Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гиренка Дмитра Вадимовича "Електрокаталітичні процеси в низькоконцентрованих розчинах NaCl", представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 –електрохімія (102 - хімія)

Актуальність обраної теми дисертації. Дисертаційна робота **Гиренка Д.В.** присвячена встановленню закономірностей електрокаталітичних процесів, що реалізуються на електродах в низькоконцентрованих розчинах NaCl, і розробка на їхній основі ефективних електрокаталізаторів синтезу натрію гіпохлориту.

Під електрокаталізом мається на увазі селективне та каталітичне прискорення електродних реакцій за допомогою матеріалу електрода. В останні роки велика увага приділяється синтезуванню та оптимізації електродних матеріалів для різних електрохімічних процесів, які протікають в хімічних джерелах струму, в паливних елементах і сенсорах а також при виробництві низки корисних речовин у промисловості. Розчини натрію гіпохлориту широко використовують для очистки питної води в системах централізованого її постачання та для знезараження стічних вод. У сучасній медичній та ветеринарній практиці низькоконцентровані розчини натрію гіпохлориту (НГХ) знаходять широке застосування в якості антисептичних та дезінфекційних засобів широкого спектра дії для обробки шкіри, слизових оболонок, опіків, ран і інструментів, а також у вигляді інфузій для прямої детоксикації організму, лікування гепатитів, ВІЛ, наслідків інших вірусних захворювань.

Виконані в дисертаційній роботі **Гиренка Д.В.** дослідження електрокаталітичних процесів, що реалізуються в низькоконцентрованих розчинах NaCl, та розробка керованого електрохімічного синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту з високим виходом за струмом є

актуальною науковою та прикладною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної хімії ДНВЗ "Український державний хіміко-технологічний університет" відповідно до планів науково-дослідних робіт цього закладу і завдань наступних держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: "Розробка наукових засад синтезу розчинів натрію гіпохлориту та озону медичного призначення", номер держреєстрації 0104U005993 (2004-2009 р.р.); "Нанокомпозиційні оксидні електрокаталізатори для процесів окислення за участю оксигенвмісних радикалів", номер держреєстрації 0112U002062 (2012-2014 р.р.); "Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів", номер держреєстрації 0114U002802 (2014-2018 р.р.); "Керований синтез металоксидних матеріалів із прогнозованими властивостями", номер держреєстрації 0115U003160 (2015-2017 р.р.); "Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів", номер держреєстрації 0116U001490 (2016-2018 р.р.); "Проточні модульні системи для електрохімічного синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту медичного та ветеринарного призначення", номер держреєстрації 0119U002002 (2019-2021 р.р.)

Дисертаційна робота **Гиренка Д.В.** являє собою обґрунтоване, логічно побудоване, завершене наукове дослідження. Вона складається з анотації на двох мовах, вступу, десяти розділів, висновків, списку використаних першоджерел та додатків. Повний обсяг дисертації становить 383 сторінки і включає 179 рис., 60 табл., список використаних літературних першоджерел (314 найменувань) на 30 сторінках та 8 додатків на 34 сторінках.

У вступі (7 сторінок) обґрунтовано тему та актуальність роботи, сформульовано її мету та задачі, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

Огляд літератури за темою дисертації, представлений **в першому розділі** (32 сторінки), відображає сучасний стан розглянутої проблеми.

Аналіз літератури показав практично повну відсутність систематичних досліджень електрохімічних процесів, які реалізуються на анодах в низькоконцентрованих розчинах натрію хлориду. Переважна більшість робіт присвячена вивченню закономірностей протікання реакції виділення хлору у висококонцентрованих розчинах NaCl на поверхні оксидних каталізаторів, які містять, найчастіше, оксиди рутенію та іридію. Ключовим і найбільш складним завданням для вирішення вищезазначеної проблеми є створення анода із заданою електрокаталітичною активністю і селективністю, що в свою чергу неможливе без розуміння природи процесів, які реалізуються в низькоконцентрованих хлоридних розчинах при анодних поляризаціях. В кінці розділу обґрунтовані мета і актуальність дисертаційної роботи та сформульовані задачі для досягнення поставленої мети.

В другому розділі (7 сторінок) охарактеризовано об'єкти досліджень. Перераховано та коротко описано електрохімічні, фізико-хімічні та фізичні методи досліджень.

