

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Ульянкиной Анны Александровны
«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФОТО- И ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Ti, Zn, Cu»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Актуальность темы диссертации

Производство новых композиционных наноструктурных материалов обладающих комплексом свойств: высокой фотоактивностью, электроактивностью, селективностью, устойчивостью к тепловому и световому излучению является одним из наиболее перспективных направлений внедрения нанотехнологий в производство. Существенные успехи в данном направлении обеспечивает применение наноразмерных оксидов металлов, таких как титан, цинк и медь, обладающих фотокаталитической активностью. Исследование процессов фотокаталитического окисления различных органических соединений является актуальной задачей очистки воды от токсичных соединений в промышленных и коммунальных стоках.

Предметом исследования в диссертационной работе Ульянкиной А.А. являются высокодисперсные оксиды титана, цинка и меди.

Исследование процессов окисления Ti, Zn, Cu в условиях нестационарного электролиза дает возможность получить новые знания о возможности управления составом и морфологией получаемых продуктов на стадии их синтеза. Изучение полученных оксидов металлов широким набором физико-химических методов позволяет сделать вывод о влиянии структурных параметров на функциональные характеристики, такие как фото и электроактивность материалов.

Научные исследования Ульянкиной А.А. были поддержаны грантами Германской службы академических обменов (DAAD) Минобрнауки России (программа «Михаил Ломоносов» проект № 4.12810.2018/12.2, Германия, ТУ г. Дрезден, 2018), РФФИ (проекты № 14-23-00078, № 16-13-10444), Минобрнауки России в рамках государственного задания (проект № 2019-0990), а также Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере («УМНИК» 2018-2020, «СТАРТ» 2020-2021)), и следовательно актуальность и новизна диссертационной работы не вызывает сомнений. Тематика работы соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники РФ «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика».

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Ульянкиной А.А. изложенная на 173 страницах, состоит из введения, пяти глав, и выводов по работе. Первая глава посвящена обстоятельному обзору научных публикаций по теме исследования, вторая - описанию объектов исследования, а также используемых в работе экспериментальных и теоретических методов исследования. Диссертация изложена на 173 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы из 238 наименований, содержит 57 рисунков, 10 таблиц, а также 2 приложения с актом испытания полученных образцов коммерческой организацией и актом внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс.

Диссертация и автореферат оформлены согласно предъявляемым к ним требованиям и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Диссертационная работа Ульянкиной А.А. представляет собой логично выстроенное, завершённое научное исследование, посвященное изучению электрохимического поведения

титана, цинка и меди и описанию физико-химических, электрохимических и фотокаталитических свойств продуктов их окисления.

Оценка новизны полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

1. Исследована кинетика окисления Ti, Zn, Cu в условиях нестационарного электролиза в различных электролитах; на основании анализа состава и морфологии продуктов окисления, потенциалов, устанавливающихся в различные фазы синтеза, и литературных данных предложены механизмы процессов, учитывающие влияние характера тока и природы металла и электролита.

2. В условиях нестационарного электролиза в хлоридсодержащих электролитах титан окисляется с образованием аморфного (анодный импульсный ток) или низкокristаллического (переменный импульсный ток, $j_a:j_k$ 1,0:0,2 А/см²) диоксида титана.

3. Применение переменного импульсного тока способствует формированию точечных дефектов в катионных и анионных подрешетках TiO₂ и ZnO.

4. Варьирование плотности симметричного переменного импульсного тока в 2М NaCl позволяет управлять составом и морфологией продуктов окисления меди; предложены механизмы формирования продуктов окисления меди, учитывающие влияние плотности тока на комплекс возможных химических и электрохимических процессов, протекающих у поверхности электрода под действием переменного импульсного тока.

5. Исследована фотокаталитическая активность оксидов титана, цинка и меди, полученных в условиях нестационарного электролиза, по отношению к трудноокисляемым органическим соединениям; установлены кинетические параметры и механизмы процессов; установлена высокая селективность полученного TiO₂ по сравнению с коммерческим аналогом.

Полученные автором результаты являются новыми научными знаниями в области создания нанодисперсных фото- и электроактивных материалов и электрохимии в целом.

Практическая значимость диссертации

Автором запатентованы представленные в диссертационной работе новые способы получения оксидов металлов (ZnO и Cu₂O) в условиях нестационарного электролиза.

