

Відгук офіційного опонента
на дисертаційну роботу
Лук`яненко Тетяни Вікторівни

На тему «Електроосадження композиційних електрокаталізаторів на основі PbO₂ з метансульфонатних електролітів», представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 — електрохімія

У докторській дисертації Лук`яненко Тетяни Вікторівни розглянуто концепцію створення композиційних оксидних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду шляхом електрокристалізації з метансульфонатних електролітів варіюванням функціональності за рахунок введення добавок катіонів металів, поверхнево-активних речовин та суспензійних електролітів. На підставі проведених досліджень кінетики електроосадження та електрокаталітичних процесів за участі PbO₂-матеріалів запропоновано та обґрунтовано їх механізми, проведено ретельний аналіз структури, поверхневих станів та суттєво розширено бібліотеку електрокаталітично активних матеріалів на основі Pb(IV) оксиду.

Актуальність обраної теми. Проблема розширення спектру та діапазону функціональності оксидних матеріалів є нагальною з огляду на тенденцію до мініатюризації обладнання внаслідок розвитку інформаційних та нанотехнологій. Важливим інструментом функціональності в сучасних хіміко-технологічних процесах є каталітичні та електрокаталітичні технології, де за рахунок зниження активаційних бар'єрів можливе суттєве збільшення виходу цільового продукту. Зрозуміло, що аналогічним чином вирішується проблема екологічного спрямування щодо знешкодження екотоксикантів органічної природи. Слід зазначити беззаперечні переваги електрохімічних технологій, що дозволяють здійснювати процес анодної деструкції органічних сполук (фенол, бензол тощо) на електродах-електрокаталізаторах за участю анодно-генерованих гідроксидних радикальних частинок. Введення добавок є дієвим засобом контрольованої зміни властивостей, однак існує значна кількість

методів, які забезпечують цей ефект. З огляду на те, що введення добавок при електролітичному осадженні не досліджено системно, та на значний інтерес до оксидних сполук плюмбуму як з практичної точки зору (електродні матеріали хімічних джерел струму, каталізатори тощо), так і з наукової, то доцільною уявляється ревізія підходів до електрокристалізації оксидних матеріалів та її можливостей. Як наслідок, виникає потреба у ґрунтовному експериментальному дослідженні очікуваних та нових ефектів у оксидній системі плюмбум(IV), що й виконано у дисертації. Отже, виконана робота є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана згідно із планом науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» та включає такі Держбюджетні тематики: “Електрохімічні процеси за участю синтетичних поліелектролітичних комплексів”, номер держреєстрації 0106U000250 (2006–2008 рр.); “Електрохімічна система Pb(II)/PbO₂-метансульфонова кислота (кінетика електродних процесів, властивості покриттів, нове вторинне джерело струму)”, номер держреєстрації 0107U008780 (2007 р.); “Електроосадження свинцю і PbO₂ з електролітів на основі метансульфонової кислоти”, номер держреєстрації 0108U009390 (2008 р.); “Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів у системах з метансульфонатними електролітами, які містять добавки ПАР”, номер держреєстрації 0109U001259 (2009–2011 рр.); “Новий проточний Red-Ox накопичувач енергії з електролітом на основі плюмбум метансульфонату”, номер держреєстрації 0110U000045 (2010–2011 рр.); “Наноконпозиційні оксидні електрокаталізатори для процесів окиснення за участю оксигенвмісних радикалів”; номер держреєстрації 0112U002062 (2012-2014 рр.); “Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів”, номер держреєстрації 0114U002802 (2014–2018 рр.); “Керований синтез металоксидних матеріалів із прогнозованими властивостями”, номер держреєстрації 0115U003160 (2015–2017 рр.); “Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів”, номер держреєстрації 0116U001490 (2016–2018 рр.).

