

ВІДГУК
ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА ПРО ДИСЕРТАЦІЮ
ШМИЧКОВОЇ ОЛЕСІ БОРИСІВНИ
«ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИТИВ НА ОСНОВІ PbO₂ ТА ЇХ
ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ»

подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за
спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Сучасна хімічна наука стрімко розвивається та пропонує нові, більш якісні та ґрунтовні розв'язки актуальних для людства викликів. Повною мірою це стосується проблеми забруднення оточуючого середовища відходами як промислового так й побутового походження. Наприклад, останнім часом з'ясувалося, що накопичення фармпрепаратів у природних аквасистемах становить серйозну загрозу для їх функціонування. Органічні сполуки у відходах становлять велику небезпеку, особливо ароматичні сполуки та їх похідні, через накопичення дуже токсичних інтермедіатів їх розкладу, так й, власне, токсичності цих сполук. Така проблема існує навіть від переробних підприємств з відходами природного походження від переробки деяких рослинних культур, риби та м'яса. Спалення відходів викликає низку проблем іншого характеру та не є альтернативою на відміну від реакцій «холодного горіння», що реалізуються за допомогою електрохімічних систем та міцно закріпилися у практиці технологій водоочищення. Однак ці електрохімічні реакції не забезпечені з точки зору наукових засад достатнім теоретичним фундаментом та експериментальними роботами. Все більш жорсткі вимоги, що пред'являються до технологій водоочищення є основною причиною.

Проблема створення більш високоселективних та стабільних (електро)каталізаторів є відомою задачею фізичної хімії, особливо в розрізі виявлення закономірностей в рамках тріади склад—структура—властивість, вивчення механізмів електрохімічної деградації, кінетичних закономірностей поведінки (електро)каталітичних систем. Внаслідок відсутності загальної теорії (електро)каталізу встановлення закономірностей анодного окиснення органічних сполук вимагає проведення значного обсягу експериментальних досліджень. Для забезпечення високої селективності щодо цільового продукту одним із найбільш ефективних підходів є розробка саме композитних електрокаталізаторів, в тому числі оксидних, в тому числі стабільних при високих анодних потенціалах, таких як PbO₂. Останнім часом активно використовуються підходи мікрomodифікування активної поверхні електрокаталізатору добавками катіонів різної природи, котрі можуть розглядатися як ще один варіант ефективної стратегії розв'язку завдання створення високоефективних (електро)каталізаторів. Використання ПАР, поліелектролітів та полімерів у складі оксидного композиту може бути направлено на гідрофобізацію поверхні електроду з метою збільшення адсорбції та подальшої деструкції забруднюючих сполук. Отже, **актуальність роботи Шмичкової Олесі Борисівни зумовлена вищезазначеними положеннями.**

Дисертаційна робота виконана в рамках тем наукових досліджень на кафедрі фізичної хімії Українського державного хіміко-технологічного університету

впродовж 2014-2022 в рамках 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.), а також в результаті активного наукового співробітництва із представниками наукових колективів провідних європейських країн, що є додатковими свідченнями актуальності виконаної дисертаційної роботи.

Більшість завдань, що стоять перед сучасною наукою, мають міждисциплінарний характер та виходять за рамки класичних підходів. Представлена до захисту робота Шмичкової Олесі Борисівни є прикладом глибокого фізико-хімічного аналізу закономірностей утворення та функціоналізації новітнього композитного оксидного (електро)каталізатору з метою його дизайну для застосування у технологіях анодного окиснення органічних сполук, в тому числі водоочищення.

Наукова новизна дисертації полягає у тому, що вперше систематизовано дані та запропоновано принципово новий підхід щодо дизайну діоксидсвинцевого (електро)каталізатору застосуванням системи PbO_2 — ПАР(полімер) — TiO_2 — Me^{n+} , де Me^{n+} катіонна добавка для регулювання селективності анодного окиснення вибраних лікарських препаратів і сполук фенольного типу, реакції виділення кисню.

