



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и инновациям
Национального исследовательского
Томского политехнического университета
Профессор

А.Н.Дьяченко

« » марта 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу и автореферат Салеха Мохамеда Мокбель Салеха
**«Электрохимическое окисление хлорфенолов на платинированных и
оксидных титановых анодах в кислой и щелочной среде»**
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Фенольные хлорсодержащие вещества, входящие в состав гербицидов, образующиеся при хлорировании воды, производстве целлюлозы, являются наиболее распространенными загрязнителями водной среды. Поиск путей деструкции хлорорганических веществ, входящих в список стойких органических загрязнителей водной среды, остается до сих пор актуальным. Особенностью хлорфенолов является то, что применение микробиологических технологий их удаления ограничивает высокая токсичность данных веществ по отношению к микроорганизмам. В разработке комбинированных окислительных методов очистки воды от органических трудно разлагаемых загрязнителей не исключается возможность привлечения электрокаталитических методов.

В связи со сказанным экспериментальное исследование электрохимического превращения фенола, моно-, ди- и три- хлорфенолов на Ti-анодах, содержащих Pt, SnO₂, PbO₂, IrO₂, с целью выявления закономерностей электроокисления этих вредных веществ **является актуальным**, а полученные автором результаты, важны в научном и прикладном аспектах.

В диссертации Салеха М.М.С. были поставлены задачи приготовления титановых анодов с электроосажденной Pt, оксидными и Pt-оксидными покрытиями и анализа их активности двумя электрохимическими методами – потенциодинамическим (циклическая вольтамперометрия - ЦВА) и гальваностатическим электролизом кислых и щелочных растворов фенола и

хлорфенолов с регистрацией УФ спектров рабочих растворов. Определялось влияние фонового электролита, концентрации раствора и температуры на характеристики кривых *ток-потенциал* (анодный ток окисления). В гальваностатическом режиме скорость превращения определялась по уменьшению амплитуды УФ-спектров окисляемых веществ из взятых из электрохимической ячейки проб. Обработка первичных экспериментальных данных включала расчет константы скорости электрохимического процесса, на основании значений которой были выбраны наиболее активные аноды. Данные электрохимической кинетики в методе ЦВА, а именно, типичная для всех систем нелинейная форма зависимости скорости окисления от концентрации вещества, стали предметом обсуждения. Результатом анализа является вывод автора о роли ассоциированных (водородносвязанных) молекулах фенола и хлорфенолов. Предлагаемый автором новый подход для создания «эффективных электрокаталитических систем» окисления хлорфенолов предполагает учет адсорбции и диссоциации ассоциатов фенольной молекулы в схеме электрохимического процесса. Для подтверждения этого были проведены квантовохимические расчеты молекулярных структур, показывающие возможность их образования и влияние строения молекулы на прочность водородных связей.

Научная новизна полученных результатов не вызывает сомнения, несмотря на то, что платиносодержащие электроды относятся к наиболее изученным анодам. Вопрос, какая форма платины металлическая Pt^0 или окисленная (Pt^{+2} , Pt^{+4}) активна в анодном окислении, до конца не решен. Введение в состав платиновых электродов промоторов также традиционный прием для каталитических систем. В данной работе это церий и сурьма. В их присутствии увеличиваются константы скорости электроокисления, которые интерпретируются распадом ассоциатов молекул фенола и хлорфенолов. Стабильность таких молекулярных комплексов, энергии водородной связи в ассоциате автором анализируются по результатам квантово-химических расчетов. Диссоциативную адсорбцию комплекса, предшествующую электродной реакции, можно рассматривать как важную стадию сложного электрохимического процесса.

Определенный практический интерес представляет Ti анод с оксидно-иридиевым покрытием. В длительном электролизе хлорфенола для него не наблюдается снижения активности и даже наоборот, она увеличивается. Роль оксидного покрытия, как показали исследования, состоит в развитии поверхностного слоя – увеличении коэффициента шероховатости анода.

Практическая значимость работы состоит в том, что автор экспериментально подтвердил высокие показатели активности и стабильности для несодержащих платину анодов для окисления хлорфенолов в сравнении с Pt/Pt и Pt/Ti. Перспективен и экспериментально проверенный для 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола метод контроля за степенью электродеструкции исходного вещества при комбинации гальвано-статического метода с потенциодинамическим.

В работе используются физико-химические методы для характеристики текстуры поверхности анодов (сканирующая электронная микроскопия), состава анода (рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рентгено-фотоэлектронная микроскопия), состава реакционной среды (в основном УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия и хроматография в очень ограниченном объеме). В аналитическом аспекте заслуживает внимания предложенный для определения глубины превращения исходного вещества комбинированный электрохимический метод контроля за электролизом. Действительно, количественное определение хлорфенолов при их низкой концентрации очень трудоемкий процесс, требующий экстракции, концентрирования, калибровок. В данном же случае электролиз с двумя ячейками и переносом небольшой пробы из одного реактора в другой можно быстро контролировать ход процесса.

На защиту выносятся положения, сформулированные по четырем пунктам. Выводы состоят из шести пунктов.

Обоснованность и достоверность положений, рекомендаций, выводов подтверждается большим объемом лабораторных исследований и применением методов физико-химического анализа.