Третій розділ (27 сторінок) присвячено дослідженню анодної поведінки платини і платинованого титану в розчинах NaCl. Показано, що поверхня платини може знаходитися у пасивному окисненому і активному відновленому стані. Електроліз розчинів NaCl у всьому діапазоні концентрацій зазвичай протікає на окисненій анодній поверхні. На активній відновленій поверхні платини можливий перебіг як прямого електрохімічного окиснення Cl^-, так і його вторинне хімічне окиснення лабільними оксигенвмісними частинками типу OH_{ads}. Основними продуктами є гіпохлоритна кислота і молекулярний хлор, які десорбують з поверхні електрода і розчиняються в об'ємі розчину. На окисненій поверхні утворення гіпохлориту відбувається безпосередньо на поверхні шару фазових оксидів платини за участю міцно зв'язаних хемосорбованих оксигенвмісних частинок OH_{ads} та O_{ads}. Збільшення ступеня заповнення поверхні інертними оксигенвмісними частинками призводить до істотного збільшення швидкості утворення хлорату та зменшення виходу за струмом

гіпохлориту. Розділ закінчується короткими висновками.

Четвертий розділ (61 сторінка) присвячено дослідженню процесів електросинтезу натрію гіпохлориту на платинованому титані. Показано, що нанесення платини на пористу титанову підкладку призводить до 5-10 кратного зростання електрохімічних активної поверхні електрода. При цьому вольтамперометричні вимірювання показали, що на анодах із пористого платинованого титану в 1 М $HClO_4$ поляризація на 140 мВ, а в 1,0-2,0 М NaCl на 400-500 мВ менша у порівнянні з непористими зразками Ti/Pt і металевою платиною. Пористий платинований титан був більш ефективним, ніж непористий анод – при електролізі концентрованих розчинів (1,0-2,0 М) при габаритних густинах струму 20-60 мА/см^2 вихід за струмом (ВС) гіпохлориту на ньому був близьким до 85-90 %, а ВС хлорату був меншим 7 %. Встановлено, що термообробка пористого платинованого титану при 400 °С призводить до зростання ВС(NaClO) при електролізі 0,15 М розчину NaCl і низьких густинах струму (20-40 мА/см^2) з 32 до 54 %. Також вивчено та проаналізовано вплив домішки натрію бікарбонату на закономірності синтезу натрію гіпохлориту в електролізері з розділеними електродними просторами. Натрій гідрокарбонат може виступати як буферізуюча домішка при синтезі розчинів НГХ з розділенням електродних просторів. У тексті розділу 4 приводяться короткі висновки.

П'ятий розділ (50 сторінок) присвячено дослідженню композиційних анодів з активним покриттям на основі оксидів металів. Представлено та проаналізовано великий обсяг експериментального матеріалу. Встановлено кореляційну залежність між перенапругою виділення кисню у фонових розчинах та каталітичною активністю і селективністю електродів по відношенню до реакцій синтезу гіпохлориту та хлорату. Показано, що оксиди паладію є основними центрами адсорбції води, і їх наявність в покритті сприяє гідроксилюванню поверхні анода. Саме ця властивість сполук паладію забезпечує його високу електрокаталітичну активність в реакції утворення гіпохлориту, в якій беруть участь оксигенвмісні частинки

з низькою міцністю зв'язку, а ефективним електрокаталізатором синтезу натрію гіпохлориту є покриття на основі SnO_2, модифікованого одночасно паладієм (5-15 ат.%) і платиною (5-10 ат.%).

Встановлено, що діоксидно-свинцеві електроди проявляють високу каталітичну активність по відношенню до реакцій з перенесенням оксигену. Реакція виділення кисню на них реалізується з досить високою перенапругою. Ця обставина робить електрод з покриттям на основі діоксиду свинцю ще одним вдалим об'єктом для підтвердження взаємозв'язку перенапруги виділення кисню і каталітичної активності по відношенню до реакції синтезу натрію гіпохлориту. У тексті розділу 5 приводяться короткі висновки.

Шостий розділ (41 сторінка) присвячено дослідженню анодів з активним покриттям на основі модифікованої паладієм платини. При порівнянні виходів за струмом гіпохлориту і хлорату в низькоконцентрованих розчинах NaCl на різних анодах Ti/Pd, Ti/Pt-Pd, Ti/IrO_x, Ti/RuO_x-IrO_x, відновленій та окисненій поверхнях Ti/Pt з поляризаційними кривими виділення кисню в 1,0 М розчині $HClO_4$ була виявлена кореляція між каталітичною активністю поверхні по відношенню до реакції синтезу ClO^- і величиною поляризації реакції виділення кисню. Дана кореляція демонструє, що максимально ефективними анодами з металевими композиційними електрокаталітичними покриттями для синтезу NaClO є електроди, на яких виділення кисню в 1,0 М розчині $HClO_4$ реалізується при потенціалах 1,56-1,66 В. Показано, що як додатковий кореляційний критерій можна використовувати величину поляризації анода в хлоридовмісному розчині. Максимальну каталітичну активність по відношенню до реакції синтезу NaClO проявляють аноди, на яких окиснення Cl^- реалізується в діапазоні потенціалів 1,15-1,25 В в залежності від густині струму. При цьому, чим нижча поляризація, тим вищий вихід гіпохлориту за струмом. Що стосується електрокаталітичної активності і селективності по відношенню до реакції синтезу натрій гіпохлориту в низькоконцентрованих

