

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор

Южного федерального университета

д.э.н., профессор



М.В. Сероштан

« 7 » декабря 2014 г



ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» на диссертацию Кращенко Татьяны Геннадьевны «Адсорбция и анодные процессы на поликристаллическом золоте в щелочных глицинсодержащих растворах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 –электрохимия

Актуальность темы диссертации. Окислительно-восстановительные процессы с участием аминокислот находят широкое применение при создании ферментативных датчиков, сенсорных устройств, биотопливных элементов и биосовместимых материалов. Весьма существенным при рассмотрении адсорбции и кинетики окисления аминокислот играет материал электрода. Золотой электрод не отравляется каталитическими ядами, может сам аккумулировать активные формы кислорода и в этом отношении является перспективным электродным материалом для электрохимических процессов с участием аминокислотной кислоты. Данный электродный материал интересен тем, что на нем перекрываются области потенциалов протекания адсорбции и электродных процессов с участием глицина и гидроксогруппы, а также возможного окисления золота. Все протекающие процессы взаимосвязаны и комплексное их изучение в широкой области потенциалов актуально не только для установления их кинетики, но и для электрохимии сопряженных электродных реакций.

Диссертационная работа имеет классическую структуру и содержит все необходимые элементы; введение, литературный обзор, описание методик, экспериментальную часть, выводы и список литературы. Работа изложена на 181 страницах машинописного текста, содержит 61 рисунок и 23 таблицы.

Первая глава носит многоплановый характер и направлена на обоснованный выбор цели работы, т. е. темы диссертации и поставленных задач. Прежде всего это критический анализ работ по адсорбции поверхностно-активных веществ и выбору изотермы одно- и многоцентрической адсорбции без и с учетом диссоциации, димеризации адсорбата и кинетики адсорбционного накопления; рассмотрение диагностических критериев установления кинетики электродной реакции в методе линейной вольтамперометрии, установление роли адсорбированного кислорода в электрокаталитических реакциях на золоте в щелочных средах; а также изучение адсорбции и кинетики окисления глицина. В каждом подразделе имеется критический анализ имеющейся и недостающей информации по рассматриваемой проблеме. В целом обзор выполнил поставленную задачу. Однако он перегружен обобщающими таблицами, формулами и выкладками, подчас лишними (известными или не имеющими особого отношения к исследованию). Это затрудняет чтение и дальнейшее понимание результатов.

Во второй главе рассмотрены объекты, методы исследования, способы получения необходимых параметров и статистической обработки результатов исследования.

Последующая третья глава посвящена постановке задачи и установлению диагностических критериев кинетики Ox, Red -реакций в методе ЛВА при соадсорбции реагентов и продуктов. В ней автор продолжает анализировать математический аппарат, необходимый для описания катодных и анодных процессов в случае различных кинетических режимов их протекания, что не имеет отношения к эксперименту. Понятно, что это сделано для того, чтобы в дальнейшем полученные результаты связать с той или иной кинетикой процесса. Логичнее было бы эти подходы привести вместе с экспериментальными данными, а не ссылаться

на них через 2 главы. Это несколько затрудняет понимание подходов и выводов.

Последующие четвертая - шестая главы диссертационной работы посвящены изучению процессов адсорбции и электроокисления, протекающих на золотом электроде в чистых щелочных (гл.4) и содержащих глицин (гл.5) средах, а также рассмотрению сопряженных реакции путем графического анализа (гл.6).

Научная новизна исследований и полученных результатов

- Разработана система диагностических критериев ЛВА в условиях недиссоциативной заместительной коадсорбции реагента и продукта, позволяющая сделать вывод о степени кинетической обратимости перехода заряда и природе доминирующего адсорбата.
- Выявлена зависимость между устойчивыми адсорбционными и фазовыми соединениями кислорода и золота в щелочных средах от скорости развертки потенциала и pH.
- Установлена взаимосвязь парциальных процессов с участием глицина и гидроксогрупп.
- Выявлены природа лимитирующей стадии электроокисления глицина при потенциалах больше 0,5В и основные продукты реакции.
- Установлена роль анодно-синтезированных моно- и бирадикальных форм адсорбированного кислорода в деструкции глицина.

