

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Полтавець Вероніки Володимирівни «Електрохімічне формування та властивості електродних матеріалів на основі MnO_2 », представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Актуальність теми. На даний час MnO_2 та різноманітні композити на його основі широко використовуються як каталізатори та електродні матеріали сучасних акумуляторів і суперконденсаторів, при цьому одним з перспективних методів його отримання є анодне осадження MnO_2 з розчинів солей Mn^{2+} . Не дивлячись на досить велику кількість робіт по дослідженню механізму електроосадження плівок MnO_2 , до цього часу не існує єдиної думки щодо окремих стадій електроокиснення іонів Mn^{2+} , хоча їх визначення вельми актуально для розробки способів стабілізації хімічного складу плівок та створення високоефективних електрохімічних систем на основі MnO_2 .

Усі ці обставини визначають **актуальність** роботи Полтавець В.В., спрямованої на встановлення закономірностей анодного окиснення Mn^{2+} -іонів, виявлення чинників впливу на хімічний склад та властивості оксидної плівки MnO_x . Розв'язання поставлених завдань, крім незаперечного фундаментального значення, має пряме і важливе практичне значення.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих у дисертації базується на теоретичних розробках та значному обсязі одержаних експериментальних результатів. Комплексний підхід та співставлення результатів, одержаних різними методами, дозволили дисертантці зробити однозначні висновки щодо особливостей перебігу електрохімічних та хімічних процесів при осадженні плівок на основі MnO_2 .

Достовірність і новизна одержаних результатів. Результати одержані з використанням сучасних електрохімічних та фізико-хімічних методів досліджень, тому їх достовірність не викликає сумнівів.

В роботі одержані нові наукові результати:

1. Розраховано термодинамічні параметри окисно-відновних систем, які виникають при анодному окисненні сполук іонів Mn^{2+} та на цій основі обґрунтовано сукупність можливих механізмів процесу $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_x$.
2. Показано, що в перхлоратних та сульфатних розчинах в області $\phi < \phi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$ домінує маршрут: $\text{Mn}^{2+} + \bullet\text{O}^- \rightarrow \text{MnO}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{MnO}(\text{OH}) - e \rightarrow \text{MnO}_2$, а в області $\phi > \phi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$ до нього додається пряме електроокиснення іонів Mn^{2+} .
3. В ацетатних та акрилатних розчинах перебігає лише пряме одноелектронне окиснення комплексів MnL^+ з подальшим диспропорціонуванням продукту MnL^{2+} та гідролізом MnL^{2+} і кінцевої форми MnL^{3+} до $\text{MnO}(\text{OH})$ і MnO_2 , відповідно.

4. Знайдена кількісна залежність, що характеризує вплив вмісту сполук Mn^{3+} в плівці MnO_x на її каталітичну активність на прикладі реакції окиснення глюкози.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Запропоновано використовувати акрилатні розчини як електроліт для нанесення оксидних плівок мангану. Використання цих розчинів дало можливість отримувати щільні високостійкі плівки MnO_x на поверхні сталі, які виявились ефективними при виготовленні електродів Fe/MnO_x для котлів прямого нагріву теплоносія змінним струмом.
2. Показано, що експрес оцінку каталітичної активності плівок MnO_x в реакціях з переносом кисню можна проводити хроноамперометричним методом за співвідношенням струму процесу $Mn^{2+} \rightarrow MnO_x$ на поверхні плівки MnO_x і Pt у ході її формування.

Загальний аналіз змісту роботи.

Дисертаційна робота Полтавець В.В. викладена на 147 сторінках, містить 41 рисунок та 25 таблиць, складається зі вступу, літературного огляду, трьох експериментальних розділів, висновків, переліку використаних джерел, що містить 135 найменувань, та трьох додатків на 8 сторінках.

У **вступі** подано коротку характеристику роботи. За змістом і об'ємом вступ повністю відповідає існуючим вимогам.

Перший розділ містить огляд літератури за темою дисертації. Розглядаються відомі механізми електроокиснення йонів Mn^{2+} в кислих водних розчинах та зазначаються дискусійні аспекти описаних схем формування оксидної плівки. Приділяється увага наявності в осаді різних форм оксидів мангану і пов'язані з присутністю сполук $Mn(III)$ фізико-хімічні, каталітичні та інші властивості електроосаджених плівок. Приведені приклади практичного застосування манган (IV) оксиду. На основі літературного пошуку обґрунтовано вибір теми дисертаційної роботи та сформульовано завдання дослідження.

У **другому розділі** наведено методику квантово-хімічного моделювання, методи експериментальних досліджень та описані експериментальні установки.

