режима ДР (Малахов, 1994; Малахов, 2009).

Продвижение фронта реакции к центру растворяющихся частиц от поверхности сопровождается непрерывной регистрацией стехиометрических отношений между всеми элементами состава анализируемых веществ. Временной профиль кинетических кривых растворения элементов (и фаз) при этом характеризует степень однородности макро-, микро- и наноструктуры этих веществ, а временной профиль стехиограмм – степень однородности элементного состава последовательно растворяющихся фаз, в том числе их стехиометрию-нестехиометрию.

Характер процессов растворения твердых фаз в динамическом режиме ДР зависит от различных факторов, которые определяют степень отделения кинетических кривых растворения одних фаз от других, а также форму этих кривых – их временной профиль. К таким факторам относится присутствие в пробах кристаллических модификаций фаз, в том числе с различным видом и концентрацией дефектов кристаллической структуры, пространственно неоднородных фаз переменного состава, а также фаз, плохо окристаллизованных и аморфных.

В этой главе рассмотрены условия ДР порядок стехиографических расчетов при анализе реальных, многоэлементных, многофазовых объектов, позволяющих получать количественные данные о фазовом, поверхностном составе этих объектов, в том числе о выявленных проявлениях пространственной неоднородности их состава.

В диссертации приводятся результаты исследования рядов катализаторов с различным содержанием ванадия, нанесенным на TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , приготовленных методами пропитки и распылительной сушки. На заключительной стадии все катализаторы подвергали термообработке от 110 до 600°C в течение 4-х часов.

Применение метода ДР позволило получить количественные данные содержания прочносвязанной с TiO_2 формы ванадия, в ванадийтитановых катализаторах. Такие данные получены как для кристаллических, так и аморфных образцов этих катализаторов.

Условия ДР-анализа.

Навеска пробы 10 мг, закрепленная на липком вкладыше, помещалась в рабочий реактор, в котором состав потока растворителя плавно изменялся от



Температуру растворителя повышали от 20 до 70°C в режиме стехиографического титрования.

Пробы катализаторов измельчали в агатовой ступке, отсеивали на капроновом сите, для анализа использовали фракцию со средним размером частиц < 40 мкм.

В течение всего времени растворения навески титан переходит в раствор только после использования в качестве растворителя 3.8 М HF и при относительно высокой температуре. Согласно проведенным экспериментам можно выделить две формы ванадия, растворяющиеся в разных условиях динамического режима ДР. Первая форма V_I растворяется в 1.2 М HCL без титана – фаза V_2O_5 , форма ванадия V_{II} растворяется в 3.8 М HF одновременно с титаном. Участки стехиограмм, соответствующие форме V_{II} , сохраняют близкие к постоянным мольные отношения $V_{II} : Ti$ (табл. 5).

В литературе в 1997 г. [85] появилось сообщение о том, что в составе ванадий – титановых катализаторов обнаружено соединение ванадия и титана со стехиометрическим соотношением 1:1. Это соединение впервые найдено методом электронной микроскопии и идентифицировано как двумерная структура срастания двух фаз V_2O_5 и TiO_2 .

Методом ДР было установлено, что соединение $V : Ti = 1:1$ образуется при приготовлении катализаторов методами распылительной сушки и при адсорбции $VOCl_3$ [Довлитова, Почтарь и др., 2011].

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) начинают играть ведущую роль при развитии нанотехнологий, например, для производства композиционных материалов разнообразного применения. Их готовят каталитическими способами, используя в качестве предшественников катализаторов оксидные соединения железа и кобальта, в том числе нанесенные на различные носители. Метод ДР был использован для определения фазового состава оксидных Fe-Co-катализаторов синтеза МУНТ, нанесенных на Al_2O_3 , MgO и $CaCO_3$, приготовленных методом полимеризованных комплексных предшественников (метод Пекини). Для таких катализаторов характерна высокая каталитическая активность, а также термостабильность и высокая, поскольку размеры частиц активных компонентов катализаторов составляет от 3 до 20 нм. Элементный состав катализаторов, приготовленных методом Пекини приведен в табл. 7 диссертации (с. 77).

