

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію
ГИРЕНКА ДМИТРА ВАДИМОВИЧА

«Електрокаталітичні процеси в низькоконцентрованих розчинах NaCl»,
що подана на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю
02.00.05 –електрохімія

Дисертаційна робота Гиренка Дмитра Вадимовича присвячена встановленню закономірностей електрокаталітичних процесів, що реалізуються в низькоконцентрованих розчинах NaCl і розробці на їх основі ефективних електрокаталізаторів, технологічних показників та конструкції генераторів електрохімічного синтезу натрію гіпохлориту високої чистоти.

Актуальність теми роботи

Низькоконцентровані розчини натрію гіпохлориту (0,2...1,0 г/л з вмістом 5...20 г/л натрію хлориду) знаходять широке застосування як антисептичні і дезінфекційні засоби широкого спектра дії для оброблення шкіри, слизових оболонок, опіків, ран і інструментів, а також у вигляді інфузій для прямої детоксикації організму, лікування гепатитів, ВІЛ, наслідків інших вірусних захворювань.

Електрохімічний синтез низькоконцентрованих розчинів натрій гіпохлориту із гранично заданим вмістом хлоритів, хлоратів, домішок сполук малів та рН потребує вирішення низки теоретичних та прикладних задач. Такий синтез не тільки є досить чутливим процесом до присутності неорганічних мікродомішок, а й є нестабільним при зберіганні. Розклад натрій гіпохлориту з утворенням хлорату під час зберігання обмежує застосування синтезованих розчинів в медицині і ветеринарії.

Різноманіття і складність процесів, які протікають в хлоридних розчинах, викликають необхідність пошуку кореляційних параметрів, які полегши створення ефективних анодних і катодних матеріалів та конструкції генераторів синтезу гіпохлориту високої чистоти.

Тому комплексні дослідження як електродних процесів, що перебігають за участю хемосорбованих хлор і оксигеновмісних частинок, так і хімічних процесів в електроліті та встановлення взаємозв'язку між умовами одержання, складом, властивостями анодного матеріалу і його електрокаталітичною активністю і селективністю є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі фізичної хімії ДНВЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, завданням 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 рр.); “Нанокмпозиційні оксидні електрокаталізатори для процесів окислення за участю оксигеновмісних 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.); “Проточні модульні системи для електрохімічного синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту медичного та ветеринарного призначення”, номер держреєстрації 0119U002002 (2019-2021 рр.)

Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій сформульованих у дисертації, є високою. Вони ґрунтуються на аналізі науково-технічної інформації з розглянутої проблеми, грамотній постановці мети і задач дослідження, використанні сучасних методів дослідження, критичному аналізі отриманих результатів комплексу експериментальних досліджень, порівнянні одержаних результатів з результатами інших дослідників.

Достовірність результатів роботи забезпечена застосуванням сучасних методів досліджень. Дослідження кінетики електрохімічних процесів здійснювалось методами стаціонарної і циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії, хроноамперометрії; визначення виходів за струмом здійснювалось під час стаціонарного електролізу в гальваностатичному режимі; дослідження морфології поверхні, структури композиційних матеріалів, складу поверхневого шару здійснювалось методами скануючої електронної і атомно-силової мікроскопії, рентген-фотоелектронної спектроскопії, рентгенівської дифракції.

Наукова новизна результатів дисертації.

В роботі вперше:

– отримано комплексні дані про закономірності перебігу анодних процесів в низькоконцентрованих хлоридних розчинах. Показано, що особливості протікання таких процесів обумовлені участю в окремих стадіях оксигенвмісних частинок з різною міцністю зв'язку;

– встановлено кореляційну залежність між перенапругою виділення кисню в фонових розчинах і каталітичною активністю і селективністю електродів в реакції синтезу гіпохлориту і хлорату;

– встановлено, що електрокаталітична активність синтезу гіпохлориту в низькоконцентрованих 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 і хлоритів;

–показано, що модифікування поверхні анодів паладієм дозволяє істотно підвищити їх селективність по відношенню до синтезу натрію гіпохлориту із низькоконцентрованих хлоридних розчинів завдяки утворенню фазового оксиду PdO. Встановлено, що електрокаталітична активність паладієвмісних електрокаталізаторів пов'язана з високою спорідненістю поверхні до гідроксилування;

– розроблено спосіб одержання високоефективного металевого композиційного анода для синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl, за рахунок електрохімічного нанесення на титан послідовно: 1-2 мг/см² платини, 0,5-1,0 мг/см² паладію та подальшому його термообробленні в атмосфері повітря при 500-530 °С. На таких анодах в 0,15 М NaCl при щільності струму 40-60 мА/см² електроліз протікає з ВС(NaClO) = 94...97% при ВС(NaClO₃) менше 0,5%;

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

– на основі встановлених закономірностей перебігання електродних процесів в низькоконцентрованих розчинах NaCl сформульовані вимоги до організації високоефективного синтезу розчинів натрію гіпохлориту. А також розроблено концепцію автономних електрохімічних пристроїв використанням розроблених електрокаталізаторів.