Запропоновано експрес-метод напівкількісної оцінки фазового складу тонких шарів оксиду, що утворюється на металічному колекторі струму, в основі якого аналіз відновлення утворюваних осадів на інверсійній вольтамперограмі.

Вперше вивчено кінетику осадження композитів за наявності в електроліті осадження ПАР.

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.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків дисертації, їх достовірність визначається комплексом проведених досліджень, де кожен з використаних підходів взаємодоповнюється іншими та виключає ймовірність помилки в інтерпретації даних експериментальних досліджень, проведених з

використанням наукового обладнання останнього покоління. В роботі представлено дуже широкий спектр фізико-хімічних методів, що дозволяють всебічно та глибоко обґрунтувати запропоновані у дисертації закономірності механізму як електрокристалізації композитів так і анодного окиснення ароматичних сполук та фарм. препаратів.

Практичне значення роботи. Отримані в роботі наукові засади та експериментальні відомості щодо композитних матеріалів в системі PbO_2 — ПАР(полімер) — TiO_2 — Me^{n+} з успіхом апробовано для анодного окиснення окремих представників фармацевтичних препаратів, ароматичних сполук. Розроблено лабораторні установки з комірками коаксіальних електролізерів проточного типу, показано їх максимальну ефективність при очищенні стічних вод, що містять ароматичні сполуки та окремі фармацевтичні препарати.

Створений авторами дизайн (електро)каталізатору в зазначеній вище системі може з успіхом бути розширений на інших представників ПАР, оксидних матеріалів у ролі компонента колоїдвмісного електроліту. А також, на інших представників водорозчинних форм органічних сполук, що чинять токсичну дію на оточуюче середовище.

Головні результати дисертації **повною мірою висвітлено у 37 публікаціях**: 1 оглядовій статті, 25 оригінальних статтях (переважна більшість яких є журналами Q1, Q2 квантилю, 23 у зарубіжних наукових журналах, проіндексованих міжнародною наукометричною базою даних Scopus та/або WoS), 11 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

Відомості **про особистий внесок дисертанта** повною мірою наведені в дисертації та авторефераті. Використання ідей та результатів інших авторів мають посилання на першоджерело. Дисертація написана сучасною українською мовою, оформлення відповідає чинним вимогам до оформлення докторських дисертацій. **Автореферат дисертації** повністю відповідає змісту й структурі дисертації Шмичкової Олесі Борисівни.

У представленій дисертації не використано результатів досліджень, викладених у **кандидатській дисертації** Шмичкової Олесі Борисівни. Докторська дисертація є розвитком ідей, розглянутих у кандидатській дисертації здобувача.

Відповідність представленої дисертації паспорту спеціальності 02.00.04 — фізична хімія спостерігається за основними напрямками: -Теорія хімічної будови. Вивчення будови хімічних речовин і проміжних частинок у хімічних процесах із використанням фізико-хімічних методів. -Взаємозв'язок хімічної будови речовин з їх реакційною здатністю.

Структура дисертації. Новітність форми представленої кваліфікаційної праці полягає у її представленні на правах наукової доповіді за сукупністю статей(!). Вона викладена на 283 друкованих сторінках та має окрім основних типових структурних елементів аналіз і узагальнення результатів досліджень (викладено в 5 розділах). 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.

У **Вступі** сформульовані актуальність проблеми, предмет, об'єкт, мета, основні завдання дослідження.

Перший розділ присвячений стану проблеми з тематики дисертації, що включає оглядову статтю: Velichenko, A.B.; Luk'yanenko, T.V.; Shmychkova, O.B.; etc. New approaches to the creation of nanocomposite anode materials based on PbO₂: a review. Theor. Exp. Chem. 2021, 57(5), 331–342 (дисертація згідно з новими нормами написана за сукупністю статей, що надалі не будуть зазначені).

Другий розділ містить деталі методик фізико-хімічних методів, використаних у роботі а також інформацію про матеріали та реактиви. Останні мали кваліфікацію ACS – найвищий ступінь чистоти, що задовольняє вимогам Американського хімічного товариства (American Chemical Society, ACS). Внутрішньолабораторний контроль якості та чистоти реактивів проводився відповідно до вимог ДСТУ 2216-93.