При определении степени окисления железа в фазах, обнаруженных методом ДР, использовался метод отбора проб из потока раствора, выходящего из реактора. Затем весь раствор из реактора стехиографа направлялся не в детектор-анализатор, а в приемник фракций с калиброванными пробирками, в каждую из которых пробу отбирали в течение одной минуты, соответственно порядковый номер фракции соответствовал времени растворения пробы в динамическом режиме ДР. В этих пробах методом АЭС ИСП определялось общее содержание Fe, Co, Al, Mg, Ca. Для быстрого обнаружения и количественного определения Fe^{2+} в тех же пробах использовались тест-полоски фирмы

Мерк, пропитанные 2,2 – бипиридином. Содержание Fe^{3+} определялось по разности между общим содержанием железа и Fe^{2+} . Автор совершенно справедливо характеризует эти расчеты, «скорее как полуколичественные», но они достаточно **надежно**, а не (с достаточной чувствительностью, как в диссертации, что *не очень корректно*, на с. 77) позволяют определять периоды появления) формы Fe^{2+} в потоке раствора из реактора стехиографа.

Таким образом, в главе 4 диссертации А.А. Почтарь приведены результаты **ДР** анализа шести различных объектов. В нанесенных оксидных ванадиевых катализаторах селективного окисления углеводородов, приготовленных разными методами, обнаружена форма ванадия, прочно связанная с TiO_2 , предположительно состава V_1T_1 . Установлен фазовый состав многокомпонентных высокодисперсных оксидных Fe-Co- катализаторов синтеза **МУНТ**. Установлено, что исследуемые образцы Fe_2Co/Al_2O_3 , Fe_2Co/MgO и $Fe_2Co/CaCO_3$ - катализаторов представляют собой сложную систему высокодисперсных оксидных фаз.

При принятых условиях динамического режима **ДР** и вследствие *нанодисперсного состояния* исследуемых катализаторов, не удалось достигнуть полного селективного условия разделения фаз их состава. В тоже время поэтапное применение стехиографических расчетов для получения результатов **ДР**, позволило решить поставленную задачу идентификации и количественного определения фазового состава этих многокомпонентных нанодисперсных катализаторов.

В заключение, можно уверенно констатировать, что диссертация А.А. Почтарь является полностью законченным научным исследованием, имеющим серьезное прикладное значение. Автор удачно развивает сравнительно малораспространенное, но, по нашему мнению, перспективное научное направление – *стехиографический метод дифференцированного растворения*, предложенный научным руководителем диссертации в середине 80-х годов прошлого века – профессором В.В. Малаховым. Этот метод успешно применяется для различных катализаторов, но думаю, что он имеет неплохие перспективы и в других научных направлениях, особенно в геохимии и минералогии.

Диссертация написана хорошим научным языком, автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Серьезным достоинством диссертации является широкое использование различных физических методов: рентгенофазовый анализ (**РФА**), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (**РФЭС**), спектроскопия комбинационного рассеяния (**КР**), электронная спектроскопия высокого разрешения, а также атомно-эмиссионная спектроскопия с


индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). На всех этапах работы использовались возможности современной электронно-вычислительной техники.

Число опубликованных работ, в том числе, в различных « рейтинговых» изданиях, полностью соответствуют современным требованиям ВАК РФ.

При чтении диссертации оппонентом сделаны мелкие замечания прямо в тексте. Основными замечания к диссертации, по нашему мнению, является формальное перечисление защищаемых положений без дальнейшего обращения к тексту, В тоже время внимательный анализ текста диссертации, показывает, что все защищаемые положения, выдвинутые в качестве защищаемых положений, можно считать доказанными, но все-таки автору необходимо это акцентировать, хотя бы в заключительном докладе на защите диссертации.

У оппонента нет сомнений, что А.А. Почтарь владеет современными статистическими обработки аналитических данных, но в диссертации это необходимо было как-то оттенить.

Сделанные замечания в целом не снижают общего высокого впечатления о диссертации, которая, по нашему мнению, отвечает всем требованиям к кандидатским диссертациям. Ее автор, **Почтарь Алена Анатольевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник
ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения
РАН, заслуженный деятель науки РФ  Аношин Геннадий Никитович

30.11.2015 г.

630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3
+7(383)333-27-28

Подпись Аношина Г.Н. заверяю

Ученый секретарь Института
геологии и минералогии СО РАН
к.г.-м.н.



 Н.С. Тычков