

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Полтавець Вероніки Володимирівни

«Електрохімічне формування та властивості електродних матеріалів на основі MnO_2 », представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

1. Актуальність теми роботи та її зв'язок з науковими програмами

Дисертаційна робота В.В.Полтавець виконана в області електрохімії, яка зв'язана з сучасними тенденціями та задачами створення каталітично-активних оксидних композиційних покриттів із заданими властивостями. В останнє десятиріччя активно розвивається електрохімія ультратонких оксидних плівок, гетероструктур, локально структурованих поверхонь.

Одним із таких матеріалів є манган (IV) оксид та композитні матеріали на його основі, які знаходять широке використання в суперконденсаторах, сучасних джерелах електричної енергії, електрохімічних сенсорах, в якості електрокаталізаторів.

Створення новітніх високоефективних електрокаталітичних покриттів на базі манган (IV) оксиду не можливо без розуміння закономірностей їх електроосадження. Без цих знань не можливо проведення керованого синтезу електрокаталізаторів с заданими властивостями.

Незважаючи на те, що діоксид мангану є досить відомим матеріалом, на теперішній час досі немає надійних відомостей щодо механізму електроокиснення Mn^{2+} до MnO_2 та природи процесів, які приводять до появи у складі осаду MnO_2 сполук Mn^{3+} , що суттєво ускладнює пошукові роботи по створенню високоефективних систем на основі манган (IV) оксиду. Тому розробка науково обґрунтованих засад керування процесом $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}/Mn^{4+}$ і на цій основі – якісним та кількісним складом окисної плівки, є актуальною задачею. Крім того, враховуючи те, що у процесі експлуатації оксидних плівок на основі MnO_2 співвідношення сполук Mn^{3+}/Mn^{4+} в них під дією різних факторів може змінюватись, актуальною є також розробка способів стабілізації їх хімічного складу.

В дисертаційній роботі визначені термодинамічні параметри окисно-відновних систем, які виникають при анодному окисненні сполук йонів Mn^{2+} . На їх базі обґрунтовано сукупність механізмів процесу утворення оксидів мангану MnO_x та умови їх реалізації. Пояснено природу специфічного характеру анодних поляризаційних залежностей в перхлоратних та сульфатних розчинах солей Mn^{2+} появою на поверхні електрода активного окисника $\bullet O^-$ внаслідок дисоціації $\bullet OH$ радикалів в області позитивних зарядів поверхні. Встановлено, що в ацетатних та акрилатних електролітах реалізується лише механізм одноелектронного окиснення комплексів Mn^{2+} з

подальшим диспропорціонуванням продукту. Отримана кількісна залежність, що характеризує вплив вмісту сполук Mn^{3+} в плівці MnO_x на її каталітичну активність в реакції окиснення глюкози, з екстремумом при $x=1,895$.

Таким чином, дисертаційна робота В.В.Полтавець, що присвячена виявленню взаємозв'язку між умовами одержання композиційного оксидного покриття, його фізико-хімічними та електрохімічними властивостями та розробці на цій основі оптимальних перспективних електрохімічних систем, має науковий інтерес і безперечно є актуальною.

Робота виконана в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України: «Фізико-хімічні процеси в наноструктурованих електрохімічних системах» (2009-2011 рр., № 0109U000125), «Поліядерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (2012-2014 рр., № 0112U000185), «Розвиток теоретичних основ управління процесами електрохімічного виділення металоорганічних нанорозмірних кластерів та матеріалів на їх основі» (2016-2018 рр., № 0116U003342), що є додатковим підтвердженням її актуальності.

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертації, їх достовірність.

Вдале поєднання автором сучасних експериментальних методів (квантово-хімічне моделювання, вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу, стаціонарна та інверсійна вольтамперометрія, хронопотенціометрія, скануюча електронна мікроскопія, рентгенівська спектроскопія, дериватографія, тощо) дозволило отримати достатню кількість даних для досягнення поставленої мети, достовірність яких не викликає сумніву, незважаючи на складність об'єктів дослідження. Так, наприклад, за допомогою вдалого поєднання квантово-хімічних розрахунків та електрохімічних вимірів в поєднанні з фізичними методами досліджень було запропоновано механізм формування покриттів на базі MnO_x в сульфатних, ацетатних та акрилатних середовищах.