В третьому розділі «ВИБІР ОПТИМАЛЬНОГО БАЗОВОГО СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОКРИТТІВ І КОМПОЗИТІВ» встановлено кінетичні закономірності процесу кристалізації, так і характер кристалічної структури утворюваного оксиду. Ці параметри визначали з транзєнтів процесу електроосадження плюмбум оксиду. Для опису початкових стадій формування нової фази плюмбум(IV) оксиду використана кінетична модель Аб'єна, оскільки вона дає повніший опис і уявлення про механізм росту нової фази плюмбум(IV) оксиду та дозволяє визначити кінетичні параметри нуклеації як для α - так і для β -фази. Показано, що в процесі електроосадження плюмбум(IV) оксиду можливе формування одночасно двох фаз (α і β). Електроосадження покриття починається з формування α -фази, і тільки потім відбувається утворення β -фази або осадження двох фаз одночасно. Уможливлено експрес аналіз фазового складу покриття шляхом напівкількісного прогнозування без проведення рентгенівського аналізу. Запропоновано метод визначення фазового складу тонких плівок з використанням інверсійної вольтамперометрії (відновлення осадів, отриманих з метансульфонатних електролітів (α -фаза), відбувається за меншого потенціалу, ніж для покриттів, осаджених з нітратного розчину (β -фаза)). В цьому розділі встановлено та обгрунтовано вплив двох груп параметрів на процес електрокаталізу: хімічної та структурної.

В розділі обгрунтовано базові склади розчинів осадження. Показано, що електроліт осадження α -фази дає покриття з великою кількістю катіонних вакансій та в значному ступені гідратовані. І як будь-яке гідратоване покриття в умовах анодної поляризації піддаватиметься електрохімічному розчиненню та рекристалізації з часом. Незважаючи на досить високу електрокаталітичну активність матеріалів на основі PbO₂ в реакціях перенесення кисню, їх практичне застосування ще не вийшло за межі лабораторних масштабів через труднощі створення розмірно стабільних електродів цього типу. Основною проблемою є суттєві відмінності в механічних властивостях металічної підкладки та плюмбум оксиду, неможливість отримати покриття товщиною більше 50 мкм з низькими внутрішніми напруженнями, а також дифузія кисню через PbO₂ до титанової підкладки та подальше її окиснення, що приводить в подальшому до руйнування покриття. Більшість із цих проблем вирішено за використання метансульфонатного електроліту.

Щоб мінімізувати вплив анодного вивільнення кисню запропоновано розширити діапазон густин струму із 100% виходом – це збільшення граничного струму осадження плюмбум оксиду шляхом збільшення

концентрації сполук плумбуму в розчині або перемішуванням електроліту, що можна зробити за використання метансульфатного електроліту.

Пояснено каталітичний ефект від мікрomodифікування поверхні матеріалу катіонами нікелю в рамках моделі Рючі. Вперше вивчені закономірності впливу добавок ПАР та полімерів на нуклеацію PbO_2 .

Четвертий розділ «КОМПОЗИТИ PbO_2 -ПАР: ЗАКОНОМІРНОСТІ ОСАДЖЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ» присвячено закономірностям утворення та властивостям зазначених композитів. Запропоновано до вивчення композити із аніонними ПАР. Оскільки поверхня PbO_2 заряджена позитивно, то катіонні ПАР будуть сприяти до блокування останньої. Вважається, що неіоногенні ПАР не мають суттєвого впливу на склад покриття та його властивості, однак використання аніонних ПАР, які внаслідок адсорбції будуть впроваджуватися в оксид і утворювати композит, представляє інтерес. Отримані дані описані 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.

