

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГБОУ ВО «ВГУ»,

доктор экономических наук, профессор

Д.А. Ендовицкий

«16» ноября 2020 года



Отзыв ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» на диссертационную работу 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 исследования. Гетерогенный фотокатализ на полупроводниковых материалах находит все более широкое применение в процессах очистки природных и сточных вод, а также воздуха от различных органических загрязнителей как природного, так и техногенного происхождения. Значительный научный и практический интерес к фотокаталитическим технологиям, в том числе в экологическом аспекте, обусловлен возможностью окисления органических веществ с высокой степенью минерализации при сравнительно низкой (фактически – комнатной) температуре. Кроме того, при использовании солнечного света существенно снижается энергоемкость водоочистки.

Развитию технологий возобновляемой и водородной энергетики, в том числе с использованием солнечной энергии, в настоящее время уделяется очень большое внимание в связи с необходимостью создания эффективных и

экономичных систем накопления энергии. Наиболее эффективными являются устройства электрохимической энергетики – аккумуляторы, топливные элементы и суперконденсаторы. Электроактивными электродными материалами для таких устройств зачастую являются высокодисперсные оксиды переходных металлов, химический и фазовый состав и структура которых определяет их функциональные характеристики.

Таким образом, создание наноразмерных полупроводниковых оксидов металлов является актуальной научной задачей и предполагает разработку новых способов управления их морфологией, составом, дисперсностью, структурой, дефектностью, что позволит оптимизировать процесс получения фото- и электрокатализаторов с заданными характеристиками.

Электрохимические подходы к синтезу оксидов металлов рассматриваются как наиболее экологически безопасные и легко масштабируемые. Они позволяют варьировать направленность и скорость процессов путем изменения условий электролиза. Установление закономерностей процессов образования новых оксидных фаз в условиях нестационарного электролиза будет способствовать расширению способов управления функциональными характеристиками материалов на стадии их синтеза. На достижение этой цели направлено диссертационное исследование Ульянкиной А.А.

Исследования Ульянкиной А.А. были поддержаны грантами, т.е. прошли многократную оценку экспертным сообществом по различным программам, в том числе Германской службы академических обменов (DAAD) и Минобрнауки России (программа «Михаил Ломоносов» проект № 4.12810.2018/12.2, Германия, ТУ г. Дрезден, 2018), Российским научным фондом (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).

Общая характеристика работы. Представленная диссертационная работа, изложенная на 173 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы из 238 наименований, 2 приложений, содержит 57 рисунков, 10 таблиц. Автором выполнен обстоятельный обзор литературных публикаций по теме диссертации, в котором обоснована актуальность темы исследований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, 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. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Ульянкиной Анны Александровны представляет собой логично выстроенное, завершенное научное исследование, посвященное электрохимическому синтезу высокодисперсных материалов на основе оксидов Ti, Zn, Cu для электро- и фотокаталитических приложений.

Оценка новизны полученных результатов. Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые научные результаты, наиболее значимые из которых следующие:

- установлены закономерности электрохимического окисления титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза в зависимости от характера электрического тока (импульсный или переменный импульсный), концентрации и природы электролита;

- установлено, что под действием переменного импульсного тока формируются негидратированные продукты - кристаллические (цинк, медь) или низкокристаллические (титан) оксиды, состав и размер кристаллитов, микроструктурные и оптические характеристики частиц которых определяется природой электролита, плотностью и асимметрией тока;

- доказано, что применение переменного импульсного тока способствует формированию точечных дефектов, таких как вакансии в катионной и анионной подрешетках, в структуре оксидов металлов титана и цинка;

- впервые исследованы процессы фотодегradации трудноокисляемых органических соединений, в частности красителей на высокодисперсных оксидах Ti, Zn, Cu и антибиотика ципрофлоксацина на ZnO, а также селективного фотокаталитического окисления 5-гидроксиметилфурфурола на TiO₂, полученных в условиях нестационарного электролиза.