Полученные в диссертации Салеха М.М.С. результаты представлены в статьях в журналах, рекомендованных ВАК, индексированных в РИНЦ, а также материалах всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора большой, в первую очередь, это относится к экспериментальной части работы. Салех М.М.М. самостоятельно приготовил и исследовал на электрокаталитическую активность десятки электродов, провел спектроскопические измерения, он участвовал в обработке и обсуждении экспериментальных данных, подготовке материала для литературного обзора.

Апробация работы и публикации отражают основное содержание работы: у соискателя большой список международных и всероссийских

конференций (из 19 публикаций тезисов докладов 13), две статьи в журналах из перечня ВАК и несколько статей, индексируемых в базе РИНЦ.

Структура диссертации традиционная. Она состоит из введения, трех разделов, выводов, списка литературы из 162 наименований и приложения. Каждый раздел завершается заключением. Имеется также общее заключение. К особенностям оформления следует отнести единый блок графиков и диаграмм. Их число велико – 40 номеров графиков, а в них, как правило, по 2-4 рисунка. Объем диссертации – 150 стр.

В разделе 1 (литературный обзор) приводятся сведения о методах очистки воды, освещены вопросы практического использования электрохимического разложения органических веществ, ряда критериев активности электродов. Главное внимание автор уделяет платино-содержащим и оксидным анодам с Ti подложкой, модификаторам анодов, используемых в процессах окислительного электролиза веществ.

Во второй главе приводятся реактивы и инструментальные методы, описаны использованные диссертантом методики приготовления электродов, проведения электрохимических измерений, контроля методом УФ-спектроскопии за ходом электролиза. Платинирование титановой фольги как основы электрода проводилось методом электроосаждения, оксидный слой наносился по методикам, взятым из литературы. Здесь же представлены результаты, на основании которых сделан выбор рабочей скорости развертки потенциала в режиме инверсионной (циклической) вольтамперометрии (ЦВА), при которой получены все кривые *ток-потенциал* с варьированием начальной концентрации вещества в ячейке и температуры.

В третьем разделе (результаты и их обсуждение) выделено три части. Первая – это результаты, полученные в потенциодинамических опытах, вторая часть содержит кинетические данные процесса длительного электролиза и его комбинирования с методом ЦВА. В третьей части представлены результаты физико-химических исследований – это микрофотографии поверхности электродов, состав анодов по данным методов рентгенофлуоресцентной и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектры экстрактов реакционной смеси и хроматограммы.

Достоверность полученных автором результатов обеспечивается использованием современных методов исследования и оборудования, сравнением полученных результатов с литературными данными, воспроизводимостью выявленных закономерностей для изученных веществ

(фенол, 3-хлорфенол, 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол) и анодов разного состава.

Представленные в диссертации Салеха М.М.С результаты могут быть **рекомендованы** для использования в вузах и научно-исследовательских организациях при решении научных и прикладных задач в области электрохимической очистки водной среды от хлорфенолов и в качестве научно-методического материала (ИФХиЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Казанский технологический университет, Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ивановский химико-технологический университет, Томский государственный университет, Байкальский институт природопользования СО РАН, Иркутский технический университет), также на предприятиях водоочистки и водоподготовки (ООО «Экодар, ООО «Акварос», ЗАО НПП «Системы водоочистки», ООО «ГОСТвода» и др.).

Вопросы и замечания, которые возникли при анализе диссертации и автореферата.

1. Методика эксперимента. В работе использован электролит $K_2[Pt(NO_2)_4]$, который, как известно, электрохимически малоактивный. Для осаждения платины было бы лучше использовать электролит $K_2[PtCl_6]$.
2. При исследовании зависимостей тока окисления хлорфенолов от скорости развертки потенциалов выбран достаточно узкий диапазон скоростей развертки: от 30 до 100 мВ/с. Возможно, при больших скоростях развертки потенциалов (до 500 или до 1000 мВ/с) было бы увеличение тока, что указывало бы на квазиобратимый характер процесса.
3. Желательно, в пользу объяснения нелинейных концентрационных зависимостей тока окисления, соответствующих уравнению $I_{ox} = KC^{0,5}$, привести дополнительные признаки, а для каждого хлорфенола следует указать электродную реакцию окисления.
4. Какую роль играют добавки металлов (Ce, Sb, Bi и др.)? Есть констатация факта – скорость процесса выше и все. Почему исследовались только эти металлы?
5. В тексте диссертации имеются ошибки и неточности. Например, указанный на рисунке стр. 43 пик является пиком десорбции кислорода, а не водорода, как указано у диссертанта.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки результатов исследования, полученных Салехом М.М.С..

Диссертация Салеха М.М.С. представляет собой выполненную на высоком экспериментальном уровне законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия, оформлена согласно требованиям ВАК Министерства образования и науки РФ.

Автореферат и публикации отражают содержание диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Салеха Мохаммеда Мокбель Салеха по своей актуальности, новизне, объему и значимости полученных результатов соответствует требованиям ВАК (пункт 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в редакции от 21.04.2016 г.), а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Отзыв ведущей организации рассмотрен и утвержден на заседании кафедры физической и аналитической химии ФГАОУВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет под председательством заведующего кафедрой физической и аналитической химии ТПУ, д.х.н., профессора Пестрякова Алексея Николаевича с участием 4 докторов и 14 кандидатов наук (протокол № 7 от 17 марта 2017 г.)

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии, ФГАОУВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»



А.Н.Пестряков

Почтовый адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, дом 30, НИ ТПУ
тел.: +7-(3822)-70-17-79,
e-mail: rector@tpu.ru, <http://www.tpu.ru>