У **п'ятому розділі** розглянуті «КОМПОЗИТИ PbO_2 -ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТ». Отримані дані підтверджують збільшення швидкості осадження плумбум(IV) оксиду за наявності Nafion® — поліелектроліту аніонної природи в електроліті. Встановлено вплив адсорбції на даний процес: адсорбційні вимірювання на порошку PbO_2 за відсутності поляризації показали, що адсорбція Nafion® на поверхні плумбум оксиду описується ізотермою Ленгмюра. Зовсім інша картина спостерігається для ПАР. Їх молекули, порівняно із молекулою полімеру невеликі, і адсорбція їх на PbO_2 оборотна, то найповніше таку адсорбцію описує ізотерма Фрумкіна. Спостережувані закономірності пояснені в рамках чотиристадійної схеми утворення PbO_2 . Запропоновано описати вплив адсорбції на швидкість процесу рівнянням, що містить параметр інгібування S . Він відображає як електростатичну, так і хімічну взаємодію активованого комплексу з адсорбційним шаром. Інший важливий змінний параметр — це ψ' (зменшення значення потенціалу в площині локалізації активного комплексу). Проаналізовано вплив цих параметрів на формування оксидного покриття з ПАР, полімерами, поліелектролітами за даними досліджень електрокінетичного потенціалу.

Розглянуто використання суспензійних електролітів як додатковий фактор впливу на склад композиту. В якості частинок дисперсної фази використано оксидні системи із TiO_2 , на яких відбувається адсорбція ПАР. В таких спосіб синтезовано потрібні системи PbO_2 - TiO_2 -ПАР. Варіювання складу електроліту осадження, густини струму і температури дозволяє змінювати вміст добавок у композитах від 1 до 18 мас.%, що дає змогу керувати впливати на морфологію, текстуру, фазовий склад, фізико-хімічні властивості, електрокаталітичну активність і селективність електрокаталізаторів на основі PbO_2 у цільових процесах.

Виокремлено групи добавок ПАР і ПЕ за характером впливу на кінетику осадження плумбум оксиду: — приводять до прискорення процесу електроосадження PbO_2 . До них відносяться аніонні ПЕ, наприклад Nafion®; — приводять до незначного пригнічення процесу осадження PbO_2 . До цієї

групи належать аніонні ПАР; – приводять до значного пригнічення процесу електроосадження PbO_2 .

Розділ шість «КАТАЛІТИЧНЕ РУЙНУВАННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ РІЗНИХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ». На прикладі модельних сполук було зроблено порівняння електрокаталітичної активності оксидних анодів SnO_2 та PbO_2 . Виявлено, що нітрофуразон руйнується ефективніше на PbO_2 . За наявності хлорид-іонів в електроліті найбільша кількість гіпохлоритної кислоти, що бере участь у вторинних окисних процесах, виробляється на легованому SnO_2 , що дозволяє досягти загальної швидкості процесу, зіставлюваної з PbO_2 -анодами, та може бути цікавим з точки зору використання таких матеріалів для знезараження лікарняних стоків. Показано, що SnO_2 -електрод не є ефективним електрокаталізатором прямого електрохімічного окиснення забруднювачів, однак його застосування дозволяє на аноді одержати велику кількість гіпохлориту. Виявлено, що електрокаталітичну активність PbO_2 можна підвищити за рахунок утворення композитів металоксид-ПАР, наприклад, константа швидкості руйнування хлорамфеніколу збільшується в кілька разів для композиту PbO_2 -натрій додецилсульфат.

В розділі 7 «ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК – ПРОМІЖНИХ ПРОДУКТІВ ОКИСНЕННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ» надано ряд практичних рішень по реалізації анодного окиснення ароматичних сполук та нейтралізації шкідливих викидів фармпрепаратів.