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. У дисертаційному дослідженні застосовано сучасні фізико-хімічні методи відповідно до мети і поставлених завдань. Використано комплекс експериментальних методів, результати котрих взаємодоповнюють та узгоджуються один із іншим. Добротна інтерпретація отриманих даних є запорукою коректності результатів і зроблених у роботі висновків. Так, вдалою знахідкою є залучення флуоресцентного методу за допомогою терефталевої кислоти для визначення концентрації гідроксильних радикалів, що утворюються в процесі електролізу (ОН•). Використання рентгенівського методу для фазового аналізу плівкових покриттів виконано достовірно із використанням сучасного програмного забезпечення (Powdercell, Fullprof.2k тощо).

Експериментальні результати обробляли за допомогою методів математичної статистики для визначення необхідної кількості вимірів і оцінювання вірогідності одержаних експериментальних даних. Достовірність результатів також підтверджує наявний у додатку акт про впровадження у навчальний процес.

Наукова новизна повністю підтверджена та обґрунтована основними результатами роботи. До значущих положень новизни у дисертаційній роботі, здобутих особисто Лук'яненко Т.В., слід віднести такі:

-встановлено загальні кінетичні закономірності електрокристалізації з метансульфонатних електролітів оксидних композитних матеріалів на основі плюмбум(IV) оксида в присутності іонних добавок катіонів або аніонних форм металів, розчинів ПАР, суспензійних електролітів. Показано принципову можливість застосування чотиристадійної кінетичної схеми (2 стадії перенесення заряду і 2 хімічні), у якій електроактивними частинками є метансульфонатні комплекси плюмбуму (II, III) різного складу.

-встановлена екстремальна залежність швидкості осадження оксиду від концентрації метансульфонат-іонів у розчині внаслідок адсорбції останніх та утворення метансульфонатних комплексів плюмбуму.

-вперше встановлено, що використання іонних добавок приводить до інгібування електрокристалізації PbO_2 у метансульфонатних електролітах (за рахунок адсорбції іонів на поверхні зростаючого осаду), змін фазового складу покриття, а також електрокаталітичної активності одержаних матеріалів.

-вперше досліджено фізико-хімічні властивості та електрокаталітичну активність одержаних матеріалів. Виявлено фазовий склад, морфологію поверхні та форму кристалів електроосажденного покриття в присутності метансульфонат-іонів в електроліті. Виявлено, що переважною поліморфною видозміною на відміну від нітратних електролітів при використанні метансульфонатних розчинів є α -фаза PbO_2 .

-виявлена екстремальна залежність швидкості електрокристалізації плюмбум(IV) оксиду від вмісту частинок дисперсної фази, що пояснена в рамках розширеної кінетичної схеми, яка враховує комплексоутворення та утворення електроактивних колоїдних частинок та показаний вплив режимів електролізу, заряду частинок й електрода, концентрації компонентів у розчині та колоїдно-хімічними властивостями суспензійних електролітів на склад і властивості одержаних композиційних матеріалів.

- виявлена екстремальна залежність перенапруги реакції виділення кисню від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті осадження, яка обумовлена зміною фазового складу і ступеню кристалічності плюмбум(IV) оксиду. Це, у свою чергу, приводить до зміни співвідношення інертних і лабільних форм оксигенвмісних частинок. Вперше доведено, що присутність в одержаних матеріалах на основі плюмбум(IV) оксиду іонних добавок по місцях катіонних вакансій або частинок оксидів металів збільшує перенапругу реакції виділення кисню за рахунок зростання кількості міцнозв'язаних оксигенвмісних частинок на поверхні електрода.

- швидкість окиснення органічних речовин на синтезованих вперше анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм кисню в приелектродній зоні. Модифікований іонами бісмуту PbO_2 і композиційні матеріали системи PbO_2 - TiO_2 , одержані з метансульфонатних електролітів, мають максимальну активність стосовно окисної деструкції органічних речовин

різного типу завдяки збільшенню кількості міцнозв'язаних з поверхнею електрода оксигенвмісних частинок, а також паралельному протіканню фотокаталітичних процесів на TiO_2 -центрах.

