

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.101.10,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 22.12.2020 №13

О присуждении Ульянкиной Анне Александровне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электрохимический синтез фото- и электроактивных материалов на основе оксидов Ti, Zn, Cu» по специальности 02.00.05 – электрохимия принята к защите 15.10.2020 г., протокол № 7, диссертационным советом Д 212.101.10, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, приказ о создании диссертационного совета № 352/нк от 19.06.2014 г.

Соискатель Ульянкина Анна Александровна, 1991 года рождения, в 2013 г. окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)» по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений»; в 2015 г. окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» по направлению подготовки Химическая технология; 2020 г. окончила очную аспирантуру на кафедре «Химические технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-

Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»; на момент защиты работает ассистентом на кафедре «Технологии новых и мобильных источников энергии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена на кафедре «Химические технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова».

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Смирнова Нина Владимировна, профессор кафедры «Химические технологии» технологического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.Платова».

Официальные оппоненты:

Золотухина Екатерина Викторовна, доктор химических наук, главный научный сотрудник Центра компетенций НТИ ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка;

Алексеев Анастасия Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, доцентом, заведующим кафедрой физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» О.А. Козадровым, указала, что 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.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ общим объемом 6,32 п.л., все по теме диссертации, из них 5 работ в рецензируемых научных журналах, входящих в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science, 2 патента на изобретение РФ, 3 работы в периодических научных изданиях и 6 работ в материалах международных и всероссийских конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Ulyankina, A.** Selective photocatalytic oxidation of 5-HMF in water over electrochemically synthesized TiO₂ nanoparticles / A. Ulyankina, S. Mitchenko, N. Smirnova // Processes. – 2020. – V.8 – P. 647.

2. **Ulyankina, A.** Electrochemical Synthesis of TiO₂ under Pulse Alternating Current: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity / A. Ulyankina, M. Avramenko, D. Kusnetsov, K. Firestein, D. Zhigunov, N. Smirnova // ChemistrySelect. –2019. – V.4. – P.2001 – 2007.

3. **Ulyankina, A.** Large-scale synthesis of ZnO nanostructures by pulse electrochemical method and their photocatalytic properties / A. Ulyankina, I. Leontyev, M. Avramenko, D. Zhigunov, N. Smirnova // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2018. – V.76. – P. 7 – 13.

4. **Ulyankina, A.** Copper oxides for energy storage application: Novel pulse alternating current synthesis / A.Ulyankina, I. Leontyev, O.Maslova, M.Allix, A.Rakhmatullin, N.Nevzorova, R.Valeev, G.Yalovega, N.Smirnova // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2018. – V.73. – P.111-116.

Все работы выполнены в соавторстве, процитированы в тексте диссертации. Недобросовестные заимствования отсутствуют.

На диссертацию поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, в них отмечена актуальность темы, объем выполненной работы, научная

новизна, уровень обсуждения, теоретическая и практическая значимость работы, однако имеются некоторые замечания.

В отзыве доктора химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории электрохимического синтеза Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра «Казанского научного центра РАН» **В.В. Янилкина** имеются 2 замечания: 1. По умолчанию нужно, видимо понимать, что электролиз проводится в неразделенной ячейке. В этом случае полноправным участником в процессе синтеза оксидов металлов являются продукты, образующиеся на противозлектроде. Если на рабочем электроде анодный импульс, на вспомогательном электроде такой же катодный импульс. К сожалению, в автореферате отсутствует информация об этом и материал представлен лишь с точки зрения процессов на одном электроде. Я понимаю, что ограниченный объем автореферата не позволяет дать всю имеющуюся информацию, но все же хотя бы в кратком виде эта информация необходима для полного понимания механизма образования оксидов металлов. 2. При анодном импульсе достигаются потенциалы, вполне достаточные для окисления хлорид-ионов с образованием молекулярного хлора. Из автореферата неясно, учитывается ли этот процесс в химическом окислении массивного металла в растворе, возможно появляющихся в результате диспергирования металла электродов вследствие неравномерного питтингового растворения металлов.

В отзыве доктора технических наук, профессора, профессора кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического института (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А. **Н.Д. Соловьевой** имеются 3 замечания: 1. При рассмотрении электрохимического поведения исследуемых металлов: Ti (стр. 10 – 11), Zn, Cu (стр. 18 – 19) автору следовало, на мой взгляд, привести зависимости изменения потенциала электрода во времени при различных режимах поляризации, реакции, описывающие процессы. 2. О каких химических и электрохимических процесса идет речь при рассмотрении стадий процесса формирования продуктов окисления меди? Влияет ли это на чистоту

продукта? 3. Поясните, пожалуйста, фразу «... и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности» стр.8.

