

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Лук'яненко Тетяни Вікторівни

"Електроосадження композиційних електрокаталізаторів на основі PbO_2 з метансульфонатних електролітів",

що подана на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

1. Актуальність теми дисертації

Складне екологічне становище в Україні, обумовлене як природними (пожежі, підтоплення та ін.), так і техногенними (аварії, накопичення відходів на сміттєзвалищах тощо) чинниками, потребує розробки ефективних процесів, автономних модулів, а, відповідно і матеріалів для знешкодження токсидів органічного походження. Істотну перевагу в цьому сенсі віддають матеріалам, що не містять кошовних металів, але відрізняються одночасно значним ресурсом і універсальною каталітичною активністю, що базується на здатності прискорювати процеси утворення проміжних оксигенвмісних радикальних частинок з високою окислювальною здатністю. Серед таких матеріалів і електродів на їх основі безсумнівним лідером залишається система на основі PbO_2 . Одним із шляхів розв'язання проблеми створення ефективних електрокаталізаторів вбачається синтез змішаних або композитних систем на основі PbO_2 , а гнучке керування складом, структурою, а, відтак, і властивостями матеріалу доцільніше здійснювати електрохімічним осадженням з метансульфонатних електролітів. Отже встановлення закономірностей процесу електроосадження композитів на основі плюмбум (IV) оксиду з метансульфонатних розчинів, визначення складу, структури та каталітичної активності означених матеріалів у реакціях окиснення органічних сполук є актуальною проблемою, на вирішення якої і спрямована дисертаційна робота Т.В. Лук'яненко.

Актуальність дисертаційної роботи віддзеркалює той факт, що вона виконувалась відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ "Дніпропетровський хіміко-технологічний інститут", завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: "Електрохімічні процеси за участю синтетичних поліелектролітних комплексів", № ДР 0106U000250 (2006–2008 рр.); "Електрохімічна система $Pb(II)/PbO_2$ -метансульфонова кислота (кінетика електродних процесів, властивості покриттів, нове вторинне джерело струму)", № ДР 0107U008780 (2007 р.); "Електроосадження свинцю і PbO_2 з електролітів на основі метансульфонової кислоти", № ДР 0108U009390 (2008 р.); "Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів у системах з метансульфонатними електролітами, які містять добавки ПАР", № ДР 0109U001259 (2009–2011 рр.); "Новий проточний Red-Ox накопичувач енергії з електролітом на основі плюмбум метансульфонату", № ДР 0110U000045 (2010–2011 рр.);

"Наноконпозиційні оксидні електрокаталізатори для процесів окиснення за участю оксигенвмісних радикалів"; № ДР 0112U002062 (2012–2014 рр.); "Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів", № ДР 0114U002802 (2014–2018 рр.); "Керований синтез металоксидних матеріалів із прогнозованими властивостями", № ДР 0115U003160 (2015–2017 рр.); "Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів", № ДР 0116U001490 (2016–2018 рр.).

2. Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, є добре обґрунтованими. Кожний пункт наукової новизни достатньо підтверджений результатами теоретичних і експериментальних досліджень. Достовірність наукових положень і результатів забезпечуються застосуванням сучасних фізико-хімічних методів, точністю вимірювання, комп'ютерною та статистичною обробкою даних, порівнянням з практичними і теоретичними результатами вітчизняних та зарубіжних авторів. Переконливим доказом обґрунтованості наукових положень і висновків є практична реалізація творчого доробка автора та акт впровадження, наявний у дисертаційній роботі.

У загальних висновках викладені наукові положення і практичні досягнення, які в цілому забезпечують розв'язання наукової проблеми створення ефективних композитних електрокаталізаторів на основі плюмбум (IV) оксиду.

3. Наукова новизна результатів роботи

До нових результатів, одержаних особисто дисертантом, слід віднести:

- закономірності нуклеації і електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів і визначення впливу катіонних і суспензійних домішок на розподіл α і β фаз зростаючого PbO_2 та морфологію поверхні;
- встановлено, що метансульфонат-іони і метансульфонатні комплекси плюмбуму адсорбуються на електроді і змінюють швидкість осадження оксиду, причому за низьких потенціалів лімітуючою є стадія перенесення заряду, а при високих – дифузія;
- доведено, що іонні добавки інгібують електроосадження PbO_2 за рахунок адсорбції на поверхні зростаючого осаду та інкорпуються в нього за механізмом іонного обміну як у гідратованій зоні в місцях катіонних вакансій, так і в кристалічній, впливаючи на фазовий склад покриття і ступінь гідроксилування поверхневого шару оксиду, а, відповідно, і електрокаталітичну активність матеріалів.

