

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Шмичкової Олесі Борисівни „Електрохімічне формування композитів на основі PbO_2 та їх електрокаталітичні властивості”, представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Дисертаційна робота Шмичкової О.Б. присвячена встановленню закономірностей отримання композитних електрокаталізаторів системи PbO_2 -ПАР (полімер) заданого складу, виявленню впливу добавок у електроліт на закономірності осадження, склад, фізико-хімічні властивості, електрокаталітичну активність і селективність композитів у реакціях руйнування ароматичних забруднювачів. Вибір об'єктів дослідження відповідає одному із важливих завдань хімічного матеріалознавства, яким є спрямований синтез нових або модифікованих функціональних матеріалів із прогнозованими властивостями. У даній дисертації представлені результати досліджень електрохімічного синтезу та властивостей таких матеріалів на основі PbO_2 завдяки його хорошій корозійній стійкості, низькій вартості та високій електрокаталітичній активності у реакціях, що реалізуються при високих анодних потенціалах. При таких потенціалах більшість анодних процесів, таких як виділення кисню і озону, окиснення низки неорганічних і органічних речовин та інш. можуть протікати у декілька стадій і їх визначення та знаходження факторів впливу на швидкість цих процесів з метою досягнення максимального виходу цільового продукту є, без сумнівів, важливим завданням електрохімічного синтезу, що і визначає **актуальність** теми дисертаційної роботи Шмичкової О.Б.

Ця робота виконана на кафедрі фізичної хімії ДНВЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» впродовж 2014-2022рр. згідно з планами науково-дослідних робіт ДНВЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «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.); «Електрохімічна руйнація токсичних органічних речовин ароматичної природи – забруднювачів водного середовища», номер державної реєстрації 0116U006896 (2016-2018 рр.); «Керований електрохімічний синтез композиційних матеріалів металоксид-поверхнево-активна речовина», номер державної реєстрації 0118U003397 (2018-2020 рр.); «Каталітичне руйнування залишків фармацевтичних препаратів у проточних системах», номер державної реєстрації 0121U109529 (2021-2022 рр.) та Національного фонду досліджень України «Умовно безреагентні системи обробки лікарняних стоків», номер державної реєстрації 0120U104861 (2020-2021 рр.).

Повнота опублікування положень дисертації. Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації викладені в 37 наукових роботах, із них 3 у наукових фахових виданнях України, 23 у зарубіжних наукових журналах, проіндексованих

міжнародною наукометричною базою даних Scopus та/або WoS та 11 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. В цих роботах наявні 11 публікацій, які розкривають основні результати дисертації і опубліковані у виданнях, віднесених до першого і другого кuartилів (Q1 і Q2) та 4 публікації у виданнях, віднесених до третього кuartилу (Q3), відповідно до класифікації SCImago Journal. Грунтовність отриманих в роботі результатів також підтверджується їх апробацією на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Достовірність і обґрунтованість отриманих наукових результатів та висновків представленої роботи підтверджується використанням апробованих експериментальних методик і науково-дослідного обладнання, зокрема, методами квазістаціонарної вольтамперометрії, імпедансної спектроскопії та хроноамперометрії, скануючої електронної мікроскопії, атомно-абсорбційної спектроскопії, EDAX, рентгенівського фазового аналізу, рідинної хроматографії.

Структура роботи. Дисертаційна робота Шмичкової О.Б. є кваліфікаційною науковою працею на правах наукової доповіді за сукупністю статей, викладена на 283 друкованих сторінках та має такі структурні елементи: вступ, огляд літератури, матеріали та методи досліджень, аналіз і узагальнення результатів досліджень (викладено в 5 розділах), висновки, перелік використаних джерел. Розділами дисертації є публікації здобувача наукового ступеня в журналах високого рівня. Список використаної літератури включає 797 найменувань, з них 58 – за виключенням джерел, наведених у публікаціях здобувача. Робота без урахування наведеного в публікаціях містить 3 таблиці та 33 рисунки та схеми.

