

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Салеха Мохаммеда Мокбель Салеха

"Электрохимическое окисление хлорфенолов на платинированных и оксидных титановых анодах в кислой и щелочной среде", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

В диссертационной работе Салеха Мохаммеда Мокбель Салеха используются электрохимические методы для превращения фенольных соединений в водных средах, т.е. решаются вопросы очистки воды от загрязнения хлорфенолами. Особое внимание уделяется поиску общих принципов мониторинга водных ресурсов и оптимальных электрохимических способов удаления фенолсодержащих загрязнителей из водных сред. Эти вещества в большом количестве образуются в производственной, сельскохозяйственной деятельности человека, что нарушает экологическое равновесие и наносит запасам воды серьезный ущерб.

В представленной работе, анализируются факторы, влияющие на оптимальные режимы технологических и электрохимических методов, обеспечивающих электрохимическую очистку воды от органических примесей. Очень важное значение имеет выбор электроактивных электродов, на которых должны происходить электрохимические процессы с небольшим перенапряжением разряда хлорфенолов.

Исследование проводилось с целью определения оптимальных условий электрохимического окисления фенола и хлорфенолов с различным количеством атомов хлора на платинированных титановых, оксидных титановых и платинированных титановых анодах, результаты которого полезны при решении технологических задач очистки воды.

**1. Актуальность проведенной работы и избранной темы** определяется как необходимостью выявления закономерностей электрохимических методов окисления хлорфенолов, так и понимания роли различных факторов, влияющих на механизм и кинетику электрохимического превращения изучаемых соединений фенола. Из-за сложности механизма электрокаталитического процесса многие вопросы подбора поверхности электродов с понижением перенапряжения разряда стадий окисления хлорфенолов остаются до конца не решенными. Острой остается проблема стабильной работы электродов, которые склонны к дезактивации в растворах фенолов. Также актуальна разработка критериев, позволяющих оценивать способность хлорфенолов к окислению на предлагаемых модифицированных поверхностях платиновых, титановых и оксидных анодах. Несмотря на большое практическое значение удаления хлорфенолов из водных сред, до сих пор не созданы математические модели механизма и кинетики электроокисления данных

соединений, не найдены обобщенные теории, учитывающие гидродинамику электрохимических процессов.

Тема диссертации и диссертационное исследование Салеха Мохаммеда Мокбель Салеха соответствуют федеральной программе «Разработка технологий оценки загрязнений и ресурсов подземных вод техногенно-нагруженных территорий России», являются актуальными и значимыми как в теоретическом, так и в практическом отношении.

## **2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.**

Обоснованность сделанных в работе выводов определяются большим объемом экспериментальной работы с использованием взаимно дополняющих современных физико-химических методов исследования и модельных расчетов молекулярных параметров.

Предложенная методика мониторинга электролиза водных растворов хлорфенолов обоснована предварительными результатами определения констант электроокисления в потенциодинамических условиях результатами исследований комплексом методов на приборах, соответствующих международной практике.

Для оценки степени обоснованности сформулированных в диссертации научных положений и выводов рассмотрим содержание диссертации по разделам.

**Первый раздел (стр.9-34)** посвящен литературному обзору состояния проблемы, связанной с вопросами экологической опасности воздействия хлорфенолов и методам их удаления из водной среды. На основе критического анализа литературных данных формулируются цель и задачи экспериментального исследования с использованием электрохимических методов окисления фенола и хлорфенолов.

**Во втором разделе (стр. 36--50)** приведены данные по объектам и методам исследования. Автор обращает внимание на методические вопросы формирования электроактивной поверхности титановых анодов посредством изменения условий платинирования, модификации осадков платины введением ионов церия и сурьмы, нанесения на титановую фольгу оксидов олова, свинца, иридия. Текстура поверхности электродов анализируется методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и её химический состав методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии /РФС/ и рентгенофотоэлектронной спектроскопии /РФЭС/. Последний метод дает информацию об элементном составе слоя толщиной менее 5 нанометров.

В экспериментальной части диссертации указаны методы регистрации и анализа вольтамперометрических кривых с целью получения электрохимических параметров, характеризующих кинетику анодного окисления хлорфенолов. На основании

интегрирования водородной области вольтамперограмм по общеизвестной методике определен коэффициент шероховатости поверхности платинированных электродов.

Сочетание гальваностатического электролиза с анализом проб реакционного раствора методом УФ-спектроскопии позволило диссертанту получить кинетические параметры процесса электролиза при постоянном напряжении для большой серии веществ и анодов разного состава и сравнить их для выбора наиболее активного анода и условий процесса.

Автор попытался использовать ИК спектроскопию и газовую хроматографию для мониторинга электролиза, но трудоемкость пробоподготовки и неопределенность получаемых результатов стимулировала диссертанта предложить свой метод, объединяющий гальваностатический электролиз с потенциодинамическим методом.

На основании уравнения Рендлса-Шевчика, (уравнение 12 на стр.40), была установлена кинетическая, а не диффузионной области процесса окисления скорость развертки потенциала при регистрации кривых *ток-потенциал*, она выбрана 100 мВ/с.

