

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ульянкиной Анны Александровны на тему "Электрохимический синтез фото- и электроактивных материалов на основе оксидов Ti, Zn, Cu", представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (химические науки)

Актуальность темы. Одними из наиболее интересных и сложных для изучения систем в современной электрохимии являются оксиды металлов. Эти материалы в последнее время рассматриваются в качестве компонентов суперконденсаторов с псевдоемкостью, носителей катализаторов в электрокатализе спиртов, а в химии такие материалы используются как катализаторы различных целевых реакций, в том числе фотокатализаторы. При этом известно, что свойства получаемых оксидов, их морфология, состав, структура зависят от способа получения и последующей обработки. Получение оксидов электрохимическим методом до сих пор рассматривалось в основном для оксидных слоев на поверхности металлов, обладающих защитной или каталитической функцией. Применение электрохимических методов для получения порошковых материалов (наночастиц металлов, оксидов, проводящих полимеров, композитов и т.п.) является активно развиваемой областью. Поставленная в настоящей работе цель - установление закономерностей электрохимического синтеза фото- и электроактивных материалов на основе оксидов титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза, - является актуальной как с точки зрения электрохимического материаловедения, так и электрохимии процессов в нестационарных режимах.

В работе Ульянкиной А.А. получен ряд **новых научных результатов**, имеющих теоретическую и практическую ценность. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести следующие:

1. Подобраны параметры процесса импульсного формирования порошков оксидов титана, цинка и меди в зависимости от величины и соотношения катодно-анодных импульсов, состава электролита.
2. На основании тщательного анализа электрохимических параметров, pH приэлектродной области, состава, морфологии и структуры образующихся осадков предложены механизмы, описывающие оксидирование титана, цинка и меди в подобранных режимах.
3. Определена фотоактивность материалов и охарактеризованы их фотокаталитические свойства в реакциях разложения органических примесей (метиленовые оранжевый и синий, 5-гидроксиметилфурфурол, ципрофлоксацин, родамин Б).

Полученные результаты развивают теоретические представления об особенностях процесса оксидирования титана, цинка и меди в условиях нестационарного переменнотокимпульсного электролиза, а также предлагают новые способы получения фото- и электроактивных оксидов этих металлов, что представляет практическую ценность.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа,

согласованностью получаемых результатов с известными из литературы. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня, хорошо опубликована в реферируемых журналах.

По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ, из них 5 статей в реферируемых журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus и одобряемых ВАК РФ, а также 2 патента РФ на изобретение.

Работа хорошо структурирована, изложена на 173 страницах, содержит аккуратно оформленные иллюстрации, рисунки, 2 приложения и насчитывает 238 библиографических наименования в списке цитируемых работ.

Во *введении* к диссертации поставлена практическая и научная актуальность исследуемой темы, сформулированы цель и задачи, выделены новые научные результаты, полученные в работе, их теоретическая и практическая значимость, достоверность, личный вклад автора и суммированы основные положения работы, выдвигаемые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, включающий анализ как способов получения оксидов металлов, механизмы фотопроводимости и фотокатализа, так и характеристику способов удаления органических соединений из сточных вод, то есть охватывает как теоретические, так и практические аспекты работы.

Вторая глава описывает методические особенности проводимых экспериментов и обосновывает используемые в работе физико-химические методы анализа и характеристики получаемых материалов.

В *третьей* главе изложены результаты по получению и всесторонней характеристике оксидов титана. Подобраны условия электрохимического получения порошков оксидов, рассмотрено влияние дальнейшей термической обработки на состав и свойства этих материалов, показаны фотокаталитические свойства. Подробно изучено влияние режима электрохимической поляризации и состава электролита на процесс образования оксидов, на основании чего предположен механизм формирования оксидов титана.

Четвертая и пятая главы посвящены аналогичным исследованиям для цинка и меди. В пятой главе показано, что оксиды меди не обладают повышенной фотокаталитической активностью, зато способны служить электроактивным слоем в суперконденсаторах с псевдоемкостью и катализаторами реакции окисления метанола в щелочной среде. При рассмотрении механизма образования оксидов меди, автор постарался учесть сложность этой системы с последовательным окислением, образованием комплексов с ионами раствора и др.

В *заключении* суммированы основные выводы по работе.

Стоит отметить четкую структуру работы, сформулированные выводы к каждой главе, глубокий анализ электрохимических механизмов. Работа Ульянкиной А.А. обладает

внутренним единством, содержит обоснованные заключения и положения, выполнена на высоком научном уровне. Автореферат полностью отражает основные результаты диссертации. Тем не менее, по работе есть ряд **замечаний**:

1. В работе нет схемы ячейки, используемой для электрохимических испытаний, и ее описания. В частности, не понятно, что представляли собой исследуемые титановый, цинковый и медный электроды, какова их геометрическая площадь. Также не ясно, почему для экспериментов использовали платиновую проволоку в качестве вспомогательного электрода, а не плоскопараллельную электродную пластину и не с этим ли связано неравномерное (краевое) образование оксидов титана, описанное в главе 3.

2. В той же главе 3 приведены результаты отжига образовавшегося порошка оксида титана в кислородной и инертной атмосферах. Получается, что получили 6 отожженных образцов, однако дальнейшая характеристика морфологии и фотокаталитических свойств изучена только для трех. Не ясно, в какой атмосфере отжига были получены эти образцы, и почему не изучены все 6.

3. В разделе 2.5.4 приведено описание методики исследования селективного окисления 5-гидроксиметилфурфурола. Не ясно, как были подобраны условия, описанные в этой методике. Стоило бы описать это подробнее.