Эффективность применения полученного материала ZnO в условиях нестационарного электролиза для фотокаталитической очистки воды от органических соединений подтверждена результатами испытаний в ООО «Экофес» (г. Новочеркасск).

Результаты представленные в диссертационной работе внедрены в учебный процесс ЮРГПУ (НПИ) для подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 – Химическая технология, учебные дисциплины «Технология катализаторов» и «Физическая химия».

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов обусловлена грамотным и обоснованным применением широкого комплекса современных физико-химических методов исследования. Применены инструментальные методы исследования морфологии, состава и фотокаталитических свойств полученных материалов (рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, элементный анализ, дифференциально-термический анализ, спектроскопия диффузного отражения, ИК Фурье-спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.). Использован набор электрохимических методов исследования кинетики химических и фотоэлектрохимических процессов (циклическая вольтамперометрия, линейная вольтамперометрия).

Проведенные исследования отличаются новизной, а их достоверность подтверждается соответствием результатов, опубликованных в научной литературе и корректно принятыми допущениями. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием

современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электрохимии.

Основные научные результаты диссертации достаточно полно изложены в 16 печатных работах, в том числе в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science и 2 патентах на изобретение РФ.

Результаты работы неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Ульянкиной А.А. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. В таблице 3.2 приведены геометрические параметры продуктов окисления титана, полученные методами РФА и ПЭМ. Стоит отметить, что почти всегда значения среднего размера кристаллитов (определённого методом РФА) и среднего размера наночастиц (определённого методом ПЭМ) не совпадают на 100%, но хорошо коррелируют друг с другом. При этом размер наночастиц, как правило, больше размера кристаллитов. Причины этого описаны в ряде публикаций, основные из которых: наночастицы состоят из нескольких кристаллитов именно поэтому имеют больший размер; на ПЭМ изображениях зачастую присутствуют агломераты, которые вносят вклад в увеличение среднего размера наночастиц при обработке соответствующих фотографий.

2. В экспериментальной части представлено достаточно большое число методов исследования. С помощью некоторых методов были определены такие параметры как средний размер кристаллитов, средний размер наночастиц, удельная площадь поверхности. На мой взгляд, при описании соответствующих физико-химических методов исследования необходимо было привести погрешность определения данных параметров.

3. Приведенные в диссертационной работе значения удельной площади поверхности по БЭТ от 35 до 120 м²/г могли бы быть представлены в виде целых чисел. В данном случае знаки после запятой не влияют на значение (табл. 3.2).

4. Не вполне ясна фраза: «При увеличении температуры отжига, фотоактивность TiO₂ уменьшалась в связи с увеличением удельной площади поверхности оксида». Например, в таблице 3.2 показано, что при увеличении температуры отжига происходит уменьшение площади поверхности продуктов окисления титана за счет как увеличения среднего размера наночастиц, так и увеличения среднего размера кристаллитов.

5. В главе 5 представлены данные изучения электрохимической стабильности синтезированных образцов оксида меди с использованием метода хроноамперометрии. Показаны результаты высокой стабильности образцов в течение 1000 секунд (потеря активности 9-11%). Было бы уместно, провести более длительное исследование стабильности (в литературе встречаются исследования с продолжительностью не менее 1500-2000 секунд).

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

Заключение

В целом, диссертация Ульянкиной А.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для теории и приложений электрохимического синтеза функциональных наноразмерных материалов и в общем плане для электрохимии. Следует отметить высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы.

Считаю, что данная работа соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней (п.п. 9-14), утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия в части 2. «Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Динамика процессов на межфазных границах (макрокинетика электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ» и в части 6. «Электрохимические аспекты коррозии и защиты от коррозии; пассивность; теория и приложение процессов образования и растворения фаз (электроосаждение, электрополировка, электрохимическое формообразование, микро- и наноструктурирование)», а ее автор Ульянкина Анна Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент
старший научный сотрудник химического
факультета ФГАОУ ВО Южный федераль-
ный университет, кандидат химических наук
(02.00.05 Электрохимия)

Алексеев

Алексеев Анастасия Анатольевна
«30» ноября 2020 г.



Ученый секретарь ЮФУ

Алексеев А. А.

подпись
достоинство
секретарь Совета
Федерального университета
Мирошниченко О.С.

«30» ноября 2020 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образова-
ния «Южный федеральный университет» (ЮФУ)
344090 г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7
тел. 8 (863) 297-51-51
e-mail: aalekseenko@sfedu.ru