Загальна характеристика дисертації

Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, десяти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 383 сторінки; 179 рисунків по тексту; 60 таблиць по тексту; 2 рисунки та 1 таблиця на окремих сторінках; список використаних літературних джерел із 314 найменувань на 30 сторінках; 8 додатків на 34 сторінках.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, показано зв'язок з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і завдання дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

Перший розділ присвячено комплексному критичному аналізу літератури за темою дисертаційної роботи. Проаналізовано існуючі підходи до одержання високочистих низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту. Показано, що переважна більшість наукових робіт присвячена дослідженню закономірностей хлорної реакції у висококонцентрованих розчинах NaCl на поверхні оксидів платини, рутенію та іридію. При цьому, на сьогоднішній день не існує загально прийнятого механізму, який описує РВХ. За результатами аналізу літератури була сформульована наукова проблема і запропоновані шляхи її розв'язання.

У **другому розділі** описані об'єкти і методи досліджень, методики виготовлення електродних матеріалів.

Третій розділ присвячений встановленню закономірності окиснення хлорид іонів в низькоконцентрованих розчинах NaCl на платині і платинованому титані. Досліджено вплив стану поверхні Ti/Pt аноду. Встановлено, що в ході анодної поляризації попередньо відновлена поверхня Ti/Pt аноду зазнає ряд перетворень. В області низьких поляризацій на поверхні Pt починають формуватися шари лабільних, а потім інертних хемосорбованих оксигенвмісних частинок. Визначено, що хлорид-іон виступає в ролі деполіаризатора, розряджаючись, взаємодіє з поверхневими оксигенвмісними частинками, сповільнюючи, тим

самим, окиснення поверхні. На відновленій поверхні платици можливо, як пряме окиснення Cl^- , так окиснення Cl^- лабільними оксигенвмісними частинками типу OH_{ads} .

При збільшенні поляризації стає можливим утворення атомарного кисню, відбувається формування фазових оксидних шарів. На окисненій поверхні платини утворення гіпохлориту відбувається безпосередньо на поверхні шару фазових оксидів платини за участю більш міцнозв'язаних (інертних) хемосорбованих оксигенвмісних частинок і атомарного оксигену. Стає сповільненою десорбція продуктів первинного окиснення Cl^- , а зростання ступеня заповнення поверхні активними оксигенвмісними частинками типу O_{ads} призводить до істотного збільшення швидкості утворення хлорату.

У **четвертому розділі** досліджено кінетику суміщених процесів на анодах із пористого і непористого платинованого титану. Встановлено вплив термооброблення платинованого титану для створення поверхневих композитів і досліджений їх каталітичну активність та селективність в реакціях виділення кисню і хлору.

Доведено, що на пористому $\text{p-Ti/Pt}(2,5)$ аноді тафелевий нахил становить 32 мВ, що характерно для перебігання РВХ де лімітуючою стадією є десорбція хлорвмісних продуктів. На непористому $\text{Ti/Pt}(2,5)$ – тафелевий нахил становить 132 мВ, що вказує на уповільненість перенесення першого електрона при утворенні OH_{ads} . Встановлено, що спостережувані ефекти не можуть бути пов'язані з фактором зміни істинної поверхні електрода і є проявом електрокаталізу.

Показано, що пористий платинований титан показав більшу ефективність у порівнянні з непористим анодом в концентрованих розчинах хлориду (1,0-2,0 М) при густинах струму 20-60 mA/cm^2 з ВС гіпохлориту близьким до 85-90% і ВС хлорату меншими за 6%.