У **третьому розділі** приведені результати квантово-хімічного моделювання можливих маршрутів окиснення катіонів Mn^{2+} в складі однорідних, монозаміщених та гідралізованих форм аквакомплексів. Показано, що термодинамічно стійкою формою при $z=+2$; $+3$ є гексааквакомплекс мангану, а будь-яка форма при $z=+4$ є неможливою. Перехід від $z=+3$ до $z=+4$ реалізується лише в гідралізованих системах. Аналізувалася структура комплексів, розподіл електронної густини в них і величини енергії переходу електрона ΔE_e . Показано, що для мангану в ступенях окиснення $+2$ і $+3$ характерним є октаедричне оточення центрального атома. При переході від шести лігандів до п'яти в усіх комплексах у якості базової конфігурації розглядався октаедр. Значення стандартних потенціалів реакцій в досліджуваних системах розраховувалися з використанням величини ΔE_e . Співставлення термодинамічних характеристик різних комплексів мангану дозволяє визначити низку найбільш ймовірних реакцій, які здатні реалізовуватись на електроді. За анодних потенціалів, що перевищують 1 В, можуть перебігати дві реакції – електроокиснення аквакомплексів Mn^{2+} і молекул води. У зв'язку з тим, що величини стандартних потенціалів реакцій електроокиснення йонів Mn^{2+} у складі різних аквакомплексів в ряді випадків близьки

або більші від потенціалу електроокиснення води, була припущена можливість окиснення аквакомплексів мангану реакційноактивними частинками, які з'являються на аноді внаслідок процесу розкладання води при потенціалах $\geq 1,2$ В (рН 1÷5), тобто радикалами $\bullet\text{O}^-$ і $\bullet\text{OH}$.

Показано, що введення до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексу Mn^{2+} негативно заряджених лігандів призводить до зменшення стандартного потенціалу реакцій $\text{Mn}^{2+} - e \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. Так, якщо у випадку сульфоаквакомплексів $\Delta\phi^0$ становить 0,19 В, то для акрилатних комплексів ця різниця досягає 0,92 В. Для ацетатних та акрилатних аквакомплексів мангану присутність у внутрішній координаційній сфері аквакомплексів мангану йонів As^- чи Ak^- має суттєвий вплив на механізм їх окиснення. Завдяки впливу карбоксильної групи одноелектронний перехід $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ відбувається при потенціалах, коли на електроді немає продуктів електроокиснення молекул води.

Четвертий розділ присвячений результатам дослідження кінетичних закономірностей електроокиснення Mn^{2+} -йонів в розчинах різного складу. Показано, що поляризаційні залежності, виміряні в перхлоратних і сульфатних електролітах, подібні між собою і незначно відрізняються лише величиною анодної поляризації. В обох випадках потенціал початку електроокиснення Mn^{2+} -йонів співвідноситься з потенціалом реакції окиснення води. У сукупності з результатами квантово-хімічних розрахунків припущено, що анодне окиснення однорідних аквакомплексів $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ та їх сульфозаміщених форм в області потенціалів 1÷1,5 В здійснюється продуктами електроокиснення молекул води $\bullet\text{OH}$ та $\bullet\text{O}^-$, при цьому у присутності у внутрішній координаційній сфері аквакомплексів мангану йонів SO_4^{2-} або HSO_4^- послаблюється зв'язок молекул води з центральним атомом, що збільшує швидкість хімічної стадії її заміщення на $\bullet\text{OH}$ чи $\bullet\text{O}^-$ радикали. Наявність реакції хімічної взаємодії комплексів з $\bullet\text{OH}$ чи $\bullet\text{O}^-$ радикалами проявлявся в специфічних формах циклічних поляризаційних залежностей в результаті того, що початку кристалізації осаду, здатного відновлюватися в катодному циклі, передують уповільнені стадії гідролізу і дегідратації. Співставлення потенціалів осадження MnO_x в ацетатному розчині зі стандартним окисно-відновним потенціалом моноацетатних аквакомплексів мангану свідчило про превалювання механізму прямого електроокиснення Mn^{2+} -йонів у складі цих комплексів.

У **п'ятому розділі** показано, що фазовий склад та морфологія отриманих плівок MnO_x залежить від температури, при якій вони формувались: з підвищенням температури структура плівок змінюється від аморфної до полікристалічної та змінюється співвідношення форм $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ на користь сполук Mn^{3+} .

Каталітичні властивості плівок MnO_x досліджувались на прикладі реакції окиснення глюкози; встановлено, що їх каталітична активність відносно реакцій з переносом кисню залежить від співвідношення вмісту в них сполук Mn^{3+} і Mn^{4+} . З акрилатного електроліту отримані щільні покриття MnO_x промислові випробування яких показали, що ці плівки, нанесені на сталеву основу, здатні витримувати довготривале електричне навантаження в котлах прямого нагріву теплоносія змінним електричним струмом.

Дисертаційна робота завершується висновками, в яких узагальнено отримані результати, та містить 3 додатки: акт впровадження результатів дисертаційної роботи, відомості щодо промислового використання електродів Fe/MnO_x в

електричних котлах «Енергія» і інших об'єктах, а також список публікацій за темою дисертації.

