

## Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Д.В. Гиренко  
«Електрокаталітичні процеси в низькоконцентрованих розчинах NaCl»,  
представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за  
спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Як відомо, переважна більшість технологічно важливих процесів успішно реалізується завдяки використанню каталізаторів. Тому питанням теорії і практики каталізу, зокрема, - електрокаталізу, приділялось і приділяється багато уваги. У той же час, слід відмітити, що наявний теоретичний і експериментальний матеріал в означеній сфері дає можливість оперувати лише певними загальними підходами до вибору складу каталізаторів, не дозволяючи кількісно прогнозувати характер їх дії на ту чи іншу реакцію. Більш того, завдяки складності електрокаталітичних систем, які є апріорі гетерогенними, відомості в науковій літературі про природу процесів, що в них перебігають, край неоднозначні.

Окремою, особливою групою електрокаталітичних реакцій є анодні процеси з переносом атомів окисигену. До них відноситься і об'єкт дослідження дисертаційної роботи Д.В.Гиренко : анодне окиснення хлорид – йонів до хлоратів.

Незважаючи на те, що реакція електроокиснення хлорид – йонів попала в поле зору дослідників давно, виходячи з нагальних потреб виробництва хлору і різноманітних окисигенхлорвмісних продуктів, в цій сфері є певна ніша з білими плямами.

Мова йде про синтез так званого гіпохлориту в низько концентрованих розчинах NaCl.

Сучасна медицина і ветеринарія у великих обсягах використовує у якості антисептичних засобів широкого спектру дії розчини NaClO з вмістом діючої речовини 0,2 – 0,1 г/л на фоні 5 – 10 г/л NaCl. Існуючі електрохімічні технології отримання таких розчинів край недосконалі, оскільки забруднення останніх хлоратами, насамперед, аніонами  $\text{ClO}_3^-$ , настільки високе, що практично унеможлилює їх використання в медицині та ветеринарії.

Виходячи з наведеного, дослідження електрокаталітичної складової процесу  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^-$  з метою створення анодних матеріалів з високою селективністю є актуальним як з теоретичної, так і практичної точки зору.

Представлена до захисту дисертаційна робота Д.В. Гиренко присвячена дослідженю природи електрокаталітичних процесів в низькоконцентрованих розчинах NaCl та розробці на основі отриманих результатів рекомендації, щодо створення високо селективних електрокatalізаторів синтезу NaClO. Ця робота є органічною складовою частиною фундаментальних та прикладних досліджень, що проводяться в Українському державному хіміко-технологічному університеті і координуються відповідними завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України. «Розробка наукових

засад синтезу розчинів натрію гіпохлориту та озону медичного призначення», номер держреєстрації 0104U005993 (2004-2009рр.); «Нанокомпозиційні оксидні електрокatalізатори для процесів окислення за участю оксигенвмісних радикалів»; номер держреєстрації 01112U002062 (2012-2014рр.); «Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів», номер держреєстрації 0114U002802 (2014-2018рр.); «Керований синтез металоксидних матеріалів із прогнозованими властивостями», держреєстрації 0115U003160 (2015-2017рр.); «Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів, номер держреєстрації 0116U001490 (2016-2018рр.); «Проточні модульні системи для електрохімічного синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту медичного та ветеринарного призначення», номер держреєстрації 0119U002002 (2019-2021рр.)

Дисертаційна робота викладена на 383 сторінках, містить 181 рисунок і 61 таблицю. Складається зі вступу, десяти глав, висновків, переліку літературних джерел та додатку.

У літературному огляді дисертант не лише детально обговорює існуючі уявлення щодо можливих механізмів електроокиснення хлорид-йонів, але й приділяє увагу розгляду загальних фізико-хімічних властивостей об'єкта дослідження. Критично розглядає і наявний досвід практичного втілення різноманітних технологій синтезу NaClO. Проводить необхідне узагальнення інформації. Виявляє тенденції та актуалізує тематику дослідження.