4. В таблице 3.2 и в главах 4, 5 приведены результаты по сравнению средних размеров области когерентного рассеяния полученных оксидных материалов и результатов оценки среднего размера частиц по данным просвечивающей электронной микроскопии. Во-первых, обращает на себя внимание высокая точность (до 10^{-1} нм) приведенных результатов при отсутствии погрешности измерений, тогда как сопоставление данных таблицы 3.2 говорит о том, что результаты ПЭМ занижены в сравнении с РФА, то есть погрешность в них ± 2 нм. Во-вторых, анализ фотографий ПЭМ не дает возможности выделить отдельные частицы. Всегда присутствуют их ансамбли. Возникает вопрос, как проводился анализ размера и почему не приведены кривые распределения частиц по размеру.

5. Работа не лишена целого ряда неудачных выражений, некоторых погрешностей в терминологии (н-р, хлорсеребряный электрод вместо хлоридсеребряный и т.п.), а также опечаток.

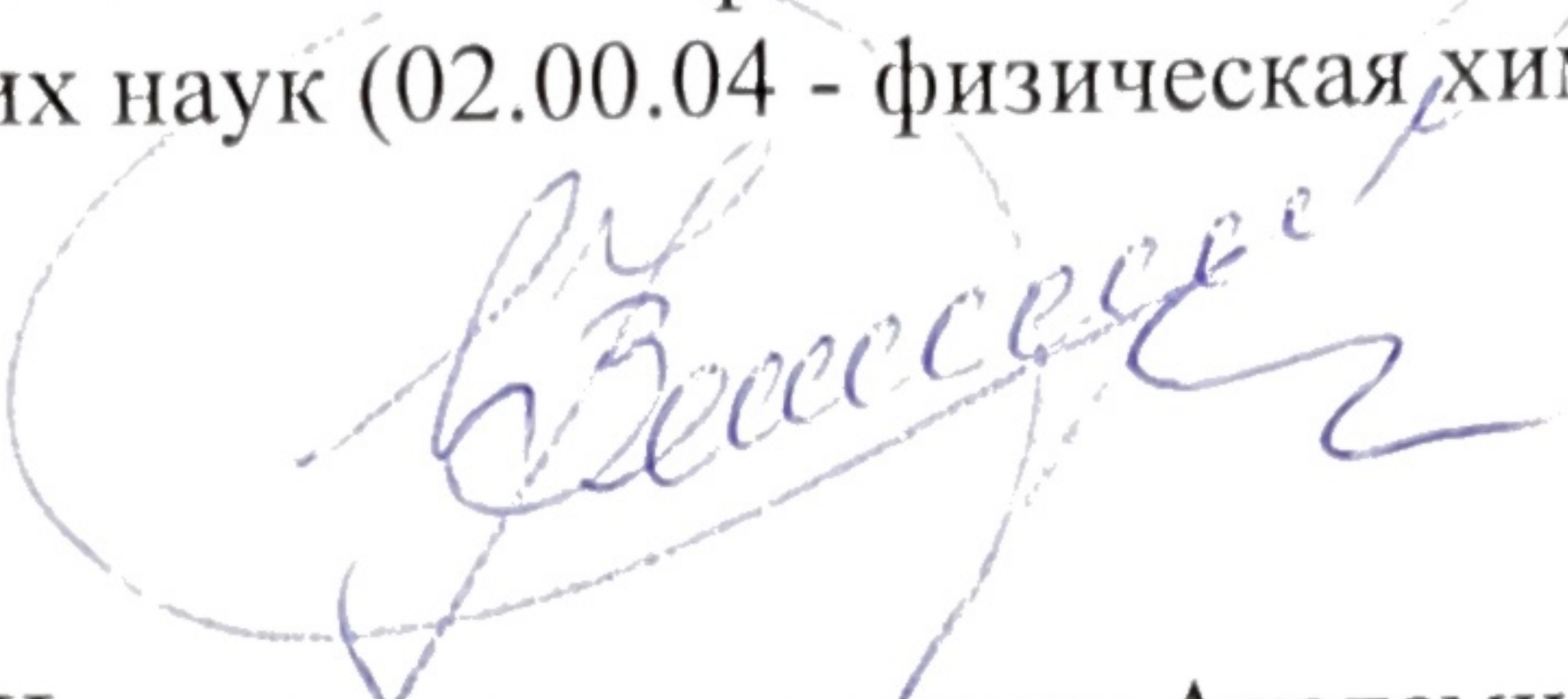
Несмотря на высказанные замечания, стоит признать, что они не влияют на общую высокую и положительную оценку данной работы и носят в основном рекомендательный характер.

Заключение. Диссертация Ульянкиной Анны Александровны на тему "Электрохимический синтез фото- и электроактивных материалов на основе оксидов Ti, Zn, Cu" является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача по воспроизводимому электросинтезу оксидных материалов на основе титана, цинка и меди и определению условий их получения на фотокаталитические свойства. Работа полностью соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых

степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. со всеми последующими изменениями, и паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия в пп. 5, 7 и 10, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник Центра компетенций НТИ
по технологиям новых и мобильных источников энергии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института проблем химической физики Российской академии наук
Доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия)

 Золотухина Екатерина Викторовна

01.12.2020г

Адрес: 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

www.icp.ac.ru

тел. (49652)21681

E-mail: zolek.ya@yandex.ru

"Личную подпись Е.В. Золотухиной заверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН

Доктор химических наук



Б.Л. Психа