- запропонована розширена кінетична схема, яка враховує комплексотворення і утворення колоїдних частинок, зародками якої є наночастинки оксидів титану і цирконію, і пояснює включення цих оксидів до матриці PbO_2 ;
- виявлена екстремальна залежність перенапруги реакції виділення кисню від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті осадження, обумовлена зміною фазового складу і ступеня кристалічності плюмбум(IV) оксиду, що змінює співвідношення інертних і лабільних форм оксигенвмісних частинок;
- встановлено, що введення у плюмбум(IV) оксид іонних добавок по місцях катіонних вакансій або частинок оксидів титану та цирконію збільшує перенапругу РВК за рахунок зростання кількості міцнозв'язаних оксигенвмісних частинок на поверхні електрода;
- показано, що швидкість окиснення органічних речовин на розроблених анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм оксигену в приелектродній зоні, а максимальна ефективність щодо окисної деструкції органічних речовин різного типу притаманна PbO_2 , модифікованому іонами Bi^{3+} , і системі PbO_2-TiO_2 .

4. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Матеріали дисертації викладено у вагомих публікаціях, з яких 1 розділ у книзі; 38 статей у провідних вітчизняних та іноземних фахових журналах відповідно до вимог МОН України, а також 23 тез і матеріалів конференцій. Найважливіші положення дисертації доповідались і обговорювались на багатьох наукових форумах, зокрема і міжнародних. Аналіз опублікованих праць дає підстави вважати, що вони повністю відбивають основні положення дисертації.

Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації, яка складається з вступу, 9 розділів, загальних висновків, списку посилань та 2 додатків. Робота містить 158 рисунків та 44 таблиці. Список використаних джерел переважно за останні 15 років містить 481 найменування.

Основний зміст дисертації викладено послідовно – від аналізу існуючих каталітичних матеріалів і методів їх синтезу до дослідження закономірностей нуклеації і зростання осадів на основі PbO_2 , через визначення впливу різних за природою частинок на хімічний і фазовий склад, морфологію і властивості матеріалів, їх каталітичну активність в реакціях виділення кисню і окисної деструкції аліфатичних сполук, до формулювання загальних висновків.

5. Значення одержаних результатів для науки та практики

Дуже вдалим вважаю поєднання в дисертаційній роботі наукових і практичних питань, що підкреслює її практичну значущість. Вагомим внеском є створення наукових основ електрохімічного синтезу змішаних і композитних покриттів на основі PbO_2 . Розроблені агрегативно стійкі суспензійні метансульфонатні електроліти із середнім розміром часточок дисперсної фази 14 нм для одержання композитів PbO_2-TiO_2 стабільного складу товщиною до 2 мм. Розроблені нові

електрокаталізатори на основі на основі PbO_2 , модифіковані іонами вісмуту, та системи PbO_2-TiO_2 забезпечують прискорення окисної деструкції органічних речовин в 1,8 – 2,4 рази порівняно із традиційним PbO_2 . Розроблено нові малозношувані аноди на титановій основі з перехідним шаром, утвореним при термообробці тонкого платинового покриття (2 мг/см^2), з каталітичним шаром PbO_2-TiO_2 , ресурс яких в умовах прискорених випробувань в 40 разів перевищує аналоги.

Вагомість здобутків підкреслюється тим фактом, що Т.В. Лук'яненко у 2014 р. стала лауреатом премії Президента України для молодих вчених за цикл наукових праць "Наноконструкційні електрокаталізатори для керованого синтезу".

6. Зауваження

Втім, дисертаційна робота не позбавлена деяких недоліків, тому зауваження, які виникли, можна об'єднати у наступні групи.