розчинах NaCl, стабільності і ресурсу роботи, а також простоти отримання найкращим чином проявили себе титанові аноди з двошаровим покриттям: перший шар – платина (1-2 мг/см^2), другий – металевий паладій (0,5-1,0 мг/см^2). Розділ завершується висновками.

Сьомий розділ (24 сторінки) присвячено встановленню закономірностей протікання катодних процесів при синтезі високочистих розчинів натрію гіпохлориту. Встановлено, що при електролізі розчинів NaCl в електролізері без діафрагми для мінімізації втрат НГХ внаслідок його відновлення на катоді і зменшення швидкості накопичення хлорату електроліз необхідно проводити при максимально можливих катодних густинах струму. Для цього катоди повинні мати поверхню з мінімальним коефіцієнтом шорсткості. Якщо анодом є електрод з досить високим ВС хлоратів, наприклад, платинований титан, то доцільно застосувати катод із платинованого титану, на якому відбувається відновлення хлоратів з помітним ВС. Для мінімізації перетворення гіпохлориту в хлорат на аноді і відновлення іонів гіпохлориту на катоді електроліз необхідно проводити при мінімальній швидкості руху розчину відносно електродів. У тексті розділу 7 приводяться короткі висновки.

Восьмий розділ (28 сторінок) присвячено вивченню властивостей низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту. Показано, що для досягнення мінімального ступеня розкладання гіпохлориту натрію в його розчинах протягом зберігання оптимальне початкове значення pH_0 синтезованих розчинів має бути на рівні 9,2-9,5. Початкове значення pH_0 залежить від організації і параметрів електролізу, з одного боку, та від чистоти води і натрію хлориду, з іншого. Встановлено, що мікродомішками, які проявляють максимальний негативний вплив на стабільність розчинів НГХ, є: Co(II), Cu(II), Mg(II), Al(III), $K_3[Fe(CN)_6]$, у меншій мірі на неї впливають Ni(II), Fe(III), $K_4[Fe(CN)_6]$. Розділ 8 завершується висновками.

В дев'ятому розділу (14 сторінок) наведені встановлені закономірності синтезу гіпохлориту в умовах накопичувального електролізу в

електролізерах з розділеними і нерозділеними електродними просторами. Показано, що при електролізі низькоконцентрованих розчинів NaCl в електролізері без розділення електродних просторів протягом перших 20-30 хв. внаслідок утворення $HClO/ClO^-$ відбувається зростання і подальша стабілізація pH електроліту на рівні 8,5-9,5. При збільшенні виходу активного хлору (АХ) за струмом pH розчину зростає до більш високих значень. При ВС(АХ) → 100 % усі OH^--іони, що утворюються на катоді, витрачаються на утворення ClO^- і pH системи може досягнути значень 9,5-10,0, за яких частка форми ClO^- наблизиться до 100 %. Збільшення концентрації хлориду натрію призводить до зростання pH, збільшення вмісту АХ і більш істотного зростання концентрації хлорату. Вихід АХ за струмом в процесі електролізу зменшується як за рахунок його часткового відновлення на катоді, так і завдяки окисленню на аноді з утворенням ClO_3^-. Ці процеси мають дифузний характер, завдяки чому при збільшенні інтенсивності перемішування електроліту збільшується концентрація хлорату і зменшується концентрація АХ. Розділ 8 завершується висновками.

Десятий розділ (15 сторінок) присвячено створенню автономних генераторів розчинів натрію гіпохлориту. Розроблені компактні проточні електрохімічні комірки з катодом із титану марки ВТ1-0 і титановим трубчастим анодом, покритим оксидами платини і паладію, дозволили створити оригінальну конструкцію високоефективних електрохімічних пристроїв для синтезу високочистих розчинів гіпохлориту натрію.

Створені прототипи електролізерів успішно пройшли лабораторні і дослідні випробуванння. Результати тривалого отримання дослідних партій розчинів натрію гіпохлориту показали правильність концепції, яка була покладена в основу конструкції даних пристроїв.