До дисертаційної роботи є такі зауваження:

1. Не досить обгрунтовано вибір програми GAMESS для розрахунку складних реакцій, де є електрохімічні стадії. У програмі GAMESS реалізований тільки метод прямого пошуку перехідного стану TS, хоча існує, наприклад, програма Gaussian 03, в якій реалізовано три методи для пошуку перехідного стану: TS та методи квадратичного синхронного транзита (QST2 и QST3). Чи не є програма GAMESS занадто спрощеною для виявлення окремих стадій електроокиснення катіонів Mn^{2+} та визначення механізму, за яким перебігає реакція електроосадження MnO_2 ?
2. У розділі 3 розглянуто електроокиснення Mn^{2+} -йона у складі однорідного аквакомплексу до стану Mn^{3+} , для чого були розраховані енергетичні характеристики кластерів складу $[Mn(H_2O)_n]^{z+} (H_2O)_{6-n}$ при $z=+2, +3$, однак не пояснено, які вихідні величини були закладені при обчисленні цих характеристик. При визначенні енергетичних характеристик інших комплексів мангану також доцільно було б більш детально описати процедуру розрахунків..
3. На рис.3.4 не показані лінії зв'язків у комплексі. Стверджується, що іон SO_4^{2-} і три молекули води розташовуються по екваторіальних зв'язках, при цьому вплив сульфат-йона призводить до деформації квадрата, що не ясно з рисунка. Крім цього, на деяких рисунках (3.5, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10) також не всі зв'язки продемонстровано, із-за чого структура комплексів не зрозуміла.
4. З отриманих у дисертації експериментальних та теоретичних результатів авторкою запропоновано механізм електроокиснення іонів Mn^{2+} у перхлоратних та сульфатних розчинах за участі радикалів $\bullet O^-$ або $\bullet OH$, Для підтвердження цього механізму бажано було б провести розрахунок відповідності експериментально вимірної щільності струму електроокиснення з теоретично можливою за запропонованою схемою реакцій.
5. У дисертації стверджується, що кінетичні закономірності анодних електрохімічних реакцій за участю сульфоаквакомплексів мангану, які присутні в сульфатних електролітах, подібні до отриманих в перхлоратних розчинах. Але форма поляризаційної кривої для цих електролітів при потенціалі реверсу, який перевищує потенціал максимуму анодного піку (аналогічно рис.4.7 б.), у даному випадку не визначалась. Для більш детального вивчення цих процесів в сульфатних електролітах, а також в ацетатних та акрилатних електролітах бажано було б також визначити форму поляризаційної кривої в залежності від потенціалу реверсу та дослідити потенціостатичні і, τ -залежності.
6. У дисертації показано, що при зменшенні температури електроосадження змінюється співвідношення форм Mn^{3+}/Mn^{4+} на користь сполук Mn^{3+} , однак причини цього явища не пояснені. При цьому каталітичні властивості плівок MnO_x відносно реакцій з переносом кисню залежали від співвідношення вмісту в них сполук Mn^{3+} і Mn^{4+} та досягали максимуму в осаді з $x=1,895$. Чому

значення x наведено з точністю до 3-го знаку після коми, наскільки це достовірно, та яка була точність експерименту?

7. Для ацетатного електроліту при температурі 50°C утворення осадів зі значними тріщинами пояснюється за рахунок того, що плівка набуває виражену кристалічну структуру, а також за рахунок зміни міри гідратації (вмістом кристалізаційної води) в оксиді, яка залежить від умов формування осаду, зокрема, температури електроліту. Не зрозуміло, який з цих механізмів найбільш вірогідний, та чи відпалювались ці плівки після їх електроосадження.
8. Як було показано в розділах 3 та 5, тривалентний манган в електролітичній плівці MnO_x може бути присутній у вигляді сполуки $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Стверджується, що моделювання електрохімічної реакції окиснення цієї молекули показало, що вона повинна мати надзвичайно низький опір, однак наведене у дисертації пояснення з точки зору структури молекули не дає можливості зрозуміти її низький опір.

Однак, наведені зауваження ніяк не зменшують наукової цінності цієї роботи. На мою думку, дисертаційну роботу Полтавець В.В. варто охарактеризувати як виконане на належному науковому рівні завершене, в межах поставленого завдання, дослідження, яке за актуальністю, новизною, обсягом експериментальних даних і теоретичних узагальнень та практичною значимістю 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 присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Завідувач відділу електрохімії і фотоелектрохімії
неметалічних систем Інституту загальної та
неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
НАН України,
доктор хімічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України

Г.Я. Колбасов

Підпис Г.Я. Колбасова засвідчую.
Вчений секретар ІЗНХ
ім. В.І. Вернадського НАН України,
кандидат хімічних наук

Л.С. Лисюк

*Відгук надіслано до спеціалізованої
вченої ради 12.09.2019р.*