Отже, у дисертації вперше розроблені нові підходи щодо електрокристалізації функціональних матеріалів на основі оксидної системи плюмбуму(IV) із залученням новітніх систем метансульфонатних електролітів та введенням добавок катіонів металів, поверхнево-активних речовин та агрегативно стабільних суспензій. Встановлено умови та режими одержання плюмбум(IV) оксиду як індивідуальної сполуки так й композитних матеріалів на його основі, що мають підвищену активність та реакційну здатність у електрокаталітичних та інших електрохімічних процесах, в тому числі процесах деструкції органічних сполук, вивільнення кисню. Авторка на підставі ґрунтового аналізу кінетики електроосадження і запропонованого механізму процесу разом із виконаними дослідженнями структури, фазового та хімічного складу продуктів виявляє особливості включення введених добавок у приповерхневому шарі стабільних покриттів і встановлює можливість та межі контролю фазовою рівновагою у системі, ускладненій структурним поліморфізмом та неупорядкованістю, включенням дисперсної фази частинок суспензійного електроліту з утворенням композитного матеріалу.

Опрацьований масив експериментальних даних дозволив автору вперше систематизувати вплив іонних добавок, поверхнево-активних речовин та диспергованих частинок оксидів металів у метансульфонатному електроліті на функціональність одержаних матеріалів у процесах деструкції органічних речовин та вивільнення кисню, озону.

Практичне значення одержаних результатів. Автором досліджено новітні підходи до синтезу практично важливої оксидної системи плюмбум (IV) оксиду із залученням метансульфонатних електролітів, іонних добавок, розчинів ПАР, суспензійних електролітів, що суттєво розширює діапазон функціональності одержаних низькотемпературною кристалізацією матеріалів. Безпосереднє практичне значення мають такі результати дисертаційної роботи:

•розроблені нові агрегативно стійкі суспензійні метансульфонатні електроліти із середнім розміром частинок дисперсної фази 14 нм та концентрацією до 5 г/дм³, що дозволяє одержувати композити PbO₂-TiO₂ стабільного складу товщиною до 2 мм.

•запропоновані нові електрокаталізатори на основі плюмбум(IV) оксиду, модифіковані іонами бісмуту, або композитні матеріали з наночастинками титан(IV) оксиду, які дозволяють збільшити швидкість окисної деструкції органічних речовин в 1,8 - 2,4 рази в порівнянні із традиційними матеріалами.

•розроблені нові малозношувані аноди з підкладкою з металевого титану та перехідним шаром, одержаним шляхом термооброблення тонкого платинового покриття (2 мг/см²) при температурі 410 °С у повітряній атмосфері, на поверхню яких у якості електрокаталізатора нанесений композиційний матеріал PbO₂-TiO₂. Термін служби таких анодів в умовах прискорених випробувань в 40 раз перевищує аналоги.

Практичну та соціальну значущість отриманих результатів також доводять наведений у додатку акт про впровадження у навчальний процес та певною мірою висока оцінка державою циклу праць Лук'яненко Тетяни Вікторівни, включених у дисертацію, у вигляді Премії президента України для молодих вчених (2014 р.).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота Лук'яненко Тетяни Вікторівни «Електроосадження композиційних електрокаталізаторів на основі PbO₂ з метансульфонатних електролітів» включає вступ, дев'ять розділів, один додаток і список використаних джерел (481 найменувань). Загальний обсяг дисертації — 394 сторінок (основної частини — 272 сторінки); 48 таблиць, 158 рисунків; додаток — 3 сторінки.

У першому розділі наведено наведені у науковій літературі дані щодо особливостей електрокристалізації плюмбум (IV) оксиду та запропонованих кінетичних схем процесу, основні відомості щодо одержання композитних матеріалів, модифікування оксидних покриттів введенням іонних добавок, ПАР, електрокаталітичних процесів вивільнення озону, деструкції органічних речовин тощо, в тому числі на плюмбум (IV) оксиді.

У другому розділі описані використані методики експериментальних досліджень.

У третьому розділі наголошено на особливостях процесів кристалізації матеріалів на основі PbO_2 з метансульфонатних електролітів, а також вплив добавок іонів, поверхнево-активних речовин і часточок дисперсної фази на закономірності початкових стадій кристалізації.

У четвертому розділі описано кінетичні закономірності процесу електроосадження PbO_2 з метансульфонатних електролітів з урахуванням утворення комплексних сполук плюмбуму різної стехіометрії.

