

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Ньейн Чан Мое** на тему «Повышение энергоресурсоэффективности электрохимических процессов получения неорганических веществ за счет создания новых электродных материалов», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация Ньейн Чан Мое посвящена разработке и апробации в различных электрохимических процессах анодных материалов на основе диоксида свинца  $PbO_2$ , модифицированных добавками  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  и других оксидов в качестве замены дорогостоящих анодов на основе металлов платиновой группы, в частности, ОРТА, что позволит повысить энергоресурсоэффективность рассматриваемых электрохимических процессов в целом.

### **Актуальность исследования**

Работа Ньейн Чан Мое посвящена разработке анодных материалов на основе диоксида свинца  $PbO_2$ , модифицированного добавками  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  и других оксидов в качестве замены дорогостоящих анодов на основе металлов платиновой группы и, в частности, ОРТА (оксидно-рутениево-титановый анод), для использования в электрохимических процессах получения неорганических веществ, включая синтез гипохлорита натрия и хлората натрия, получение гидроксида натрия и серной кислоты, а так же в процессах электрофлотации и электрокоррекции pH. Исследование решает актуальную проблему снижения энергозатрат и стоимости электрохимических процессов за счёт создания из дешёвого и доступного сырья новых анодных материалов с высокой электрохимической устойчивостью.

### **Научная новизна результатов работы**

1. Впервые установлена возможность использования модифицированных электродных материалов на основе  $PbO_2$  с добавкой  $TiO_2$  на титановой основе в качестве анодов в процессе получения гипохлорита и хлората натрия. Показано, что использование разработанного анодного материала вместо электрода ОРТА в процессе безмембранного электролиза раствора хлорида натрия с добавкой дихромата натрия приводит к повышению значения выхода по току наиболее ценного продукта хлората натрия с 63% до 89% при анодной плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>.

2. Показана возможность использования разработанного анодного материала на основе  $PbO_2$  с добавкой  $TiO_2$  в процессах электрохимического мембранного обессоливания растворов сульфата натрия с получением растворов серной кислоты и гидроксида натрия, процессах электрофлотации и электрокоррекции pH, в том числе в растворах с повышенным содержанием.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что расширены теоретические представления о поведении модифицированных электродов на основе  $PbO_2$  в процессах

синтеза неорганических веществ – гипохлорита и хлората натрия, серной кислоты и гидроксида натрия, а также в процессах электрофлотации, электрокоррекции pH и мембранного электролиза. Получены новые данные о влиянии природы и концентрации фоновых солей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией до 100 г/л), углубляющие понимание влияния состава среды на перенапряжение анодных реакций на электродах на основе  $\text{PbO}_2$ .

Практическая значимость работы заключается в испытании новых электродных материалов в процессах получения гипохлорита и хлората натрия, очистки сточных вод и мембранного обессоливания с получением серной кислоты и щёлочи. Проанализировано влияние плотности тока и состава электролита на деградацию электродов  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ , характерных для процессов электрохимического синтеза гипохлорита и хлората натрия, серной кислоты и щелочи, а также процессов электрофлотации, электрокоррекции pH и мембранного обессоливания. Проведена технико-экономическая оценка целесообразности применения разработанных анодных материалов на основе  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  по сравнению с анодами ОРТА, применяемыми в исследуемых процессах: разработанные материалы почти в 10 раз дешевле при сопоставимом сроке службы в условиях анодной плотности тока не выше 5 А/дм<sup>2</sup>.

#### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка сокращений, списка литературы и одного приложения. Текст диссертации изложен на 233 страницах и включает 25 таблиц, 63 рисунка. Библиография насчитывает 190 источников.

**Во введении** рассмотрены области применения покрытий на основе диоксида свинца, изложены актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, дана общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования.

**В первой главе** (литературный обзор) рассмотрены данные о роли основных компонентов плюмбитных растворов, данные о влиянии предварительной подготовки поверхности металла перед электроосаждением и режима процесса на свойства покрытий. Проведён обзор материалов для модифицирования электродов на основе диоксида свинца, включая композитные добавки и оксиды металлов. Рассмотрены существующие и перспективные области применения свинцовых и диоксидно-свинцовых электродных материалов, что позволило выбрать дальнейшие направления исследований.

**Во второй главе** (объекты и методы исследования) представлено описание получения покрытий на основе диоксида свинца, модифицированного различными добавками. Описаны методы исследования модифицированного покрытия диоксида свинца, в т.ч. методики проведения сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Даны методики практического применения анода из диоксида свинца, модифицированного диоксидом титана для удаления тяжелых металлов из сточных вод методом электрофлотации; получения гипохлорита и хлората натрия из минерального сырья «Галит»; обессоливания методом мембранного электролиза и электрокоррекции pH. Отдельно описана методика коррозионных испытаний электродов на основе диоксида свинца.