В отзыве доктора технических наук, старшего научного сотрудника ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН **А.А. Нечитайлова** имеется 5 замечаний: 1. Автор ошибочно относит различные варианты электронной микроскопии и прочие физические методы (стр. 9) к физико-химическим методам исследования. 2. В таблице 1 не указаны единицы измерения для размеров частиц. 3. Разные масштабы на рисунке 7 затрудняют его восприятие. 4. На стр. 20 упоминаются удельные емкости материалов на основе оксидов меди в плане использования их в суперконденсаторах. Непонятно, о каких емкостях идет речь, поляризационных или электрохимических. 5. Пункт 2 в заключении гласит, что скорость окисления растет при увеличении асимметрии импульса, но не указывает какого рода эта асимметрия.

В отзыве доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН **В.И. Парфенюка** имеются 2 замечания: 1. Для исследования электрохимического поведения металлов в нестационарных условиях служили металлические пластины (Ti, Zn, Cu). Следовало бы привести характеристики используемых металлов, поскольку их начальный химический состав, в конечном итоге, может сказаться на итоговых результатах работы. 2. Поскольку работа защищается по специальности «Электрохимия» (химические науки) хотелось бы видеть в автореферате хотя бы несколько основных электрохимических реакций.

В отзыве доктора химических наук, профессора кафедры физической и органической химии Дагестанского государственного университета **Ш.Ш. Хидирова** имеются 3 вопроса: 1. Автором диссертации указаны недостатки и преимущества химических и некоторых электрохимических методов (катодная коррозия, гальваническое замещение, электрохимическое осаждение и анодное окисление) получаемые при синтезе наночастиц оксидов металлов. Однако, не совсем ясны какие преимущества и недостатки имеет метод нестационарного электролиза перед другими

электрохимическими методами при синтезе наночастиц оксидов Ti, Zn, Cu?

2. Учитывалось ли влияние содержания примесей других металлов в пластинах Ti, Zn, Cu при получении соответствующих оксидов? Желательно было бы привести чистоту получаемых оксидов.

3. А в автореферате диссертации отмечается, что в процессах окисления 5-гидроксиметилфурфурола до 2,5-диформилфурана TiO_2 фотокаталитическая активность и селективность достигает 33 %. Желательно привести аналогичные данные фотокаталитической активности и селективности оксидов Ti, Zn, Cu при окислении метиленового синего, родамина Б, метилового оранжевого и антибиотика ципрофлоксацина.

В отзыве доктора технических наук, профессора, заведующей кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» **И.Ю. Жуковой** имеются 2 замечания: 1. Неясно, проводили ли подготовку металлических (Ti, Zn, Cu) пластин, используемых в качестве электродов, перед проведением исследований электрохимического поведения выбранных металлов? 2. Не указано, что представляли собой электроды на основе порошков оксидов меди для электроокисления метанола и для суперконденсаторов?

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории фото- и электрокатализатора Института катализа СО РАН **Е.Н. Грибова** и доктора химических наук, профессора РАН, главного научного сотрудника лаборатории фото- и электрокатализа Института катализа СО РАН **Д.В. Козлова** имеется 7 замечаний: 1. На стр. 9 автореферата автор сообщает, что «Использовался переменный импульсный ток промышленной частоты скважностью 30 – 40%, зависящей от плотности тока». Вопросы: а) какова была частота тока; б) почему выбран параметр скважности 30 – 40% и как этот параметр влиял на получаемые результаты; и в) почему и как скважность зависела от плотности тока? 2. На стр. 10 автореферата автор использует понятие «асимметрия тока». Осталось непонятным, что это означает. Имеется ли ввиду разная величина амплитуд анодного и катодного импульсов тока, либо отклонение сигнала от треугольной формы? Просим пояснить. 3. На стр.10 автореферата

