

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию Салеха Мохаммеда Мокбеля 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 современном мире вопросы защиты окружающей среды от распространения в ней ксенобиотиков приобретают большой резонанс и высокую социальную значимость. Многочисленные персистентные экополлютанты, практически не поддающиеся биodeградации, привлекают внимание не только как случайные загрязнители природной воды и почвы. Особую тревогу вызывают хранящиеся десятилетиями запасы запрещенных к применению и негодных пестицидов, гербицидов, а также компонентов химического оружия. Для обезвреживания и детоксикации таких запасов нужны надежные методы и системные усилия специалистов различного профиля. В этом отношении тема диссертационного исследования Салеха Мохаммеда Мокбеля Салеха, безусловно, является актуальной.

Представляется методически верным выбор объектов исследования. В области разработки так называемых AOPs (Advanced Oxidative Processes – передовых окислительных процессов) хлорфенолы считаются своеобразным «золотым стандартом»: если предлагаемая методика эффективна при деградации этих резистентных соединений, то ее перспективность можно оценивать как весьма высокую.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах 5, 7 и 10: изучена кинетика электродеградации (поведения под воздействием электрического поля) хлорпроизводных фенола методом циклической вольтамперометрии и в гальваностатическом режиме электролиза; предложен и обоснован механизм сложной электродной реакции, включающий участие в процессе ассоциатов

субстратов; получен ряд активности хлорфенолов в процессе электроокисления и установлена взаимосвязь реакционной способности субстратов со строением их молекул.

В работе выполнен значительный объем экспериментальных и расчетных исследований. Автором представлен обширный фактический материал по электроокислению моно-, ди- и трихлорфенолов в различных режимах окисления, при варьировании фона, материала анода, концентрации субстрата, температуры. Наряду с электрохимическими исследованиями применен широкий спектр физико-химических методов: электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный метод, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, квантово-химические расчеты. Результаты грамотно интерпретированы, дополняют друг друга, дают основу для значимых и достоверных заключений.

К наиболее значимым для теории и практики физической химии можно отнести следующие полученные в работе Салеха Мохаммеда Мокбеля Салеха результаты:

1. Установлено, что электродеструкция хлорфенолов с высокой эффективностью протекает на платинотитановых анодах; модифицирование этих составов оксидами церия и сурьмы оказывает промотирующий эффект. Введение некоторых других добавок снижает блокировку поверхности анодов прочно сорбированными молекулами субстратов.

2. Продемонстрировано, что в потенциодинамическом и, особенно, в гальваностатическом режиме окисления проявляется устойчивость к дезактивации платинотитанового анода, модифицированного оксидом иридия.

3. Показано, что при осуществлении электродеградации фенола, хлорфенолов и дихлорфенолов в потенциодинамическом режиме лимитирующей стадией процесса окисления является диссоциация обратимо сорбированных ассоциатов субстратов. Это подтверждается кинетическими закономерностями процесса, в частности – величиной эффективной

константы скорости, близкой к 0,5.

4. Для представительной выборки субстратов установлен ряд активности в процессе их потенциодинамического окисления, коррелирующий со способностью различных хлорфенолов к образованию ассоциатов.

5. Получены данные о состоянии платины и соотношениях ее различных форм на поверхности платинотитановых анодов.

Все перечисленные результаты отвечают критерию новизны. Из анализа текста диссертации и публикаций однозначно следует, что все основные данные получены лично автором. Обоснованность сделанных выводов не вызывает сомнения, все выводы основываются на экспериментальных данных, представленных в работе.

По тексту диссертации имеется несколько вопросов и замечаний:

- В работе предложено логичное и убедительное объяснение дробной величины порядка электрохимической реакции окисления хлорфенолов на оксид-титановых анодах: диссоциация ассоциатов хлорфенолов предшествует собственно электрохимическому процессу и является лимитирующей стадией всей сложной реакции. Представлены обширные экспериментальные данные для широкого круга субстратов, однако вызывает вопрос отсутствие концентрационных зависимостей для трихлорфенола. Поскольку автор квантово-химическими расчетами подтверждает, что трихлорфенол – единственный субстрат, не образующий ассоциатов, можно было бы ожидать очень интересного эффекта при исследовании кинетики окисления именно этого субстрата: проявления первого порядка реакции, отличающегося от всех остальных субстратов. Возможно, с этим субстратом возникли осложнения некинетического характера, но в этом случае хотелось бы видеть комментарии в тексте диссертации.

- Важнейшим вопросом при изучении окислительно-деструктивных процессов является вопрос о глубине деструкции и природе продуктов

окисления. В идеальном варианте органический загрязнитель претерпевает полную и глубокую деструкцию, однако довольно часто складывается ситуация, когда продукт деструкции является даже более токсичным и резистентным ксенобиотиком, чем исходный поллютант. В связи с этим интересны любые данные о продуктах электроокисления. Автор работы демонстрирует несколько ИК-спектров экстрактов из рабочего раствора после окисления, а также попытку ГХ анализа продуктов электроокисления 2,4-дихлорфенола. При этом совершенно справедливо отмечается, что анализ продуктов является отдельной трудоемкой задачей. Вместе с тем, на взгляд оппонента, автор упускает возможность извлечь и проанализировать дополнительную информацию из УФ-спектров растворов, зарегистрированных в процессе гальваностатического окисления хлорфенолов. На рисунках II-1 – II-3 отчетливо видно, как появляется и растет по мере протекания процесса новый максимум в УФ-спектре поглощения. По всей вероятности, для 2,4,6-трихлорфенола и еще ряда хлорпроизводных приходится признать, что глубокое окисление не достигается. Даже без дополнительных экспериментов эти данные могли бы внести вклад в описание протекающих процессов.

- В развитие вопроса о продуктах реакции: еще одним недостаточно прокомментированным фактом является обнаружение методом РФЭС высокого содержания углерода на поверхности отработавших платино-титановых анодов и анодов, модифицированных оксидами. Входит ли углерод в состав продуктов, либо это результат адсорбции субстрата?

Работа грамотно изложена, содержит минимальное количество опечаток и технических погрешностей, незначительно затрудняющих восприятие текста (например, перевернуты изображения на микрофотографиях в и г, рис. 3.30, стр. 117 и т.п.).

Высказанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку работы Салеха Мохаммеда Мокбея Салеха.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации и достаточно полно отражают его.

Считаю, что диссертационная работа Салеха Мохаммеда Мокбеля Салеха удовлетворяет требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней». Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, имеющая значение для развития физической химии: выявлены закономерности электроокисления представительного ряда хлорпроизводных фенола, предложен механизм реакции и установлена взаимосвязь реакционной способности хлорфенолов со строением их молекул. Автор работы – Салех Мохаммед Мокбель Салех – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
профессор кафедры общей химии
НИУ «БелГУ»,
доктор химических наук, профессор

Лебедева О.Е.

Телефон: 8(4722)301166
e-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»)
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
Тел: 8(4722)301211, факс: 8(4722)301012, e-mail: Info@bsu.edu.ru