У п'ятому розділі наведені кінетичні закономірності процесу електроосадження PbO_2 з метансульфонатних електролітів, які вміщують добавки іонів. Визначено швидкістьлімітуючі стадії процесу в області низьких та високих поляризацій, наголошується на впливі адсорбції іонів на поверхні зростаючого осаду.

У шостому розділі розглянуто процес електроосадження PbO_2 із суспензійних електролітів на основі метансульфонової кислоти.

У 7 та 8 розділах обговорюються аспекти функціональності електролітично модифікованих покриттів. Так, у сьомому розділі розглянуті електрокаталітичні процеси на електродах на основі PbO_2 при високих анодних потенціалах, а восьмий розділ містить відомості щодо створення складових мало зношуваних анодів з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду.

Узагальнення результатів виконаного дослідження, рекомендації по керованому синтезу і застосуванню електрокаталізаторів на основі PbO_2 містяться у дев'ятому розділі.

Повнота викладу матеріалів дисертації в опублікованих працях та авторефераті. Дисертація досить повно викладена у 62 роботах (у фахових виданнях відповідно до чинних вимог), серед них 1 розділ у книзі, 38 наукових статей, у яких дисертант є одним з авторів, 23 тез в збірках доповідей профільних наукових конференцій, де останні відображають апробацію положень дисертації. У наукових працях повною мірою відображено всі розділи рецензованої дисертації.

Ідентичність змісту автореферату основним положенням дисертації.

Зміст автореферату повністю відповідає розділам дисертації та її основним положенням. Дисертація являє собою одноособово створену кваліфікаційну наукову працю, яка містить сукупність результатів та наукових положень, винесених автором для публічного захисту, має внутрішню єдність і свідчить про особистий внесок автора в науку. Тематика досліджень відповідає паспорту спеціальності 02.00.05 — електрохімія.

Зауваження щодо змісту дисертації та автореферату:

1. В тексті дисертації та автореферату наявні друкарські помилки або несталі, незвичні терміни, зокрема наскрізь в тексті зустрічаються такі фрази або терміни: «підложка» замість підкладка (наприклад, стор. 86, 277 дисертації, стор. 5 автореферату) «водяні розчини» (наприклад, стор. 48 дисертації та стор. 14 автореферату), «електроактивні частки» (стор. 4 автореферату), «...систем, які містять частки з розмірами...» (стор. 57 дисертації) «частки суспензійного електроліту», «часточки» тощо замість частинки, «алотропна форма» (щодо α -фази PbO_2 , стор. 4 автореферату, стор. 9 дисертації), «анодна галузь» замість анодна область (стор. 12 автореферату), «... у діапазоні щільностей струму» замість густини струму (стор. 26 автореферату, стор. 337, 338 дисертації), «параметр елементарного гнізда» замість параметри елементарної комірки (стор. 304, 306 дисертації); в записі $[Pb(CH_3SO_3)]_n^{(2n)+}$ пропущено мінус ($[Pb(CH_3SO_3)]_n^{(2-n)+}$, стор. 14 автореферату); наведена формула (3.3) механізму нуклеації на стор. 71: $(j-j_1)^{1/3} = [(zFK_\alpha)^3(t-t_\alpha)^3 + zFK_\beta((t-t_\beta)^3)]^{1/3}$ є результатом нерозшифрованого у роботі та незрозумілого перетворення порівняно з вихідною формулою (3.1).

2. Суттєво покращило б роботу над дисертацією введення списку скорочень та умовних позначень. Деякі одиниці вимірювання наведено у несистемному вигляді (наприклад, ангстрем, Å, замість нанометрів, стор. 304, 306 дисертації)

3. Літературні джерела 59-60 не відповідають встановленим вимогам оформлення (стор. 346), стаття 99 списку використаних джерел містить

інформацію про анодні процеси окиснення Cr(III) —Cr(VI), а не Cr(III) — Cr(IV) як описано в тексті розділу 1 (стор. 25). Назва статті 162 переліку (Shiyun, A. Preparation of Ce-PbO₂ modified electrode and its application in detection of anilines / A. Shiyun, G. Mengnan, W. Zhang [et al.] //Talanta. – 2004. – Vol. 62, № 2. – P. 445–450.) не відповідає інформації щодо впливу добавок ПАР та ПЕ в електроліті. Доречи, скорочення ПЕ в тексті не розшифровано, що унеможлиблює однозначну інтерпретацію тексту.