У **вступі та першому розділі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету та задачі, представлено предмет та об'єкти дослідження, а також подано огляд літератури за темою роботи, де проаналізовано літературні дані, що стосуються підходів до створення новітніх нанокompatитних анодних матеріалів на основі плюмбум оксиду. Показана важливість одночасного управління процесом утворення композиту, його складом та властивостями за рахунок впливу селективної адсорбції оксидів вентильних металів та різних типів ПАР, а також впливу умов формування таких матеріалів на електрохімічні і колоїдно-хімічні процеси, що протікають на поверхні електроду і в приелектродній зоні.

У **другому розділі** наведено матеріали (поверхнево-активні речовини, полімери і хімічні реактиви) та методи досліджень, які були використані в роботі. Описано методіку обробки поверхні електродів та дослідження кінетики електроосадження PbO_2 на Pt обертовому дисковому електроді, вимірювання адсорбції на порошку PbO_2 . Поверхневий натяг розчинів ПАР вимірювали методом максимального тиску в бульбашці газу. Дослідження морфології поверхні анодів, вмісту модифікуючих елементів у електроосащеному PbO_2 , елементний та рентгенофазовий аналіз отриманих продуктів, аналіз продуктів окиснення органічних сполук на електродах, а також електрохімічні виміри проведено за допомогою сучасних приладів та методик.

Третій розділ роботи присвячено дослідженню складу електроліту для отримання модифікованих покриттів і композитів. Для опису початкових стадій формування нової фази плюмбум(IV) оксиду була обрана кінетична модель Аб'єна, яка дає уявлення про механізм росту нової фази PbO_2 та дозволяє визначити кінетичні параметри нуклеації як для α - так і для β -фази. Для одержання осадів плюмбум(IV) оксиду, що переважно складаються із α -фази, рекомендовано метансульфонатний електроліт, а для отримання покриттів, які складаються переважно із β -фази, необхідно використовувати електроліт з добавками азотної кислоти. Запропоновано метод швидкого напівкількісного

прогнозування фазового складу покриттів без додаткового проведення рентгенівського аналізу, який оснований на різниці потенціалів відновлення отриманих осадів.

В четвертому розділі висвітлено результати дослідження впливу аніонних ПАР на кінетику осадження PbO_2 ; показано, що при електроосадженні спостерігається пригнічення процесу електроосадження внаслідок адсорбції ПАР, при цьому ефект залежав як від природи ПАР, так і довжини флуор-карбонового ланцюга. При збільшенні довжини флуор-карбонового ланцюга ефект інгібування проявлявся більше. Знайдено, що введення в електроліт осадження ПАР впливає на кінетику електроосадження свинцю оксиду, не змінюючи механізму процесу в цілому. В області низьких поляризацій швидкість визначальною була кінетична стадія перенесення другого електрона, а при високих - дифузійна стадія доставки іонів свинцю до поверхні електрода. При цьому введення ПАР в електроліт приводить до формування композитів металоксид-ПАР, в яких добавка ПАР за рахунок адсорбції впроваджується у зростаючий осад оксиду металу.

П'ятий розділ присвячено дослідженню впливу полімерів різної природи на кінетику електроосадження PbO_2 . Показано, що на відміну від поверхнево-активних речовин, при наявності в електроліті полімера Nafon® спостерігається екстремальна залежність гетерогенної константи швидкості осадження від концентрації добавки, що обумовлено одночасним впливом на кінетику електроосадження ψ' потенціалу та параметру інгібування S . Знайдено, що при наявності в електроліті осадження добавок полімерів, так же, як у випадку ПАР, утворюються композитні покриття PbO_2 -полімер. Для суспензійних електролітів, що додатково містили як добавку діоксид титану, отримано складний новітній композит типу PbO_2 - TiO_2 -ПАР, для якого характерно зростання парціальної швидкості окиснення органічних сполук.