Использованные диссертантом экспериментальные методики и интерпретации полученных результатов представляются достаточно обоснованными.

**Третий раздел (54-79)** посвящен полученным диссертантом результатам электрохимических измерений, имеющих целью выяснить влияние строения органической молекулы, материала электрода, концентрации вещества и температуры на скорость окисления в кислой и щелочной среде. На основании анализа данных потенциодинамических кривых поляризации электродов получены значения кинетического порядка, эффективных констант скорости окисления и энергии активации окисления в кислом (серная кислота) и щелочном (гидроксид натрия) фоновом электролите. Нелинейный характер концентрационной зависимости скорости окисления при скорости развертки потенциала 100 мВ/с объяснен адсорбцией субстрата в виде димера (тримера) с последующим его разложением на молекулы, которые и окисляются на электроде. Таким образом, автор считает, что в схеме сложного многостадийного механизма электроокисления фенольной молекулы нужно учитывать адсорбцию и диссоциацию димера. Квантово-химические расчеты ассоциатов молекулярных с водородными связями подтверждают их устойчивость. Добавляя на поверхность платины сурьму и цезий можно увеличить активность электрода платинированного электрода, а главное снизить его дезактивацию. Диссертант доказывает это увеличением общего количества окисленного вещества и уменьшением падения количеств адсорбированного кислорода и водорода с ростом концентрации вещества (рис. 3.8 для церия, данные для сурьмы не приводятся). Количества рассчитаны по площади соответствующих областей вольтамперограмм – водородной, кислородной и окисления.

Аналогичный результат и для анодов с оксидами (рис.3.15). Исследование влияния количества платины в  $Ti$  анодах показало уменьшение удельной (отнесенной к количеству платины) активности анодов, что позволяет исключить их из рассмотрения. Экономическая целесообразность замены платины как материала анода очевидна.

По значениям констант скорости анодного окисления дробного порядка построены ряды активности веществ: наибольшая у 2,4-дихлорфенола, у 2,4,6-трихлорфенола и монохлорфенолов активность ниже, самая низкая способность к окислению у фенола.

Константы скорости окисления в щелочном (1M NaOH) и кислом (0.5M  $H_2SO_4$ ) растворах одного порядка, значит, тип электролита не имеет принципиального значения.

Вещества и аноды, использованные в потенциодинамических опытах, были протестированы по скорости электролиза в условиях гальваностатики. Как и в методе вольтамперометрии, высокую активность и устойчивость к дезактивации в длительном электроокислительном процессе показал  $Ti$  анод с оксидом иридия.

### **3. Научная новизна работы.**

Большой объем экспериментальных данных позволил разработать новый подход при анализе кинетики электроокисления фенола и хлорфенолов в кислых и щелочных средах. Он основан на учете ассоциированной формы окисляемого вещества как участника электрохимического превращения на стадиях адсорбции-десорбции и распада ассоциата на поверхности. Отметим важные, на наш взгляд, результаты.

- Установлен ряд активности хлорфенолов в электроокислении (рост константы скорости) 2,4,6ХФ–Ф–3ХФ–4ХФ–2,4ХФ, связанный с их электрофильностью.
- Установлен интересный факт дробного кинетического порядка, что связано с адсорбцией на поверхности реагентов сначала в форме ассоциированных молекул.
- Характеристики фенола и ХФ и их ассоциатов (исключение 2,4,6-ТХФ) получены квантовыми расчетами структур молекул.
- В работе уделено внимание поверхностному содержанию электроактивных частиц Н, О и окисляемых хлорфенолов на  $Ti$  электродах с Pt (см. выше) и влиянию промоторов.
- Получены данные о зарядовых состояниях платины Pt $Ti$  электродов и содержании других элементов в нанометровом слое анода после электролиза, а также зарядах олова и иридия.

### **4. Практическая значимость.**

- Диссертантом показана эффективность электрокатализа в очистке воды от фенола и хлорфенолов или перевода данных загрязнителей в менее токсичные формы с

использованием не содержащих платину анодов, что важно для создания технологий очистки промышленных стоков.

- Полученные в выполненном диссертантом систематическом исследовании кинетики электроразложения загрязнителей могут быть учтены при создании моделей управления процессами, включающими электрохимический этап очистки воды.
- Оригинальная методика определения аналитической концентрации загрязнителя в ходе электролиза может быть в дальнейшем доработана и оттестирована для разработки экспресс-методов диагностики и мониторинга за эффективностью водоочистки.
- Методика анодного электроразложения органических загрязнителей может быть
- рекомендована для учебного процесса химических и экологических специальностей ВУЗов.

#### **5. Достоверность полученных результатов.**

Точность и достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных приборов и обоснованных методик обработки экспериментальных данных. В работе использованы электрохимические методы контроля за окислением веществ - фенольного ряда, УФ- спектроскопия, ИК- спектроскопия, рентгеновская флуоресцентная и фотоэлектронная спектроскопия.