Достоверность полученных результатов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса современных физико-химических методов исследования синтезированных материалов и процессов их получения. В общей сложности автор использовал 17 различных физико-химических и электрохимических методов исследования. Достоверность проведенных исследований подтверждается соответствием результатов, полученных в работе, опубликованным в ведущих научных изданиях и корректно принятым допущениям. 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.

Результаты диссертации изложены в 16 печатных работах. Основные результаты изложены в 5 работах, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science, и неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях. Получены 2 патента на изобретение РФ.

Практическая значимость диссертации и рекомендации по ее использованию. Практическая значимость результатов диссертационного исследования подтверждается двумя запатентованными способами получения в условиях нестационарного электролиза оксидов металлов для фотокатализа, в частности оксидов титана и цинка. Эффективность применения последнего для фотокаталитической очистки воды от органических соединений подтверждена результатами испытаний материала на ООО «Экофес» (г. Новочеркасск).

В настоящее время результаты исследований Ульянкиной А.А. уже внедрены в учебный процесс ЮРГПУ(НПИ) и в дальнейшем могут быть рекомендованы к внедрению на предприятиях, специализирующихся на производстве катализаторов и систем очистки воды и воздуха от органических загрязнений.

Общие замечания по диссертационной работе:

1. В диссертационной работе приведены численные значения константы скорости химической реакции на наноструктурированных катализаторах в размерности «время⁻¹» (табл. 3.3). Однако ранее (табл. 3.2) автором показано существенное отличие в удельной поверхности этих катализаторов за счет разных температур отжига. Это означает, что для определения каталитического эффекта сопоставление констант скоростей целесообразно провести нормирование константы скорости не только в единицу времени, но и на единицу эффективной площади поверхности. В таком случае будет исключено влияние габаритной площади поверхности в гетерогенно-каталитической реакции. Ориентировочные оценки показывают существенный рост константы скорости с повышением температуры предварительного отжига.

2. При рассмотрении химических реакций деградации органических веществ на исследованных оксидах металлов целесообразно было бы привести сами реакции и их стадии с участием разделенных пар «электрон –

дырка» и указать, какая из стадий является лимитирующей. Возникает вопрос о природе образующихся продуктов реакций в зависимости от размера частиц оксидов металлов.

4. В работе дан достаточно полный обзор литературы и приведен обстоятельный анализ полученного экспериментального материала по электрохимическому синтезу конкретных наноразмерных оксидных катализаторов. При этом представляется целесообразным дать сравнительный анализ их общих и специфических свойств.

5. На с. 108 имеется фраза, в которой сказано, что «...скорость фотодеградации стремится к равновесному значению...». По-видимому, имеется в виду «стационарное значение».

6. В главе 2 при описании инструментальных методов исследования требуются соответствующие ссылки на литературу для каждого метода.

Отмеченные недостатки не снижают общей высокой теоретической и практической значимости выполненных А.А.Ульянкиной исследований.

Заключение

В целом диссертация Ульянкиной Анны Александровны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для электрохимического материаловедения и в более общем плане для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы. По актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов работа Ульянкиной Анны Александровны соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п.п.9-14, а ее автор Ульянкина Анна Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Отзыв составлен доктором химических наук, профессором кафедры физической химии ФГБОУ ВО «ВГУ» Кравченко Тамарой Александровной.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (протокол № 14 от 16.11.2020).

Доктор химических наук,
доцент, заведующий кафедрой
физической химии федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Воронежский государственный
университет»



Козадеров
Олег Александрович
16.11.2020

Почтовый адрес: 394018, Воронежская область, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1, ВГУ, химический факультет, кафедра физической химии
Телефон: +7 (473) 220-75-46
e-mail: ok@chem.vsu.ru

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»
Почтовый адрес: 394018, Воронежская область, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1.
Телефон: +7 (473) 220-75-21
Сайт организации: www.vsu.ru
E-mail: office@main.vsu.ru

Подпись д.х.н., доц. Козадерова О.А.
заверяю:

Ученый секретарь
Федерального государственного
бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Воронежский государственный
университет»



Васильева Кира
Николаевна