Значимость результатов для науки и производства

Практическая ценность полученных результатов состоит в возможности их применения в технологиях, включающих процессы с участием аминокислот - электродиализ, рафинирование благородных металлов и электросинтез.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы представляют научный и практический интерес для научно-исследовательских организаций, занимающихся проблемами электродиализа, рафинирования благородных металлов и электросинтеза, а также выс-

ших учебных заведений, таких как МГУ (г. Москва), СПбГУ (г. Санкт-Петербург), ЮФУ (Ростов-на-Дону) и Тамбовский государственный технический университет при разработке спецкурсов по кинетике электродных процессов и адсорбции.

Степень обоснованности и достоверности выводов, теоретических положений и научно-технических решений

Научные теоретические и практические выводы, положения и научно-технические решения диссертационной работы не противоречат теории электродных процессов, адсорбции, законам электрохимии и физической химии. Изучение выбранных объектов произведено с использованием современных методов исследований. Достоверность результатов подтверждается апробацией основных положений работы на различных конференциях, отсутствием критических замечаний в научных публикациях, а также использованием при проведении эксперимента поверенной и аттестованной аппаратуры.

Замечания по диссертационной работе

В целом работа оценивается положительно, однако имеется ряд замечаний по ее содержанию:

1. Непонятно, почему автор, обсуждая одну из моделей протекания процесса соадсорбции реагентов и продуктов (гл. 3.1), исключает “появления на поверхности электрода каких-либо труднорастворимых соединений” (стр.75), способных повлиять на адсорбцию реагентов. Тем более, что в дальнейшем (в том числе, в соответствии с результатами ИК-спектроскопии) обсуждается появление фазовых пленок Au_2O_3 и других фазовых соединений $Au(III)$ (стр. 95, 100).

2. Данные о степени заполнения поверхности реагентами и продуктами их деструкции на аноде получены автором по кривым заряжения, которые не

всегда однозначны. Логично было бы продублировать полученные результаты методом импеданса (хотя бы для модельных систем).

3. В главе, посвященной описанию методик исследования, в разделе 2.3 (определение истинной площади Au-электрода), непонятно разделение на 2.3.1 и 2.6.2. По сути, одно и то же.

Работа хорошо оформлена, однако содержит мелкие недочеты:

- ✓ Литературный обзор перегружен таблицами, формулами и рядом математических выкладок, что затрудняет чтение работы.
- ✓ Ряд выводов содержит много вводных слов или словосочетаний
- ✓ Имеются опечатки и орфографические ошибки (с.65, 72, 125, 126), а также не совсем удачно сформулированные предложения типа «кинетика окисления глицина не является собственной».

Сделанные замечания не влияют на положительную оценку диссертационной работы. Основные результаты диссертации достаточно полно изложены в 9 печатных работах, которые включают шесть опубликованных статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и три тезиса докладов. Основные данные работы обсуждались на Международных и Всероссийских научно-технических и научно-практических конференциях и получили одобрение ведущих специалистов. Выводы и выносимые на защиту положения, достаточно обоснованы. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Заключение.

Диссертационное исследование по актуальности проблемы, новизне и уровню основных научных выводов, их достоверности, убедительности аргументации и практической значимости отвечает квалификационным требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842, а автор Кращенко Татьяна Геннадьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв утвержден и обсужден на заседании кафедры электрохимии химического факультета Южного федерального университета 4 декабря 2014 года, протокол № 144.

Отзыв подготовлен зав. кафедрой электрохимии, д.х.н. Бережной А.Г и доцентом кафедры электрохимии, к.х.н. Скибиной Л.М.

Заведующая кафедрой электрохимии
Южного федерального университета

доктор химических наук

Бережная Александра Григорьевна

344090 г. Ростов-на-Дону, ул.Зорге 7

Тел (863)297-51-49

ber@sfedu.ru

Доцент кафедры электрохимии

Южного федерального университета

кандидат химических наук, доцент

Скибина Лилия Михайловна

344090 г. Ростов-на-Дону, ул.Зорге, 7

Тел (863)297-51-51

skibina@sfedu.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
личную подпись <u>Скибина Л.М.</u>
ЗАВЕРЯЮ:
Специалист по кадрам <u>Скибина Л.М.</u>
« 7 » 20 14 г.



S. M.