**6. Уровень личного вклада** соискателя высокий, что видно по объему экспериментального материала, хорошему оформлению рукописи диссертации и автореферата, списку конференций и статей, в которых были представлены результаты работы.

**7. Диссертационная работа изложена** на 150 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3 глав, включающих обсуждение результатов, выводов и списка литературы, содержащего 162 литературных ссылок. В тексте диссертации приведено 82 таблиц и 80 рисунков.

#### **8. Основные экспериментальные и теоретические результаты работы.**

1/. Титановые аноды с покрытиями платиной, оксидами иридия, олова, свинца и комбинации платина-оксид активны в окислении фенола и хлорфенолов. Церий или сурьма – промотирующие добавки к платине. Оксидные и платино-оксидные Ti аноды активнее Pt/Ti.

2/. По результатам потенциодинамических измерений для всех систем установлен дробный кинетический порядок электроокисления ( $n = \frac{1}{2}$  или  $\frac{1}{3}$ ) и он объяснен участием ассоциатов молекул хлорфенолов, образование которых подтверждают квантово-химические расчеты.

3/. Совокупность экспериментальных данных, полученных методом вольтамперометрии, позволила определить влияние числа атомов хлора в молекуле фенола, покрытия Ti анода,

среды (кислая/щелочная) на константу скорости электроокисления  $K^{1/2}$ . Влияние тех же факторов определено и в отношении экспериментальной энергии активации процесса.

4/. Получены значения скорости и константы скорости электроокисления в режиме длительного электролиза в кислой и щелочной среде на основании УФ-спектров поглощения реакционного раствора. В анализе кинетики использованы целочисленные порядки ( $n = 0, n=1$ ). Показано, что Ti анод с оксидом не хуже платинового и не дезактивируется.

5/. Сложности контроля за электролизом методами ИК-спектроскопии и хроматографии привели автора к реализации оригинальной методики комбинирования двух электрохимических методов (динамического и статического окисления) для аналитического контроля за электропревращением исходного вещества.

**9. К недостаткам, выявленным при анализе диссертационного исследования, следует отнести следующие:**

1. При анализе данных вольтамперометрии необходимо указать основное уравнение зависимости тока и потенциала Рендлса -Шевчика.
2. В разрабатываемых аналитических методиках не приводятся методы математической обработки данных с целью выявления значимых параметров окисления ХФ.
3. Экспериментальным значениям дробных порядков скорости окисления хлорфенолов можно предложить разные механизмы. Какой механизм предлагают авторы для объяснения порядков?
4. Несмотря на то, что в целом работа аккуратно оформлена, в ней есть опечатки, неправильные стилистические обороты. Наблюдаются длинноты во фразах.

В целом, диссертацию можно оценить как вклад в решение теоретических вопросов, относящихся к детализации механизма анодного окисления поллютантов фенольного ряда, а также практических задач внедрения электрохимических способов очистки сточных вод.

**Общие выводы диссертации (стр. 127)** соответствуют выводам реферата, которые кратко, но достаточно полно подытоживают результаты выполненного автором большого экспериментального исследования по довольно сложной и практически важной проблеме электрокаталитической очистки водных сред от хлорфенолов.

**Список литературы** включает 162 ссылки (стр. 129-143), он показывает хорошее знание литературы и умение пользоваться ею. Список оформлен согласно требованиям ВАК.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия, оформлена согласно требованиям ВАК Министерства образования и науки РФ.

Автореферат и публикации соответствуют диссертационной работе и достаточно полно отражают ее содержание.

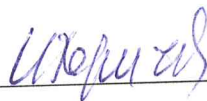
#### 10. Заключение.

Диссертация **Салех Мохаммед Мокбель Салех** является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором экспериментальных исследований разработаны электрохимические критерии и методы, позволяющие оценивать способность Ti анодов с Pt и оксидными покрытиями в очистке водных сред от хлорфенолов. По своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор **Салех Мохаммед Мокбель Салех** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02. 00. 04 - физическая химия.

#### Официальный оппонент:

#### Горичев Игорь Георгиевич

доктор химических наук, профессор кафедры общей химии  
Института биологии и химии Московского педагогического  
государственного Университета (МПГУ)



(И.Г. Горичев)

Адрес оппонента: Москва, 129 164, улица Кибальчича 6, ауд. 503, корп. 5  
тел: раб. 8 -495- 683- 16- 97 , моб. 8 - 906-746 -9-01, [gorichevig@gmail.com](mailto:gorichevig@gmail.com)  
ИНН 772 333 558 783  
стразовое свидетельство 05655357986

24 марта 2017 г.

#### Организация:

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧЕРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "Московский педагогический  
государственный университет (МПГУ)",  
Главный корпус МПГУ: 119991, ЦФЦ, Москва, ул. Малая Пироговская, дом 1, строение 1 .  
+7 (499) 246 -60-11, [mail@mpgu.edu](mailto:mail@mpgu.edu)