У **п'ятому розділі** розглянуті закономірності синтезу натрію гіпохлориту на розроблених композиційних анодах. Аноди склались з титанової основи з підшаром $\text{TiO}_2\text{-PtO}_x$ з багат шаровим SnO_2 -покриттям, модифікованим рутенієм, платиною та паладієм. Багат шарові покриття формували піролітичним способом при 500...530 °С на титановій основі з підшаром $\text{TiO}_2\text{-PtO}_x$. По впливу на перенапругу РВК, модифікуючі елементи в покритті на основі SnO_2 можна розташувати в ряд Ru-Pd-Pt . У порівнянні з металевою платиною перенапруга РВК на $\text{Ti/SnO}_2\text{-Ru}(16)$ аноді менша на 650 мВ, а на електроді $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}(2,5)$ – на 250 мВ.

Визначено важелі керування електрокаталітичною активністю до реакції виділення кисню в діапазоні від 1,20 до 1,60 В при 20 mA/cm^2 .

При проведенні накопичувального електролізу на анодах $\text{Ti/SnO}_2\text{-(Ru, Pd, Pt)}$ максимальну селективність до утворення НГХ демонструють електроди, що сумісно модифіковані паладієм та платиною. При електролізі 0,15 М NaCl вихід за струмом NaClO становить 90-95% при ВС(NaClO_3) на рівні 1%.

Встановлена кореляційна залежність між перенапругою виділення кисню в фонових розчинах з каталітичною активністю і селективністю розроблених електродів до суміщених реакції при синтезі гіпохлориту і хлорату.

У шостому розділі встановлений взаємозв'язок між умовами отримання, станом поверхні і електрокаталітичними властивостями розроблених анодів Ti/Pt-PdO синтезу натрій гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl. Найбільшу каталітичну активність, селективність та ресурс роботи показали аноди з двошаровим гальванічним покриттям платиною ($1,0 \dots 3,0 \text{ мг/см}^2$) та паладієм ($0,2 \dots 2,0 \text{ мг/см}^2$). З метою створення каталітичних поверхневих оксидних композитів електроди піддавали термообробленню при $500 \dots 530 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері повітря.

На термооброблених при $500 \dots 530 \text{ }^\circ\text{C}$ анодах Ti/Pt-Pd-500C в $0,15 \text{ M NaCl}$ одержані $\text{BC}(\text{NaClO})$ $94 \dots 96\%$ при $\text{BC}(\text{NaClO}_3)$ менше $0,5\%$. Зміна кількості платини у підшарі з $1,0$ до $3,0 \text{ мг/см}^2$ та вмісту паладію з $0,2$ до $1,0 \text{ мг/см}^2$ не впливає на каталітичну активність і селективність електрода.

Встановлено кореляцію між селективністю утворення NaClO та NaClO_3 і активністю електрокаталізатора до реакції виділення кисню в фонових розчинах. Одержані кореляції вказують на те, що процеси окислення Cl^- і утворення O_2 перебігають через однакові стадії та є пов'язаними.

У сьомому розділі досліджено вплив матеріалу катода, катодних та об'ємних густин струму на закономірності синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl в електролізерах як з діафрагмою, так і без діафрагми.

Для мінімізації втрат NaClO за рахунок відновлення на катоді рекомендовано проведення електролізу з катодною густиною струму не менше 40 mA/см^2 ; з мінімальною швидкістю руху електроліту уздовж поверхні електродів. Обґрунтовано застосування у якості матеріалу катода титану марки VT1-0 або платинованого титану з мінімальним коефіцієнтом шорсткості поверхні.

У восьмому розділі проаналізовано вплив технологічних показників одержання низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту на їх стабільність при зберіганні.

В дев'ятому розділі розглянуті механізми хімічних та електродних перетворень при синтезі низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту в умовах накопичувального електролізу. Визначена недоцільність використання дифузійної мембрани при стаціонарному режимі електролізу.

В десятому розділі розроблена технологічні засади проточних автономних електрохімічних пристроїв синтезу високочистих розчинів НГХ модульного типу за використання оригінальних електрокаталізаторів. Розглянуто конфігурації проточних систем і запропоновано умови синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту.

У додатках наведено список публікацій здобувача за темою дисертації; наведено розроблену методику потенціометричного визначення хлоратів на фоні високого надлишку натрію гіпохлориту; описано оригінальну конструкцію електрохімічної комірки проточного типу; розглянуті системи автоматики і контролю електрохімічного модуля синтезу розчинів гіпохлориту натрію; наведено акти впровадження результатів дисертації у виробництво.

Дисертаційна робота має логічну структуру, розділи взаємопов'язані, висновки повністю відповідають поставленим задачам дослідження.