Відзначаючи беззаперечні новизну та наукову значущість дисертації, тим не менш по роботі слід висловити **ряд зауважень**, що не впливають на загальне враження від роботи:

1. Не зовсім коректно автор постулює критерієм ефективності запропонованого підходу щодо анодного окиснення органіки відсутність біологічної активності (С. 217): «Для створення ефективних модулів необхідно в одній системі поєднати різні процеси: електрохімічні та хімічні, наприклад, провести пряме електрохімічне окиснення забруднювачів до відсутності біологічної активності, а подальше руйнування та знезараження проводити у вторинній хімічній гомогенно- або гетерогенно-каталітичній системі.» Цей критерій є досить розмитим й біологічна активність, може вводитися як відсутність токсичності щодо біологічних систем тощо та в роботі безпосередньо не досліджена.
2. Термін «розглянуто оригінальний підхід» по відношенню до синтезу оксидних композитів застосовано некоректно у дисертації (Наприклад, С.27). Він потребує розшифровки у новизні та висновках. Це означає, що ніхто крім автора цим не займався. Однак викликає непорозуміння такий момент: чому цей оригінальний підхід з'являється в першому розділі, де має формулюватися стан проблеми? На погляд опонента, доцільніше було замінити слово «оригінальний» словом «новий».
3. В експерименті до статті вище в тексті (С. 227) вказано, що використано електроди однакової площі (нержавіюча сталь та свинець діоксид). Це

- означає, що катодний процес перебігав одночасно з анодним та мав вплив на склад продуктів порівняний із анодним процесом. Чи враховано даний ефект в аналізі результатів?
4. С. 222. Рис. 2 зверху сторінки має ділянку вісі абсцис менше за нуль, тобто це передбачає від'ємну концентрацію $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$.
 5. С. 227. При дослідженні анодного окиснення саліцилової кислоти та її похідних стверджується, що швидкість процесу суттєво збільшується при використанні каталізаторів, електрокристалізованих з метансульфонатних електролітів та у присутності добавок модифікуючих іонів (Bi^{3+}). Не зрозуміло, якими факторами ця особливість зумовлена?
 6. Використання катоду з нержавіючої сталі може призводити у випадку корозії покриття у сильноокислих розчинах до утворення додаткової каталітичної системи – реактиву Фентона. Це залежить від здатності до пасивації використаної марки сталі.
 7. Як автор пояснює здатність метансульфонатного електроліту збільшувати товщину покриття діоксиду плюмбуму до 200 мкм?
 8. Деякі вислови в тексті або невдалі або є результатом помилок у наборі тексту: С. XII «(входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus та WoS)». «Ми вибрали електроліт з невисоким вмістом α -фази», «металічої підкладки» С.12.
 9. Фраза на С.215 сформульована некоректно: «Ми пропонуємо для інтенсифікації процесу очистки стічних вод збільшити вихід вторинного окиснення органічних сполук. Зробити це можна за рахунок перемішування електроліту з використанням стаціонарної мішалки, що не досить доцільно під час очистки стічної води, або проведенням процесу в протоці води.» Навряд чи можна погодитися з тим, що зміна режиму процесу зі стаціонарного на режим перемішування призводить до «вторинного» окиснення органічних сполук. Так, для процесів в дифузійній області таким чином можна інтенсифікувати процес, однак розділяти на первинне та вторинне окиснення недоцільно.

Загальний висновок:

Подана до захисту робота є завершеним науковим дослідженням. За обсягом отриманих результатів та глибиною зроблених висновків вона повністю відповідає всім вимогам, що висуваються до докторських дисертацій. Дисертація містить чітко сформульовані наукову новизну, має практичне і теоретичне значення, окреслює новий науковий напрямок дизайну композитних (електро)каталізаторів системи PbO_2 — ПАР(полімер) — TiO_2 — Me^{n+} для функціоналізації анодного окиснення органічних сполук.

Вважаю, що дисертаційна робота Шмичкової Олесі Борисівни відповідає вимогам «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук, затвердженого Постановою Кабміну від 17 листопада 2021 р. №

1197» до дисертацій, що висуваються на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук, а її авторка, Шмичкова Олеся Борисівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія.

Офіційний опонент

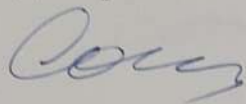
Професор кафедри фізичної хімії

Національного технічного університету України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

доктор хімічних наук

Георгій Володимирович СОКОЛЬСЬКИЙ



Підпис Георгія СОКОЛЬСЬКОГО засвідчую

Вчений секретар

КПІ ім. Ігоря Сікорського

Валерія ХОЛЯВКО