1. Зауваження нормативного характеру:

1.1. Виходячи із назви і мети дисертаційної роботи, не можна вважати, що об'єктом дослідження є тільки "електрокаталітичні процеси...". На мій погляд, це мають бути анодні процеси і хімічні реакції, що перебігають при формуванні змішаних і композитних оксидних систем на основі PbO_2 . Недоречним є застосування терміну "оксиди вентильних металів", оскільки до цього типу відноситься досить широке коло сполук, а в роботі розглядаються лише оксиди d^2 -металів (цирконію і титану). До наукової новизни (с.4 автореферату і с.10 дисертації) навряд чи можна віднести загальновідомий факт, що "склад і властивості одержаних композитних матеріалів визначаються режимами електролізу, ...концентрацією компонентів у розчині...". Слід було б конкретизувати, які саме режими і концентраційні межі є визначальними при одержанні цільових матеріалів. Таке саме зауваження стосується і висновків 4–6 по дисертаційній роботі.

2. Зауваження методичного характеру:

2.1. В розділ 2 зазначається, що "напівпровідникові властивості електродів досліджували методом електродного імпедансу на частотах 5 і 20 Гц", не зрозуміло, яким чином з даних, одержаних на двох частотах можна побудувати діаграми Найквіста (рис.7.6 – 7.8)?

2.2. Що означає "поділкуювальний графік" (с.56)? Це – графік розподілу або калібрувальна залежність?

2.3. В методиці відсутня інформація про похибки вимірювань, тому виглядає несуттєвою різниця у концентрації речовини на рівні 0,017 – 0,023 % (с.237). Може ці значення менші за похибку вимірювань і не можуть розглядатися як фактори впливу на структуру або властивості систем?

3. Зауваження щодо аналізу результатів досліджень:

3.1. В розділі 3 при обговоренні одержаних результатів (с.73 і далі) наголошується на утворенні метансульфонатних комплексів $Pb(II)$ та їх суттєвому впливі на початкові стадії нуклеації PbO_2 , але немає кількісної характеристики таких

сполук – констант стійкості різних за числом лігандів частинок. Більш того, інформація щодо розподілення комплексів за концентрацією ліганду наводиться лише у розділі 4 і знов таки без надання констант стійкості.

3.2. Висновки щодо одержання Pb(IV) оксидів певної геометричної форми з визначеним співвідношенням α і β фаз (розділ 3) були б набагато переконливішими, якщо б для підтвердження результатів розрахунків за транзієнтами струму саме в цьому розділі було б наведено результати СЕМ та рентгенівські дифрактограми.

3.3. На с. 78 дисертант наголошує, що "на величину I_{\max} не впливає співвідношення між іонами Pb^{2+} і CH_3SO_3^- ", а на с.82 – 83 стверджується, що при сталій концентрації Pb^{2+} I_{\max} залежить від концентрації метансульфонат-іонів. Як пояснити це протиріччя, адже в описаному випадку змінюється саме співвідношення Pb^{2+} до CH_3SO_3^- ? Чим можна пояснити майже ідентичність $I - t$ залежностей, що отримані в нітратному електроліті (рис.3.8) і при додаванні 0,5 М NaCH_3SO_3 (рис.106)?

3.4. Викликає сумніви можливість існування комплексів $[\text{NiF}_6]^-$ і $[\text{SnF}_6]^-$ (с.92–93) з огляду на максимальний ступінь окиснення відповідних металів, тим більше, що в наступних розділах розглядаються вже частинки $[\text{NiF}_6]^{2-}$ і $[\text{SnF}_6]^{2-}$, а в авторефераті взагалі $[\text{NiF}_6]^{4-}$. Якими ж насправді є заряди комплексних іонів і за рахунок чого вони змінюють швидкість і індукційний час, як і співвідношення між константами K_α і K_β ?

3.5. З аналізу рис.4 (с.11) автореферату і рис.4.4 (с.109) дисертації навряд чи можна зробити висновок щодо "експоненціальної залежності струму від потенціалу" за низьких поляризацій (до 1,6 В), а зменшення коефіцієнтів дифузії сполук плюмбуму (II) (табл. 2 автореферату і 4.1 дисертації) можна пояснити, на мій погляд, не стільки впливом метансульфонат-іонів і розміром комплексів, а, в першу чергу, зростанням іонної сили розчину.