Висновки дисертаційної роботи (3 сторінки) резюмують основні результати роботи та викладені у 8 пунктах.

Здобувачем виконано фундаментальне наукове дослідження та одержані **нові наукові результати** серед яких, як найбільш суттєві, можна відмітити

наступні:

- встановлено кореляційну залежність, яка пов'язує перенапругу виділення кисню в фонових розчинах з каталітичною активністю і селективністю електродів по відношенню до реакцій синтезу гіпохлориту і хлорату;

- встановлено, що електрокаталітична активність електродів по відношенню до анодних процесів в низьконцентрованих хлоридних розчинах зумовлена міцністю зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних частинок різної природи з поверхнею анода. Участь в окисленні Cl^- лабільних оксигенвмісних частинок збільшує швидкість утворення гіпохлориту і веде до гальмування небажаних реакцій виділення кисню і синтезу хлоратів та хлоритів;

- вперше показано, що модифікування поверхні анодів паладієм дозволяє істотно підвищити їх селективність по відношенню до синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих хлоридних розчинах завдяки утворенню фазового оксиду PdO. Встановлено, що електрокаталітична активність паладійвмісних електрокаталізаторів пов'язана з високою спорідненістю поверхні до гідроксилювання;

- у разі використання електродів із платинованого титану для синтезу розчинів натрію гіпохлориту запропоновано проведення електролізу в режимі реверсу струму. Проведення процесу в такий спосіб дозволяє збільшити вихід за струмом натрію гіпохлориту майже в два рази при суттєвому зменшенні кількості хлоратів (до п'яти разів);

Основні результати роботи опубліковані у 38 наукових працях, зокрема: в 1 розділі колективної монографії; у 25 статях в провідних фахових виданнях України та в закордонних періодичних фахових виданнях, серед яких 11 - видання, що входять до наукометричної бази Scopus; в 9 тезах та матеріалах конференцій, в 3 патентах України на корисну модель. Роботу апробовано на авторитетних вітчизняних та міжнародних конференціях. Зміст автореферату в цілому відповідає змісту дисертації.

Практичне значення одержаних результатів. В результаті виконання дисертаційної роботи **Гиренка Д.В.** розроблені фізико-хімічні засади високопродуктивного синтезу розчинів натрію гіпохлориту, які використовуються в медицині та в комунальному господарстві. На основі результатів проведених досліджень розроблено та впроваджено промислову технологію отримання ветеринарних препаратів Септокс і Ветокс-1000 (ТОВ "Бровафарма", м. Бровари) та універсального дезінфектанту Секобрен (ТОВ "Укртек Ко", м. Київ).

При ознайомленні з дисертаційною роботою виникли деякі запитання та зауваження:

1. Автором проведені дослідження каталітичної активності і селективності низки електродних матеріалів по відношенню до анодного синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентованих розчинах NaCl. Для оцінки продуктивності досліджених електродних матеріалів визначені виходи цільового продукту за струмом, запропоновано і сформульовано кореляційний критерій оцінки каталітичної активності і селективності анодів для синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчина NaCl по перенапрузі виділення на них кисню у фонових розчинах та проаналізовані сумарні гальваностатичні анодні вольтамперні криві. При цьому в дисертації чітко не сформульовані використані критерії оцінки каталітичної активності досліджених електродних матеріалів, якими, зазвичай, є густина струму обміну, зниження поляризації цільового електродного процесу, зменшення кутових тафелевих коефіцієнтів тощо.

2. У таблицях (5.2-5.6) 5-го розділу наведені дані про струми обміну і тафелеві кутові коефіцієнти вольтамперних кривих. З огляду на те, що на досліджених анодах в розчинах NaCl протікає кілька паралельних реакцій (утворення гіпохлориту, хлорату, хлориту, виділення кисню і хлору), ці дані є сумарними або усередненими і не характеризують одну з протікаючих реакцій, а саме реакцію синтезу натрію гіпохлориту. Можливо, варто було б спробувати використати дані про виходи гіпохлориту за струмом для

отримання парціальних вольтамперних кривих його синтезу, обробка яких дозволила б визначити кінетичні параметри анодного синтезу саме натрію гіпохлориту.

3. У роботі показано, що для отримання гіпохлориту натрію з високим виходом за струмом і зменшення його відновлення на катоді розмір катода має бути малим, а катодна густина струму високою (стор. 239-240, 244, табл. 7.2.). Однак, на стор. 248 вказано, що як анод застосовано титановий прут, площа якого вочевидь була меншою, за площу катода. Також при виборі конструкції електролізера автор зупинився на центральному розташуванні анода (додаток А, стор. 350), що обумовлює малу його площу. Як це пояснити?