используется термин «скавенджер». В подписи к Рис.6 автореферата используется термин «транзиент». Просим дать определение этих понятий. Являются ли они общеупотребительными в российском научном сообществе? 4. На стр. 13 автор указывает на разную активность частиц TiO_2 . Так, максимальные активности в окислении метиленового синего показывает не обработанный оксид титана, в окислении родамина Б – термообработанный при 400°C , а в окислении 5-гидроксиметилфурфурола – обработанный при 500°C . С чем, по мнению авторов, связаны такие различия в фотохимической активности. 5. При электрохимическом синтезе автор не указал, разделялись ли анодное и катодное пространства в ячейке. Поскольку окисление может протекать на обоих электродах в зависимости от знака приложенного импульса тока, учитывалось ли влияние окисления металла на противэлектроды и как это могло повлиять на полученные данные. 6. Сравнивалась ли фотокаталитическая активность синтезируемых фотокатализаторов на основе TiO_2 с коммерческими стандартами, например, с Evonik (Degussa) P25? Вообще, каков уровень фотокаталитической активности синтезированных в работе образцов в сравнении с мировым? 7. Вопрос дискуссионного характера. Коммерческая стоимость современных фотокатализаторов на основе TiO_2 составляет не более $\$100/\text{кг}$ даже на видимый свет. На УФ – дешевле. Имеется ли перспективы коммерциализации электрохимического подхода к синтезу фотокатализаторов с учетом рыночной конкуренции?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается международным и всероссийским признанием их вклада в развитие электрохимии и физической химии, что подтверждается большим числом публикаций в ведущих научных изданиях и высоким индексом цитирования. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области электрохимии, имеет ученых, являющихся безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании проведенных соискателем исследований:

разработаны основные методические особенности электрохимического окисления титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза (импульсный и переменный импульсный ток);

предложены механизмы образования высокодисперсных оксидов Ti, Zn, Cu под действием переменного импульсного тока в нейтральных хлоридсодержащих электролитах;

доказано, что под действием переменного импульсного тока формируются:

- негидратированные кристаллические (цинк, медь) или низкокристаллические (титан) оксиды, состав и размер кристаллитов, микроструктурные и оптические характеристики которых определяются природой электролита, плотностью и асимметрией тока;

- точечные дефекты (вакансии в катионной и анионной подрешетках) в структуре оксидов металлов (TiO_2 и ZnO);

установлена активность высокодисперсных оксидов титана, цинка и меди, полученных в условиях нестационарного электролиза, в реакции фотодегградации органических красителей и оксида цинка в реакции фотодегградации ципрофлоксацина и **определены** оптимальные условия процессов;

выявлена высокая селективность TiO_2 , синтезированного в условиях нестационарного электролиза, в реакции фотокаталитического окисления 5-гидроксиметилфурфура до 2,5-диформилфурана.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что

доказано влияние характера (плотности и асимметрии) переменного импульсного тока и состава электролита на химический и фазовый состав, морфологию (размер, форма, степень анизотропии) и дефектность образующихся частиц оксидов металлов.

применительно к проблематике диссертации результативно **использован** комплекс современных методов исследования;

изучены:

- кинетика окисления Ti, Zn, Cu в условиях нестационарного электролиза в различных электролитах;

- кинетика и механизм процесса фотодегradации трудноокисляемых органических соединений, в частности красителей на высокодисперсных оксидах титана, цинка и меди и ципрофлоксацина на оксиде цинка, полученных в условиях нестационарного электролиза

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что:

разработаны способы получения оксидов титана, цинка, меди в условиях нестационарного электролиза;

определены перспективы применения полученного в условиях нестационарного электролиза ZnO для эффективной фотокаталитической очистки воды от органических соединений, что подтверждено результатами его испытаний на ООО «Экофес» (г. Новочеркасск) (Приложение А диссертации);

результаты работы **внедрены** в учебный процесс ЮРГПУ (НПИ) для подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 – Химическая технология, учебные дисциплины «Технология катализаторов» и «Физическая химия» (Приложение Б диссертации).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием дополняющих друг друга комплекса современных методов и оборудования для исследования физико-химических и функциональных свойств оксидных материалов;

использовано сравнение авторских данных и данных, полученных ранее по рассматриваемой тематике;

установлено качественное соответствие экспериментальных данных автора с данными, представленными в независимых источниках, использовано сравнение авторских и имеющихся литературных данных по рассматриваемой тематике;

Личный вклад соискателя состоит в систематизации литературных данных по тематике исследований; исследовании электрохимического поведения титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза; получении фото- и электроактивных материалов на основе оксидов титана,

цинка и меди, а также изучении их активности в реакциях фото- и электроокисления различных органических соединений. Соискателем выполнена апробация результатов исследования на международных и всероссийских конференциях. Результаты инструментальных методов анализа получены в аналитических центрах различных организаций, обработка и интерпретация этих данных выполнена лично автором. Научные статьи и патенты написаны в соавторстве.

На заседании 22.12.2020 г. диссертационный совет принял решение присудить Ульянкиной Анне Александровне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящего в состав совета, проголосовали: за 14, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель
диссертационного совета

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета

22.12.2020



В.И. Заболоцкий

Т.Г. Цюпко