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, обґрунтовані у повній мірі та підтверджені результатами експериментальних досліджень.

3. Наукова новизна.

До результатів, які характеризуються безперечною науковою новизною, слід віднести:

- Вперше визначені термодинамічні параметри окисно-відновних систем, які виникають при анодному окисненні сполук йонів Mn^{2+} . На цій

основі обґрунтовано сукупність механізмів процесу $Mn^{2+} \rightarrow MnO_x$ та умови їх реалізації.

- Пояснено природу специфічного характеру анодних поляризаційних залежностей в перхлоратних та сульфатних розчинах солей Mn^{2+} появою на поверхні електрода активного окисника – аніон-радикалу кисню $\bullet O^-$ внаслідок дисоціації радикалів $\bullet OH$ в області позитивних зарядів поверхні.

- Встановлено, що в ацетатних та акрилатних електролітах реалізується лише механізм одноелектронного окиснення комплексів Mn^{2+} з подальшим диспропорціонуванням продукту.

- Отримана кількісна залежність, що характеризує вплив вмісту сполук Mn^{3+} в плівці MnO_x на її каталітичну активність в реакції окиснення глюкози, з екстремумом при $x=1,895$.

Одержані в роботі результати мають також і важливе **практичне значення**. Особливо слід відзначити, що в роботі запропоновано технологію отримання щільних високостійких плівок MnO_x на поверхні сталі із акрилатного електроліту з можливістю регулювання співвідношення $Mn(III)/Mn(IV)$ в покритті. Ця технологія реалізована при виготовленні електродів Fe/MnO_x для котлів прямого нагріву теплоносія змінним струмом. Також в роботі запропоновано новітню методику експрес-оцінки каталітичної активності плівок MnO_x в реакціях з переносом кисню.

4. Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях.

За темою дисертації опубліковано 21 наукова праця, у тому числі 5 статей в спеціалізованих фахових виданнях України, 1 стаття у виданні іноземної держави та 1 стаття у збірнику наукових праць «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво». Всі основні положення дисертації повною мірою відображені в опублікованих за участю автора роботах. Результати роботи пройшли достатню апробацію на наукових конференціях різного рівня.

Загальний обсяг роботи складає 147 сторінки, робота містить 41 рисунок та 25 таблиць, складається зі вступу, літературного огляду, трьох експериментальних розділів, висновків, переліку використаних джерел, що містить 135 найменувань, трьох додатків на 8 сторінках.

Автореферат дисертації є ідентичним за своїм змістом до основних положень дисертації. Тема роботи відповідає спеціальності 02.00.05 – електрохімія.

5. Зауваження до змісту дисертації

1. В роботі запропоновано механізми утворення MnO_x за участю однорідних аквакомплексів, сульфоаквакомплексів, ацетатних та акрилатних аквакомплексів мангану. Але із роботи не зрозуміло, наприклад, для сульфатного електроліту, чи манган знаходиться в складі тільки сульфоаквакомплексів, або в розчині є також однорідні аквакомплекси мангану. Якщо існує рівновага, то в якому співвідношенні знаходяться ці форми в реальному розчині.

2. На рис. 4.1 дисертант описує характер вольтамперної залежності при рН 1,0 (крива 1) як «різкий викид анодного струму». Далі йде: «В зоні малого впливу дифузійних обмежень при рН 1,0 (рис.4.3, крива 1) нахил тафелевської залежності становить 0,007 В, а при рН 4,0 зростає до 0,1 В (рис.4.3, крива 2), тобто в обох випадках він не відповідає електрохімічному контролю швидкості анодної реакції.» Автор, скоріш за все, не досить коректно розрахував тафелевий нахил при рН 1,0, який, на мій погляд, становить 100-130 мВ. В такому разі лімітуючою стадією є перенос першого електрону при розряді молекули H_2O з утворенням на поверхні радикалів $\bullet O^-$ або $\bullet OH$.