У другому розділі наводиться коротка, але вичерпна, з необхідними посиланнями, інформація про використані в роботі матеріали, способи їх підготовки, апаратурне оформлення залучених методів та умови обробки експериментальних даних.

Третій, четвертий, п'ятий та шостий розділи присвячені розгляду результатів досліджень, які виконувались відповідно до поставлених основних задач теоретичного характеру. Сьомий, восьмий, дев'ятий та десятий розділи містять матеріал, який обслуговує прикладні задачі роботи, направлені на розробку електролізера, здатного синтезувати високочисті розчини NaClO.

У третьому та четвертому розділах аналізуються кінетичні закономірності перебігу реакції  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^-$  на платинованому титані і, для порівняння, - на платині. Дисертант встановив, що на відновлено-активній (тобто, не окиснений) поверхні платини утворення аніонів  $\text{ClO}^-$  при відносно невисокій анодній поляризації відбувається з максимально високою швидкістю і включає дві стадії – розряд  $\text{Cl}^-$ , та зв'язування утвореними атомами хлору OH-радикалів до HClO. Перехід до повністю окисненої поверхні платина при більших анодних потенціалах супроводжується зміною механізму електроокиснення хлорид-йонів, який передбачає появу серед продуктів анодної реакції хлоратів з високою ступінню окиснення хлору. Ці результати стали основою рекомендацій по застосуванню високоефективного реверсного режиму синтезу NaClO на анодах Ti/Pt.

П'ятий розділ присвячено дослідженню властивостей композитних електродів, що являють собою нанесені на титан шари  $\text{SnO}_2$ , або  $\text{PbO}_2$ , які були модифіковані оксидами металів платинової групи. Дисертант встановив, що найбільш ефективним електрокаталізатором для синтезу  $\text{NaClO}$  є плівка  $\text{SnO}_2$  на титані, модифікована одночасно і платиною у кількості 5-10 ат.%, і паладієм у кількості 5-15 ат. %. Причому домінуючим фактором є присутність паладію, оксид якого сприяє гідроксилюванню поверхні анода і, тим самим, збільшенню швидкості реакції  $\text{Cl}^- + \text{OH} - e = \text{HClO}$ . Платина ж необхідна для утримання паладію в стабільному стані.

Отримані результати стали основою створення анодів  $\text{Ti}/\text{Pt},\text{Pd}$ , дослідженю властивостей яких присвячена шоста глава. В цій главі наводяться також відомості щодо порівняльних об'єктів:  $\text{Ti}/\text{Pd}$ ,  $\text{Ti}/\text{Pt},\text{Ti}/\text{IrO}_x$ ,  $\text{Ti}/\text{RuO}_x$ ,  $\text{IrO}_x$ .

Встановлено, що аноди  $\text{Ti}/\text{Pt},\text{Pd}$  мають надзвичайно високу електрокаталітичну активність і селективність по відношенню до реакції синтезу  $\text{NaClO}$  в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$ . Вони також характеризуються високою стабільністю і великим робочим ресурсом.

**Особливу значимість з теоретичної і практичної точок зору має встановлена дисертантом кореляція між каталітичною активністю поверхні аноду по відношенню до реакції  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^-$  і величиною перенапруги РВК при заданій густині струму.**

Це дозволяє прогнозувати електрокаталітичні властивості матеріалу аноду не лише по відношенню до реакції  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^-$ , а й, вважаю, і до інших подібних анодних реакцій з переносом оксигену.

Результати дослідження катодних процесів при синтезі високочистих розчинів  $\text{NaClO}$  (глава 7), властивостей низько концентрованих розчинів  $\text{NaClO}$  (глава 8), закономірностей синтезу  $\text{NaClO}$  в умовах накопичувального електролізу (глава 9) та в проточних системах (глава 10) дозволили дисертанту не лише обґрунтувати принципи побудови високоефективних електролізерів синтезу  $\text{NaClO}$ , але й створити пілотні зразки.