4. Електрокаталітичний процес синтезу натрію гіпохлориту є гетерогенним і протікає на поверхні електрода. З тексту дисертації не зрозуміло, яким чином мікродомішки іонів металів в електроліті впливають на електрокаталітічну активність анодних матеріалів при синтезі гіпохлориту (стор. 257). Очевидно, що пришвидшення розпаду гіпохлориту в розчині електроліту за присутності в ньому мікродомішок іонів низки металів є каталітичним процесом, який протікає в об'ємі електроліту, що описано в 8 розділі дисертації (стор. 277-278).

5. Для поліпшення кінетичних характеристик анодного синтезу натрію гіпохлориту як електродний матеріал в роботі використовується пористий титан (стор. 4, 82, 92, 93, 102, 104 і ін.), однак не наводяться дані про його пористість, яка вочевидь впливає на кінетику електродного процесу.

6. Не зрозуміло, чим мотивувався автор при виборі розміру електролізера для досягнення потрібної продуктивності. Як може позначитися габаритне збільшення електролізера на його продуктивність в разі потреби у великих електролізерах на промислових підприємствах? В яких кількостях потрібні розчини натрію гіпохлориту в медицині, ветеринарії та в комунальному господарстві?

7. У дисертації відсутня сторінка зі списком умовних скорочень і позначень, що ускладнює сприйняття її тексту. В основному, у тексті скорочення наведені за правилом після першої згадки. Однак на стор. 260 і 261 зустрічаються скорочення ВЗМО і НВМО, які ніде в тексті дисертаційної роботи не описані.

8. У роботі присутні помилки та описки, але не більше однієї на сторінці, наприклад, на сторінках 43, 44, 52, 54, 55, 64, 92, 98, 99, 117, 145, 151, 180, 185, 262, 268, 279, 285, а також трапляються некоректні вирази, наприклад, "з'єднання" (стор. 11, 19, 20, 79, 131 і 137) замість "сполуки", Деякі помилки ймовірно внесені текстовим редактором Word, наприклад, "каналізує процес" замість "каталізує процес" (стор. 268 та 285). У змісті немає пунктів 4.4.1. і 4.4.2. На малюнку 6.23 (стор. 247) підписи до рисунків і позначення анодних матеріалів на них не відповідають один одному.

9. Згідно тексту автореферату в розділі 5 (стор. 17) встановлено, що модифікування PbO_2 фтором і бісмутом призводить до зростання перенапруги виділення кисню з 1 М розчину $HClO_4$ та до збільшення струму обміну, а модифікування іонами кобальту призводить до зменшення перенапруги та до зменшення струму обміну. Такі результати викликають сумнів. В тексті дисертаційної роботи на стор. 183 написано, що модифікування Ti/Pt-PbO_2 електрода іонами фтору і бісмуту призводить до збільшення поляризації та зменшення струму обміну, а модифікування кобальтом навпаки. Очевидно, що в дисертації правильно описано результати такого модифікування, а в рефераті допущено описку.

10. У авторефераті дисертаційної роботи наведено сьомий висновок про вплив бікарбонату на процес анодного синтезу натрію гіпохлориту, однак, у тексті автореферату ніяких даних про це немає, при тому, що в дисертації ця інформація детально описана в підрозділі 4.4.2.

Наведені зауваження не впливають на загальне позитивне враження від роботи. Вважаю, що дисертаційна робота **Гиренка Дмитра Вадимовича "Електрокаталітичні процеси в низькоконцентрованих розчинах NaCl"**

являє собою закінчене наукове дослідження, в якому отримано, проаналізовано та узагальнено на високому сучасному науковому рівні новий і важливий експериментальний матеріал. Результати цієї роботи вносять суттєвий вклад у розвиток як теорії, так і практики електрокаталізу, а також відкривають нові можливості для вдосконалення таких систем.

Дисертаційна робота за актуальністю обраної теми, обсягом експериментального матеріалу, науковою новизною, обґрунтованістю висновків і рекомендацій відповідає вимогам до докторських дисертацій, які наведені в пунктах 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 щодо докторських дисертацій (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), і з урахуванням наведених зауважень здобувач безумовно заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент:
Завідувач лабораторії матеріалів
електрохімічної енергетики
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник Ю.К. Пірський

Підпис зав. лаб., Ю.К. Пірського засвідчую:
вчений секретар ІЗНХ ім. В.І. Вернадського
НАН України, канд. хім. наук Л.С. Лисюк

Відгук надійшов до спеціалізованої вченої ради 05.09.2020