**В третьей главе** (результаты и обсуждение) представлены основные экспериментальные результаты и проведён анализ полученных экспериментальных данных. Подобраны оптимальные условия для электроосаждения  $\text{PbO}_2$  из щелочного электролита (1 н NaOH,  $\text{PbO}$  – до насыщения): анодная плотность 1 – 3 А/дм<sup>2</sup>, температура

60°C и перемешивание, добавка  $\text{TiO}_2$  (0,5–1 г/л), ВТ ( $\text{PbO}_2$ ) 98%. Изучение влияния модифицирующих добавок на физико-химические характеристики покрытия из диоксида свинца для электрохимического применения показало, что модификация диоксида свинца оксидом титана ( $\text{TiO}_2$ ) значительно улучшает адгезионные свойства покрытия ( $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ ), обеспечивая стабильно высокие показатели адгезии (0,7–1,0 МПа) и твердости (369 HV). Исследование практического применения анодов на основе диоксида свинца, модифицированных диоксидом титана для извлечения ионов тяжелых металлов методом электрофлотации показало, что перенапряжение анодных реакций на электроде  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  ниже, чем на ОРТА, что способствует повышению газонасыщения раствора. Проведены эксперименты по использованию анода на основе модифицированного диоксида свинца ( $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ ) для получения гипохлорита и хлората натрия электрохимическим методом из минерального концентрата «Галит». Показано, что в случае безмембранного электролиза с добавлением дихромата натрия выход по току  $\text{NaClO}_3$  достигает 89%, при этом анодная плотность тока не превышает 1 А/дм<sup>2</sup>. Проведены исследования по использованию анода на основе модифицированного диоксида свинца ( $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ ) в процессе обессоливания жидких техногенных отходов методом мембранного электролиза на примере обессоливания раствора 120 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Показано, что оптимальный диапазон анодных плотностей тока составляет 1 – 3 А/дм<sup>2</sup>, выход по току  $\text{NaOH}$  в катодной камере в трёхкамерном мембранном электролизёре с мембраной МК-40Л составил около 76%. Выход по току  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в анодной камере с мембраной МА-41 – 72%. При проведении экспериментальных исследований использовался электролизёр оригинальной запатентованной конструкции. Проведён сравнительный анализ испытаний полученных электродов на коррозионную стойкость методом ЦВА в 1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Чистый  $\text{PbO}_2$  демонстрирует высокую активность, но его характеристики ухудшаются при длительном циклировании. Электрод  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  обладает наилучшими электрохимическими характеристиками и стабильностью, что связано с улучшенными механическими свойствами. В то же время добавление  $\text{SnO}_2$  к  $\text{PbO}_2$  приводит к незначительному снижению активности, но значительно улучшает стабильность, замедляя деградацию. Таким образом, электрод  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  удовлетворителен с точки зрения требований к активности и долговечности.

В заключении отмечено, что электроды на основе  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  можно рекомендовать для использования в качестве дешёвой и простой в получении альтернативы дорогостоящих анодных материалов на основе металлов платиновой группы для различных электрохимических процессов с плотностью тока не выше 5 А/дм<sup>2</sup>, определены направления для дальнейших перспективных исследований в тематической области диссертации.

#### **Обоснованность и достоверность выводов и результатов диссертации**

Результаты диссертационной работы получены с применением современных методов исследования. Были использованы методы сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа для изучения структуры и элементного состава покрытий (приборы JEOL 1610LV и EDX-700 соответственно). Определены механические и физико-химические свойства покрытий (твердость, адгезия к основе и толщина) с использованием микротвердомера (DuraScan-70), автоматического адгезиметра (PosiTest AT-A) и тринокулярного микроскопа (Levenhuk MED 40). Исследования электрохимического поведения покрытий и определение устойчивости покрытий с использованием метода ЦВА проводили с применением потенциостата IPC-Pro. Широко

применён метод атомно-абсорбционной спектрометрии (КВАНТ-2А) для определения примесей металлов в воде.

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 16 работах, включая 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах научного цитирования Scopus и Chemical Abstracts, 12 тезисов докладов на конференциях. Получен 1 патент на полезную модель.

Работа Ньейн Ч.М. производит благоприятное впечатление. Вместе с тем, по диссертации и автореферату имеются **ряд вопросов и замечаний**:

Работа Ньейн Чан Мое производит весьма благоприятное впечатление. Вместе с тем, по диссертации и автореферату имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Ни разу в ходе обсуждения результатов авторы не назвали свои покрытия «композитными анодами», хотя в литературном обзоре этот термин неоднократно встречается по отношению к подобного рода покрытиям. То есть это широко употребляемый и признанный научный термин.
2. рис. 21-23. Скорость развёртки потенциала 200 мВ/с говорит о том, что анодные поляризационные кривые снимались в течение 5 с. Исследование какой-либо кинетики по таким быстро снятым кривым вообще в принципе является нонсенсом для подобного типа процессов. Авторы не приводят никаких сравнительных литературных данных для ОРТА и PbO<sub>2</sub>. Форма кривых, их наклон, полученных авторами говорит о том, что высока вероятность неправильной постановки эксперимента и большой оmyческой составляющей (особенно это заметно в случае с ОРТА и PbO<sub>2</sub>).
3. Нет данных по толщине покрытия для всех исследований, кроме пункта 3.8.1. Хотя в методике указано, что толщину покрытий измеряли с использованием тринокулярного микроскопа. Неясно делали ли это при помощи неразрушающего контроля или с помощью анализа поперечного среза покрытия.
4. В тексте диссертации говорится об анализе градиента твердости по толщине слоя. Не совсем ясно как удалось померить градиент твёрдости по толщине, делали ли шлифы исследованных покрытий.
5. п.2.3.1 «Продолжительность электрофлотации составила 15 минут, процесс проводили при  $i_v = 0,1; 0,4; 0,8$  А/л.» А чем обусловлен переход от А/дм<sup>2</sup> к А/л и какая анодная плотность тока в итоге реализуется на поверхности исследуемых анодов? Почему выбраны именно эти значения  $i_{об}$ ?
6. Не совсем ясно было из текста диссертации а зачем в принципе нужны были добавки к PbO<sub>2</sub>, если и так сам PbO<sub>2</sub> осаждается с образованием мелкозернистых, компактных и слабо пористых покрытий. Также недостаточно обоснован выбор этих добавок, не рассмотрены свойства использованных оксидов.

7. В перечне анализируемых анодов (взятых для сравнения с исследуемыми) не было магнетита, хотя это широкоиспользуемый анодный материал, в том числе в производстве гипохлорита натрия.

8. В п.3.4 есть сравнение только с одним анодом, ОРТА, в одном подпункте из одиннадцати-3.4.5. Не совсем ясно почему приводится большой массив данных по электрофлотации только для одного типа анодных покрытий и заявляется об их эффективности.

9. п.3.4.5 «В растворах с концентрацией сульфата натрия 1 г/л и  $i_v = 0,1$  А/л степень извлечения на  $PbO_2-TiO_2$  выше, чем ОРТА.» В связи с этим не совсем ясен выбор объёмной плотности тока равной 0.4 А/л, при которой проводилось большинство исследований в данном разделе, почему отклонили  $i_v = 0,1$  А/л.

10. Не совпадает описание кривых на рис.32 и рис.33 в тексте диссертации с авторефератом. Описание табл.10 в тексте не совпадает с цифрами в ней.

11. п.3.8.1 «Изменение веса электрода также было незначительным» Это смотря с чем сравнивать, авторы не привели изначальную массу анодного покрытия. Соответственно не ясен процент убыли массы, что более показательно, чем абсолютная величина.

Сделанные замечания не затрагивают сути работы и основных выводов диссертации. Научные выводы диссертационной работы, как и выносимые на защиту положения, достаточно обоснованы. Работа изложена последовательно, сбалансирована в своих основных частях и, в целом, хорошо оформлена.

Текст автореферата полностью отражает материалы диссертации, содержание и выводы соответствуют основным положениям работы.

#### **Общее заключение по диссертационной работе**

Диссертационная работа Ньеин Чан Мое на тему «Повышение энергоресурсоэффективности электрохимических процессов получения неорганических веществ за счет создания новых электродных материалов» является завершённой научно-квалификационной работой. Автором получен большой объём новых экспериментальных и теоретических данных, посвящённых разработке новых анодных материалов на основе диоксида свинца, модифицированного оксидами металлов и способных заменить дорогостоящие аноды на основе металлов платиновой группы и, в частности, ОРТА в процессах электрохимического синтеза неорганических веществ, включая синтез гипохлорита натрия и хлората натрия, получения гидроксида натрия и серной кислоты. Проведены испытания устойчивости анодов в различных электрохимических процессах и представлен технико-экономический расчёт получения и использования разработанных анодов по сравнению с анодами ОРТА. Отдельно следует отметить испытание и оценку эффективности использования разработанных анодов на основе диоксида свинца в процессах электрофлотационной очистки сточных вод от ионов металлов и электрокоррекции рН растворов, что расширяет области применения разработанных анодов.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии в части: п. 3. Электрохимические,

химические, физические и комбинированные методы обработки поверхностных материалов и нанесения покрытий. Гальванопластика и гальваностегия; п. 4. Технология электрохимического синтеза органических и неорганических веществ, электролиза, электрорафинирования и электроэкстракции. Электромембранные и электрофорезные технологии; п. 8. Экологические вопросы коррозии, противокоррозионных и электрохимических технологий. Очистка, регенерация, обезвреживание и утилизация отходов электрохимических производств и использование противокоррозионной техники. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертационное исследование Ньин Чан Мое отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД. Автор исследования, Ньин Чан Мое, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник лаборатории строения поверхностных слоёв  
(02.00.05 – Электрохимия), к.х.н.

15.05.2026

⊆ / Ботрякова Инна Геннадьевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),  
119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.,  
mneozina86@list.ru, +7(977)545-05-40.

Подпись И.Г. Ботряковой заверяю

Секретарь учёного совета ИФХЭ РАН,  
к.х.н.



Варшавская Ираида Германовна