3.6. При аналізі процесів електроосадження композитів на основі PbO_2 зі суспензійних електролітів (розділ 6) слід було б навести структуру колоїдних частинок, зародком яких є наночастинки оксидів титану або цирконію, і визначити зарядотвірні іони і протиіони, а тільки після цього досліджувати вплив іонів Pb^{2+} і метансульфонат-іонів на склад гранул і міцел, як і роль останніх в одержанні цільових матеріалів. Навряд чи колоїдна частинка, зародком якої є TiO_2 , має склад, наведений в рівнянні 6.4 (с.204), з тексту дисертації не зрозуміло, на якому етапі було втрачено гідратну оболонку, зарядотвірні іони та протиіони? Отже і всі висновки щодо впливу концентрації кислоти та інших спостережуваних ефектів були б набагато переконливішими, якби спирались на склад гранул дисперсної фази і природу зарядотвірних і протиіонів.

3.7. Потребує додаткового пояснення явище аномального збагачення композита на основі PbO_2 оксидом титану. З даних, наведених на с.214 і рис.6.16 витікає, що при мольному співвідношенні $\text{TiO}_2 : \text{Pb}^{2+}$ в електроліті як 0,014 : 0,1 вміст оксиду

титану в покритті становить до 20 мас.% (45 ат.%), що відповідає мольному співвідношенню $\text{TiO}_2 : \text{PbO}_2$ майже 1 : 1. З тексту дисертації також не зрозуміло, чому при меншій концентрації дисперсної фази ZrO_2 порівняно з TiO_2 вміст оксидів цирконію в композитному покритті вищий?

3.8. На с.259 дисертант наголошує, що природа матеріалу не впливає на механізм окиснення органічних сполук. На мій погляд, природа матеріалу в широкому сенсі – це не тільки якісний і кількісний склад, але й структурні особливості і геометричні фактори, які у сукупності і формують функціональні властивості матеріалу. Здається, що автор під природою матеріалу мала на увазі саме якісний склад покриття.

3.9. На мій погляд, розділ 9 швидше за все стосується обґрунтування вибору або селекції матеріалів для проведення процесів знешкодження органічних токсикантів або одержання кисню, а для керування процесом слід було б акцентувати увагу на концентраційних межах домішок різної природи в електроліті та інтервалах густин струму, які саме і дозволяють цілеспрямовано змінювати співвідношення фаз в плюмбум(IV) оксиді, структуру і морфологію поверхні, а відповідно, і – каталітичні властивості матеріалів на його основі.

4. Зауваження щодо оформлення роботи:

4.1. В тексті присутні не досить вдалі формулювання та вирази, які ускладнюють сприйняття інформації, застаріла номенклатура, наприклад, "складність чотиристадійної реакції виділення кисню обумовлена її многостадійністю" (с.33); окис магнію (с.47), останній абзац на с.74 і перший на с. 77 ідентичні, "аналізу з'ясування впливу" с.82, "найпзростанішої" с.96 і попередні, "механізм нуклеації перебігає за прогресивним механізмом..." с.100., "кількість концентрації води у водяних розчинах" (с.14 автореферату, "ізоелектрична крапка" с.187, "наукові результати справжнього розділу" с.231, "щезнення забарвлення" с.263 (може знебарвлення було б доречніше?), "термін слугування" замість "ресурс", тощо.

4.2. Посилання на рис. 4 на с.13 автореферату є недоречним, оскільки на ньому відсутня інформація щодо швидкості обертання електрода.

4.3. Пропущено позначення на осі абсцис рис. 8 автореферату, досить складним виглядає заряд метансульфонатних комплексів $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_n]^{(2-n)+}$, мені здається що "+" тут зайвий.

4.4. В рівняннях 7.6 і 7.7 на с.246 відсутній баланс зарядів. В списку використаних джерел співпадають посилання 310 і 314, 286 і 375.

Зроблені зауваження носять дискусійний характер і виглядають, здебільшого, як побажання.

7. Оцінка дисертації

Дисертаційна робота Лук'яненко Т.В. "Електроосадження композиційних електрокаталізаторів на основі PbO_2 з метансульфонатних електролітів" є завершеним науковим дослідженням, а зроблені зауваження не впливають на