3. В роботі на сторінці 87 доводиться можливість окиснення $Mn(II)$ поверхневими радикалами $\bullet O^-$ або $\bullet OH$ в залежності від потенціалу електроду в порівнянні з потенціалом нульового заряду. Але в роботі не проведено вимірювання ПНЗ або посилань на літературу.

4. Всі потенціодинамічні залежності приведено на поверхні платиного електроду. На основі їхнього аналізу дисертант робить висновки про механізми утворення MnO_x . Але такий експеримент віддзеркалює закономірності утворення ультратонких плівок MnO_x . В дисертації не досить чітко акцентовано на збереженні цих закономірностей при подальшому формуванні осаду вже на поверхні MnO_x .

5. На сторінці 105: «Для виявлення специфіки складу електролітичних плівок MnO_x ми провели їх дериватографічне дослідження (рис.5.4)», але в тексті дисертації наведено всього одну дериватограму для MnO_x , що отримано із електроліту складу 0,1М $Mn(Ac)_2$, 1М (NaAc+HAc), рН 5,0 при температурі 80 °С.

6. На сторінці 108 порівнюються щільності струму на різних матеріалах (рис. 5.3.). Але із тексту дисертації не зрозуміло, як було розраховано щільності струму, бо не приведені експериментальні дані по визначенню величини реальної поверхні електродів, що порівнюються. В цьому випадку «каталітичні ефекти» можуть бути ефектами поверхні.

Зауваження до оформлення дисертації:

У рецензованій дисертаційній роботі є ряд технічних недоліків: незадовільна якість деяких малюнків, технічні друкарські помилки, на стор. 94 в назві рис. 4.12 написано «Циклічні вольтамперограми», а на малюнку наведена тільки одна крива; В роботі не досить коректно приведені деякі рівняння реакцій в блоці 3.10-3.24. В деяких випадках є реагуючі частки, але

немає всіх продуктів. Не зрозуміло, це схеми або рівняння реакцій.

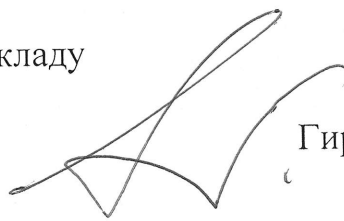
Вказані зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи Полтавець В.В. і можуть розглядатися як побажання подальшого удосконалення одержаних результатів у майбутній науковій діяльності. Основні результати й висновки дисертації обґрунтовані та достовірні, є новими та одержані автором особисто. Дисертація викладена українською мовою, структура роботи відповідає її меті.

Висновки

Дисертація написана грамотно, акуратно оформлена, має достатню кількість графічного матеріалу, всі результати і положення мають чітку аргументацію і підтверджені експериментально.

За своїм обсягом, актуальністю, науковою новизною та практичним значенням дисертаційна робота «**Електрохімічне формування та властивості електродних матеріалів на основі MnO_2** » повністю відповідає вимогам пп. 9, 11, 12 „Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 р., а також відповідає всім вимогам, що ставляться Департаментом атестації кадрів Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій, а її автор **Полтавець Вероніка Володимирівна** заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент, кандидат хімічних наук
(спеціальність 02.00.05 – електрохімія), с.н.с,
доцент кафедри фізичної хімії
Державного вищого навчального закладу
«Український державний хіміко-
технологічний університет»



Гиренко Д.В.

Підпис доцента кафедри
фізичної хімії ДВНЗ УДХТУ
Гиренка Д.В. засвідчую:
Вчений секретар ДВНЗ УДХТУ
кандидат хімічних наук



Охтіна О.В.

Відучк *картинець* *до* *спеціалізація*
вчений *пар* *12.09.2019р.* 