Все вищепередоване визначає новизну і значимість дисертаційної роботи Д.В. Гиренко, у якій вирішена важлива задача по створенню наукових основ нових технологій синтезу  $\text{NaClO}$  в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$ .

У той же час слід відмітити і наявні недоліки, які має робота.

1. Некоректним є включення до задачі дослідження створення кореляційної залежності, яка б дозволяла прогнозувати функціональні властивості, анодів (п.1,стр.6). Причому невказано – кореляційна залежність чого від чого. Неконкретизовані і функціональні властивості, а вони по природі є дуже різні. В принципі, до задачі дослідження в означеному сенсі можна включати пошук можливих залежностей деяких обраних параметрів важливих для реалізації, наприклад, селективності дії катализатора на реакцію  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^-$ .

2. Сумнівним є сьомий пункт задач дослідження, в якому планується «встановити зв'язок морфології поверхні термооброблених титанових анодів .... з електрокаталітичною активністю за відношенням до реакції синтезу

гіпохлориту». Тобто - встановити як електрокаталітична активність впливає на морфологію? Вочевидь автор думав про зворотне. Але і в цьому випадку задача недосяжна. Тому, ні в висновках до відповідного розділу, ні в загальних висновках по роботі, ні в розділах «Наукова новизна» і «Практичне значення результатів дослідження» немає відомостей про результати виконання вказаної задачі. Замість цього в розділі 4 на стр.78 дисертант справедливо відмічає, що при розгляді електрокаталітичних процесів вплив морфології поверхні електрода неможливо відділити від впливу її хімічного складу на електродні процеси.

3. Важко погодитись з категоричністю п.2 Висновків: «Встановлено, що електрокаталітична активність електродів.... зумовлена міцністю зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних частинок різної природи з поверхнею анода». На основі яких власних даних з виміру енергій адсорбції різноманітних оксигенвмісних частинок це встановлено.

Власних даних немає. Є роздуми, які ґрунтуються на роздумах в певних літературних джерелах. Наразі немає експериментального фізиго-хімічного методу, який дозволив би вимірювати енергії адсорбції частинок на поверхні поляризованого електрода в умовах газовиділення. Обнадійливими можна визнати результати квантово-хімічних розрахунків енергій зв'язку з платиною адсорбованих молекул води та радикалів Н, OH і O. Однак це дані Андерсена і співавторів. У дисертанта нічого подібного немає і тому вважаю, що використання в висновках терміну «Встановлено» є некоректним.

4. Дисертант невірно характеризує енергетичний стан частинок, які утворюються на поверхні анода в області потенціалів РВК, а саме (стр.2.3 дис.) – він вважає, що міцніше зв'язані з поверхнею електрода атоми оксигену є «частинками із більш високими енергіями». Навпаки. При утворенні більш міцного зв'язку енергія частинок зменшується. А лабільний оксиген, який не утворив хімічного зв'язку з поверхневими атомами, має більшу енергію і тому є більш активним.

5. Незрозумілим є протиставлення (вступ, стр.4) анодних процесів в низько концентрованих розчинах NaCl (це реакції електроокиснення води і аніонів Cl<sup>-</sup> до ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> та ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) з можливими хімічними, фотохімічними, каталітичними процесами. Останні по суті є складовими частинами перших. Непорозуміння виникає внаслідок того, що дисертант не конкретизував об'єкт. Мова вочевидь йде про хімічні і інші реакції в розчині. Але цих слів в тексті немає.

Непродуманість висловлювань є і в інших місцях. Так, на стр.7 говориться про «оксигенвмісні частинки з різною міцністю зв'язку». Виникає питання – зв'язку з чим? З молекулами води, поверхневими атомами, між атомами самої частинки?