4. Систематизація матеріалів для малозношуваних анодів в Табл.1.1 (стор. 39 дисертації) виконана неякісно з огляду на формули «NiMO₄ M= La, Pr, Nd», «ABO₂, ABO₄·xMO₂», що не розшифровані, «NiOx» , «MxWO₃» — діапазон зміни параметру *x* не вказано тощо.

5. Графічна інтерпретація даних в дисертації іноді потребує редагування. Наприклад, Рис. 4.1, б (стор. 104) містить негативний діапазон -20 ... 0, коли вісь абсцис описує завідомо позитивне відношення концентрацій метансульфонат-іону до концентрації Pb(II). Параметр *x* на Рис. 4.1, а (стор. 104) не розшифровано.

6. Нормалізація рентгенограм одержаних зразків дозволила б більш якісно порівнювати ефекти впливу добавок на процес електрокристалізації одержуваного покриття (Рис. 4.25 – 4.27, 5.16-5.20 тощо).

7. Наведений на стор. 180 «незвичайний для фотоелектронної спектроскопії ефект» збільшення енергії зв'язку зі зменшенням ступеню окиснення для Pb 4f_{7/2} міг би знайти пояснення з точки зору впливу заповненого *f*-підрівня або лантаноїдного стиснення.

8. Важливим аспектом впливу іонних та інших добавок на модифіковані покриття є параметри елементарної комірки кристалічної ґратки одержаних матеріалів, навіть якщо вони не дозволяють прослідкувати певні закономірності відносно розміру частинки іону металу тощо, такі дані, безумовно, становили б науковий інтерес.

9. На думку опонента використана термінологія щодо початкових стадій механізму нуклеації («миттєва» та «прогресивна», стор. 68) є невдалою замість (уповільнена та прискорена, миттєва (?)), або було б доречним введення відомої термінології щодо лімітуючих стадій кристалізації – зростання або утворення зародків кристалізації тощо.

10. На думку опонента оцінка кількості катіонних вакансій кристалічної ґратки плюмбум(IV) оксиду надала б більш деталізовану інформацію щодо впливу іонних добавок, ПАР на структурні та інші властивості покриття. Модель катіонних вакансій щодо оксидів мангану була розвинута P.Ruetschi (та може з успіхом застосовуватися до плюмбум(IV) оксиду (*P. Ruetschi and R. Giovanoli. On the presence of OH⁻ ions, Pb²⁺ ions and cation vacancies in PbO₂ // Power Sources 13 (1991): 81*).

Наведені вище зауваження в ніякій мірі не впливають на сформульовані у роботі положення, що виносяться на захист, високий науковий рівень дисертації Т.В. Лук'яненко та наявність наукової новизни, практичну цінність та значущість результатів.

Висновок. Дисертаційна робота Лук'яненко Тетяни Вікторівни «Електроосадження композиційних електрокаталізаторів на основі PbO₂ з метансульфонатних електролітів» за спеціальністю 02.00.05 — електрохімія, є завершеною працею, в якій отримані нові науково-обґрунтовані результати, що в сукупності вирішують конкретну наукову проблему суттєвого значення, а саме на основі встановленого взаємозв'язку між особливостями формування, будовою та активністю, реакційною здатністю оксидних матеріалів на основі плюмбуму(IV) у електрокаталітичних та інших процесах запропоновано концепцію створення функціональних матеріалів у цій системі.

За актуальністю обраної теми, науковою новизною і практичним значенням отриманих результатів дисертація Лук'яненко Тетяни Вікторівни «Електроосадження композиційних електрокаталізаторів на основі PbO₂ з метансульфонатних електролітів» відповідає вимогам пп. 9, 10 "Порядку