В шостому розділі описуються результати дослідження каталітичного руйнування фармацевтичних препаратів з використанням різних електрокаталізаторів. Процеси електрокаталітичного руйнування органічних сполук вивчені на прикладі нітрофуразону, хлорамфеніколу, 4-нітроаніліну, 4-хлорфенолу та бензохінону. Зроблено порівняння електрокаталітичної активності оксидних анодів на основі PbO_2 та SnO_2 . Показано, що завдяки великій кількості кисень вмісних частинок, міцно зв'язаних із поверхнею свинцю(IV) оксиду, ряд сполук, наприклад, нітрофуразон та інш., на ньому руйнуються ефективніше. Знайдено, що електрокаталітичну активність PbO_2 можна підвищити за рахунок утворення композитів металоксид-ПАР. Так, наприклад, при використанні композиту PbO_2 -натрію додецилсульфату константа швидкості руйнування хлорамфеніколу збільшується в декілька разів.

У сьомому розділі розглянуто електрохімічне окиснення ароматичних сполук, що є проміжними продуктами окиснення фармацевтичних препаратів, таких як 4-нітроанілін, п-бензохінон та інші. Встановлено, що на покритті, яке переважно складається із α -фази, спостерігається найнижча парціальна швидкість окиснення. Знайдено, що найефективнішими для використання є електрокаталізатори з флуоровмісними ПАР та полімерами, а також потрібні системи PbO_2 - TiO_2 -ПАР. Дисертанткою припущено, що такий ефект, як і в процесі виділення кисню, пов'язаний із утворенням каталітично активних частинок на поверхні з більшою міцністю зв'язку, які беруть участь в окисненні органічної сполуки. Для практичного використання були також запропоновані проточні системи з електрохімічними комітками коаксіального типу, що дозволило на порядок збільшити швидкість руйнування органічних сполук та досягнути високого ступеня перетворення.

Детальне ознайомлення з дисертацією показало, що її авторка досягнула мети роботи і успішно виконала поставлені наукові завдання. В дисертаційній роботі Шмичкової О.Б. встановлено взаємозв'язок між умовами формування, закономірностями нуклеації, складом, фізико-хімічними властивостями композитів на основі PbO_2 та їх електрокаталітичною активністю та селективністю, що дозволило розв'язати важливу наукову проблему каталізу щодо створення композитних матеріалів металоксид-ПАР (та полімер) із заданими функціональними властивостями. В ході виконання роботи одержано низку нових важливих результатів, які мають як наукове, так і безумовне практичне значення.

Серед **нових результатів**, отриманих в роботі, слід відмітити такі:

1. Вперше отримано комплексні дані про закономірності нуклеації за наявності добавок ПАР в електроліті осадження. Запропоновано експрес-метод напівкількісної оцінки фазового складу покриттів, в основі якого аналіз відновлення утворюваних осадів на інверсійній вольтамперограмі.
2. Вперше вивчено кінетику осадження композитів за наявності в електроліті осадження ПАР, показано, що ефект інгібування осадження PbO_2 проявляється більше зі збільшенням довжини флуор-карбонового ланцюга.
3. Вперше виявлено нетиповий ефект збільшення константи швидкості гетерогенної реакції окиснення Pb^{2+} залежно від концентрації полімера в розчині, пов'язаний із одночасною дією потенціала в площині локалізації активованого комплексу і параметра інгібування.
4. Вперше встановлено фактори керування складом композитних матеріалів PbO_2 -ПАР, PbO_2 -полімер, PbO_2 - TiO_2 -ПАР. Вивчено вплив складу композитів на реакцію виділення кисню. Отримано систематичні дані стосовно окиснення низки лікарських препаратів і сполук фенольного типу.

Практичним доробком дисертаційної роботи є її внесок у розвиток сучасних стратегій створення електрокаталізаторів новітнього типу PbO_2 -ПАР, PbO_2 -полімер, PbO_2 - TiO_2 -ПАР. Створено наукові та експериментальні основи технології отримання таких композитних матеріалів.