При визначенні актуальності теми дисертації вказується, що «особливості електрокаталітичних реакцій зумовлені впливом поверхневих фазових і хемосорбованих шарів кисню». Тобто – O<sub>2</sub>. Але ж електроди, які використовуються не є газонаповненими, плівки кисню там немає. В тексті дисертації багато специфічних, подекуди авторських виразів. На стр. 283

«хімічні перетворення....каналізуються», на стр.189 « легування добавками кілька змінює розподіл», на стр. 168 « SEM- образи» (потрібно писати або світлини, або фотографії), на стр. 121 «термоотбортка», на стр. 30, 307 «вулканоподібний характер певних залежностей» ( В чому «вулканість»? Це ж просто екстремальна залежність).

Є зауваження і до використання хімічної номенклатури. В частині тексту застосовується термін «окислення», в іншій частині – «окиснення». Переважно назва речовини пишеться вірно, починаючи з катіона, але є непоодинокі випадки протилежного запису: «хлорид натрію»(с.286, 287, 2), хлорат натрію, гіпохлорит натрію»(с.287, 301), «діоксид свинцю» (с. 179, 188).

6. Слід відзначити непродуманість рубрикації. В розділах з близьким за обсягом та змістом матеріалом підрозділи або взагалі відсутні (глава 3), хоч там обговорюються два принципово різних об'єкта, або їх кількість невиправдано збільшена (глава 5). Так, в главі 5 підрозділ 5.1 має аж 5 додаткових підпідрозділів (параграфів). В них чомусь відокремлені «Вольтамперометричні дослідження» від «Електрохімічної поведінки оксидів». А цілий підрозділ 5.2 взагалі має менше однієї сторінки обсягу. Збалансованим є лише розділ 6, який містить три адекватні за змістом підрозділи.

Матеріал розділу 8 має суто побічне значення і логічно не пов'язаний з темою дисертації.

При наявності окремого розділу «Огляд літератури» розділ 3 починається з додаткового огляду літературних джерел.

В підрозділі 1.4 першої глави текст від самого початку до слів «Прикладом такого процесу є електрохімічне одержання високочистих розчинів натрію гіпохлориту» на 100% повтор Вступу і є лишнім. Цей підрозділ потрібно починати зі слів «Як випливає з літературного огляду...».

Висновки до розділу 7 відсутні, вони розписані по підрозділам, а в главах 9 і 10 все навпаки.

7. Текст недостатньо ретельно вичитаний, є багато помилок пов'язаних з пропусками слів (с.3,251, 264,285, 286, 287, 300 і т.д.), невірним перекладом з російської мови, використанням не тих відмінників, тощо.

Наведені зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи Д. Гиренко, оскільки головні задачі дослідження виконані повністю, а отримані результати щодо закономірностей перебігу електрокatalітичних реакцій на анодах різної природи в низькоконцентрованих розчинах NaCl мають беззаперечну новизну та значимість для теорії і практики.

Викладені у дисертації наукові результати у повній мірі відображені в авторефераті та опублікованих роботах, у тому числі, у фахових виданнях та зарубіжних, що входять до наукометричної бази «Scopus». Основні положення дисертаційної роботи пройшли необхідну апробацію у процесі їх обговорення на вітчизняних та міжнародних науково-технічних конференціях і семінарах.

Приймаючи до уваги актуальність виконаного дисертантом дослідження, новизну отриманих теоретичних та експериментальних результатів, значимості їх для теорії і практики електрокаталізу, вважаю що подана на рецензію дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.05 «Електрохімія» і «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2015р. №567, та всім вимогам МОН України до докторських дисертацій, а її автор – Гиренко Дмитро Вадимович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Заслужений діяч науки і техніки України,  
доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.05,  
декан хімічного факультету Дніпровського  
національного університету імені Олеся Гончара

Віктор Варгалюк



Відмінний науковий зо спеціалізації  
ріди 07.09.2020.