Разом з тим по дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

Стор. 58. Поява бульбашок на поверхні аноду при $E = 1,20 \dots 1,55$ В (х.с.е.) пов'язано з утворенням хлору через відчутний «характерний запах». Але в цьому діапазоні потенціалів відбувається утворення і кисеньвмісних сполук, що мають окисні властивості, і тому подібно до хлору подразнюють рецептори слизової оболонки носу. Визначення складу генерованого газу потребує більш спеціалізованих досліджень.

На рис. 3.7 залежності 3 і 4 пов'язуються з окисненням Cl^- . Чи відбувається окиснення Cl^- зі 100 % виходом за струмом? Залежності 1,2,5,6 в області потенціалів позитивніших за $+1,55$ В (х.с.е.) пов'язуються з РВК. Чи не може впливати на відмінність у цих двох груп залежностей зміна механізму виділення кисню?

Рис. 3.12.-3.14 зростанням потенціалу з 1,35 до 1,75 В (х.с.е.) пояснюється тільки пасивацією платини. Чи не вказує хід залежності на перебудову при анодного шару в цій області потенціалів?

Стор. 79. Встановлено, що на поверхні платинованого титану титан знаходяться як у вигляді металу, так в окисненій формі в з'єднаннях $Ti(IV)$, в той час як платина існує, в основному, в металевому вигляді. Чи дозволяють застосовані методи визначення хімічного складу поверхні платинованого титану визначити наявність моно шарів оксидів на поверхні металів?

Чи приймають участь оксиди титану, у складі $Ti/Pt(2,5)$ анодів, в електрохімічних чи адсорбційних процесах по аналогії з ОРТА?

Стор. 94. Температура термообробки платини в 250, 400, 530-550 °С не обгрунтована, тому не зовсім зрозуміло які поставлено задачі для термообробки платини?

Стор. 110. Чи потрапляють сполуки платини в розчин гіпохлориту під час відновлення оксидів платини в режимі реверсу і як це впливає на показники товарного розчину?

Стор. 128. Чи відбуваються генерація гіпохлориту у розчинах з додавання $NaHCO_3$ при потенціалах утворення карбонат радикалів?

Стор. 141. При розробці анодів SnO_2 , модифікованих Ru , Pd і Pt , як формувались критерії вибору легуючих компонентів і їх вмісту в каталітичному шарі. Яка роль кожного з компонентів в керуванні перебігом суміщених реакцій анодного процесу?

На рис. 5.1 наведено сімейство поляризаційних гальваностатичних стаціонарних кривих в діапазоні потенціалів $1,1 \dots 1,9$ В (х.с.е.). Як впливає такий діапазон потенціалів на побічні електродні процеси?

Стор. 156. «Якщо електрокаталітичне покриття модифікувати таким чином, що РВК перебігає при потенціалах більших за 1,53 В, то спостерігається спочатку досить суттєве падіння $VC(NaClO)$ з одночасним ростом $VC(NaClO_3)$ ». Чи не вказує це на пероксидний механізм виділення кисню?

Стор. 179. Чи встановлено потрапляння іонів свинцю з PbO_2 анодів під час синтезу високочистих розчинів гіпохлориту натрію?

Стор. 195-196. Чи було апаратно встановлено відсутність оксидів паладію на високодисперсному порошку Pd після термообробки композиційного аноду при 500-530 °С. З чим пов'язана електрохімічна неактивність такого композиційного аноду після термообробки при 700 °С?

Рис. 7.6. Парціальні стаціонарні вольтамперні криві виділення H₂ починають значно позитивніше рівноважного потенціалу РВВ. Чому не враховувалась реакція відновлення кисню?

Наведені зауваження та побажання не зменшують наукової цінності одержаних результатів та не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Дисертація є завершеною працею, яка містить науково обґрунтовані результати, що в сукупності забезпечують розв'язання важливої науково-практичної проблеми управління електрокаталітичними процесами, що перебігають в низькоконцентрованих електролітах, а також встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, складом, властивостями анодних матеріалів та їх електрокаталітичною активністю і селективністю.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Гиренко Д.В. відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12 та 13 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 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.), та всім вимогам МОН України до докторських дисертацій, а її автор – Гиренко Дмитро Вадимович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент,
завідувач кафедри технічної електрохімії
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»,
доктор технічних наук (05.17.03), професор

Геннадій Тульський

Підпис проф. Тульського Г.Г. засвідчую

Вчений секретар НТУ «ХПІ»
доктор технічних наук, професор



Олександр Заковоротний

*Відгук надіслано по спеціалізованій
карці 07.09.2020р.*