Крім цього, для інтенсифікації процесу руйнування ароматичних забруднювачів запропоновано використання електрокаталізаторів в проточних системах, що дозволяє значно скоротити час перетворення.

До дисертаційної роботи є деякі **зауваження**:

1. У 3-му розділі для осадження PbO_2 пропонується електроліт сталої концентрації, при цьому не вказані можливі ітервали концентрації його компонентів та немає їх обґрунтування.
2. При обговоренні моделі Рючі не зрозуміло, де може бути місце ніколу у схемі на рис. 3.2 та наскільки сильно заміна іонів плюмбуму як в гідратованій, так і в кристалічній зонах може приводити до зміни електрокаталітичної активності матеріалу.
3. З представлених на рис.3.4 результатів не зрозуміло, чому так принципово змінюється хід залежності активності тритію від кількості осадженого PbO_2 у присутності іонів ніколу при температурі $338^0 K$ у порівнянні з іншими умовами осадження.

4. У заключній частині розділу 3 зроблено висновки про вплив добавок ПАР та полімерів на нуклеацію PbO_2 , але вони відносяться до результатів, отриманих у 4-ому розділі дисертації.

5. Не пояснено відмінність кривих 1 та 2 на рис. 4.6 при добавці у електроліт натрію лауреатсульфату. Можливо, тут має значення питома поверхня робочого електроду, яка, вочевидь, зменшилась після осадження ПАР? Для цих зразків немає відомостей про дослідження їх питомої поверхні.

6. У дисертації отримано цікаві результати про можливість передбачити фотоактивність напівпровідникових електродів за допомогою електрохімічних вимірювань. Отримані результати були б дуже цінними, якби було показано перспективність такого підходу і для композитів на основі PbO_2 , що містять TiO_2 , ПАР та інш.

7. У 4-ому розділі стверджується, що отримані дані по електроосадненню PbO_2 в розчинах, що містять ПАР, можна адекватно пояснити на основі ряду гіпотез, зокрема, за допомогою класичної схеми електроосадження, коли на поверхні зростаючого PbO_2 відбувається адсорбція ПАР, а явище зміни вмісту поліелектроліту в покритті може бути викликане двома факторами: і) гетерогенним та ii) міграційним. З іншого боку, не виключається й утворення колоїдних частинок у електроліті, які прилипають до поверхні зростаючих кристалів. Не зрозуміло, до якого ж варіанту більш схильна авторка на основі власних експериментальних даних.

Зауваження, які було зроблено у процесі розгляду дисертації, не впливають на безумовно позитивну загальну оцінку роботи Шмичкової О.Б., яка є **цілісним і завершеним науковим дослідженням** з чітко поставленою і досягнутою метою, виконана на високому інструментальному рівні і містить результати, важливі для теорії і практики створення композитних матеріалів металоксид-ПАР (та полімер) із необхідними функціональними властивостями, що є **вагомим особистим внеском здобувачки** в науку щодо розв'язання важливої теоретичної та прикладної проблеми.

Дисертація задовольняє принципам академічної доброчесності; у роботі відсутні академічний плагіат, фабрикація та фальсифікація результатів досліджень, що підтверджується також високим рейтингом журналів, у яких ці результати опубліковані.

Робота відповідає **паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія**.

В цілому, оцінюючи цю дисертацію, слід визнати, що вона має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних фізичних методів дослідження, а також теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення обґрунтовано. Це ж можна сказати і про висновки дисертації та розроблені в роботі рекомендації. Автореферат дисертації об'єктивно і в достатній мірі відображає зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Шмичкової О.Б. „Електрохімічне формування композитів на основі PbO_2 та їх електрокаталітичні властивості” за актуальністю теми та обсягом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень повністю

відповідає вимогам Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року N 1197, а її авторка Шмичкова Олеся Борисівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент:

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

Г.Я. Колбасов

Підпис Г.Я. Колбасова засвідчую.
Вчений секретар ІЗХХ НАНУ,
кандидат хімічних наук



Л.С. Лисюк