

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.06 на базе Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от «24» марта 2016 года, протокол № 5

о присуждении Козловой Ладе Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электрохимический синтез раствора пероксида водорода для медицинского применения» в виде рукописи по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии, химические науки, принята к защите «21» января 2016 года, протокол № 2, диссертационным советом Д 212.204.06 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, 9, приказ о создании диссертационного совета от «11» апреля 2012 года № 105/нк).

Соискатель Козлова Лада Сергеевна «29» мая 1975 года рождения, в 2004 году окончила Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Работает в должности ведущего инженера в лаборатории 607 «Лаборатория коррозии и защиты металлических материалов» Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Министерства промышленности и торговли Российской Федерации. Обучалась в аспирантуре кафедры технологии электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации с 10 июня 2004 по 10 июня 2007 года.

Диссертация выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент Новиков Василий Тимофеевич, гражданин Российской Федерации, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, Базанов Михаил Иванович, гражданин Российской Федерации, заведующий кафедрой аналитической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации, Иваново;

кандидат химических наук, Корчагин Олег Вячеславович, гражданин Российской Федерации, старший научный сотрудник лаборатории электрокатализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина» Министерства образования и науки Российской Федерации, Тамбов, в своем **положительном** заключении, подготовленном доктором химических наук, профессором, Цыганковой Людмилой Евгеньевной, профессором кафедры химии и экологической безопасности, подписанном

доктором химических наук, профессором Таныгиной Еленой Дмитриевной, профессором той же кафедры и кандидатом химических наук доцентом Бердниковой Галиной Геннадьевной, доцентом той же кафедры, и утвержденном проректором по научной работе, доктором экономических наук, профессором Юриной Еленой Александровной, указала, что автор Козлова Лада Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (отзыв заслушан и одобрен на расширенном научном семинаре кафедры химии и экологической безопасности «26» февраля 2016 года, протокол № 6).

Соискатель имеет 10 опубликованных работ, из них 8 по теме диссертации, общим объёмом 25 страниц, в том числе 3 в научных журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

В публикации по теме диссертационной работы вошли исследования по влиянию условий электролиза на образование пероксида водорода и его выход по току для газодиффузионных электродов на основе углеродных материалов, в том числе наноуглеродных, по биосовместимости образующегося раствора с кровью и его окислительной активности в отношении токсиканта хлорпротиксена.

Личный вклад автора составляет 70-80 % и заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе и обсуждении полученных результатов, и написании работ.

Соискателем опубликовано 5 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Монографий, патентов, депонированных рукописей не имеет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Козлова Л.С., Макаров А.С., Новиков В.Т., Гольдин М.М., Гаврилов Ю. В. Электросинтез разбавленных растворов пероксида водорода как медицинских препаратов окисляющего действия // Химическая промышленность сегодня, 2009. № 12.С. 15-20.

2. Козлова Л.С. Козлов А.А. Новиков В.Т. Электросинтез пероксида водорода в физиологическом растворе восстановлением кислорода на модифицированном газодиффузионном электроде // Химическая промышленность сегодня, 2010. № 12.С. 19-24.

3. Козлова Л.С., Новиков В.Т., Гараева Г.Р., Гольдин М.М., Колесников В.А. Модифицированные углеродными наноматериалами электроды в электросинтезе разбавленных растворов пероксида водорода и их медицинские свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2015. Т. 51. № 6. С. 630-634.

На диссертацию и автореферат поступило 8 отзывов, все положительные. В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии. В отзыве главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», доктора химических наук Князевой Ларисы Геннадьевны в качестве замечания отмечено: 1) известна высокая токсичность наноматериалов, в частности, углеводородных, а из работы не ясно, насколько безопасно для человека их использование для получения электродов, применяемых при окислении крови; 2) в исследованиях не нашёл отражения вопрос, насколько экономически оправдано использование углеродных наноматериалов для исследуемых целей. В отзыве профессора кафедры «Технология электрохимических производств» Ивановского государственного химико-технологического университета, кандидата технических наук, профессора Юдиной Татьяны Федоровны в качестве замечания отмечено: 1) с какой целью проводилась обработка углеродных нанотрубок в смеси кислот; какие это были кислоты? 2) большая гидрофильность углеродных

наноматериалов связана с окислительной обработкой материала в смеси кислот, в результате которой происходит окисление поверхности нанотрубок с образованием кислородсодержащих поверхностных групп (карбоксильных, карбонильных, фенольных и т.п.). Такие группы проявляют как окислительно-восстановительные, так и электрокаталитические свойства. Учитывалось ли автором их наличие и влияние на реакцию электровосстановления молекулярного кислорода на газодиффузионном электроде? В отзыве старшего преподавателя кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», кандидата химических наук, Гасановой Людмилы Гашамовны в качестве замечания отмечено: 1) в исследованиях не нашел отражение вопрос механизма образования пероксида водорода в определенных в результате работы условиях синтеза; 2) для того, чтобы значения выхода по току характеризовали эффективность процесса более достоверно, его следовало учитывать относительно площади либо массы применяемого электрода. В отзыве профессора кафедры «Технологии электрохимических производств» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» доктора химических наук Останиной Татьяны Николаевны и профессора, доктора химических наук, профессора той же кафедры Рудого Валентина Михайловича в качестве замечания отмечено: 1) не ясно, каким методом проводили измерение угла смачивания; 2) не указана, какова пористость и проницаемость электродов различного состава, в связи с этим неясно, влияет ли на выход пероксида водорода изменение истинной плотности тока или каталитические свойства наноуглеродного материала; 3) в автореферате не приводятся оценки воспроизводимости при измерении рН и пиков вольтамперных кривых, по которым оценивали концентрацию пероксида водорода. В отзыве главного технолога лаборатории новых химико-технологических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» Гогиш-Клушина Сергея Юрьевича в качестве замечания отмечено: 1) из текста не понятно, почему автор выбрал конструкцию трехкамерной ячейки (рис. 3), когда более экономичными являются двухкамерные ячейки, в которых ниже омические потери; 2) в тексте указаны не все расшифровки сокращений; 3) недостаточно подробно описаны методики изготовления газодиффузионных электродов. В отзыве старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук, кандидата химических наук Давыдовой Елены Станиславовны в качестве замечания отмечено: 1) изменение качественного состава газодиффузионных катодов одновременно сопровождалось значительным изменением количественного состава, что сильно затрудняет анализ результатов; 2) в случае электродов с содержанием углеродных наноматериалов наблюдается закономерный рост поляризации электрода при увеличении силы тока, тогда как для электрода из сажи увеличение плотности тока приводит к деполяризации процесса восстановления кислорода, что представляется некорректным. В отзыве научного сотрудника лаборатории электрокатализа Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук Трипачева Олега Васильевича в качестве замечания отмечено: 1) указано, что рН влияет на точность анализа концентрации пероксида водорода вольт-амперометрическим методом, однако не высказано предположений о природе такого эффекта; 2) указано на возможное разложение пероксида водорода на стальной конструкции электрода, однако не приводится сравнения с конструкцией электрода, где контакт каркас-раствор отсутствует; 3) следует конкретизировать тот факт, что степень каталитической активности углеродных материалов различной природы относится к двухэлектронной природе реакции, кроме того, необходимо учитывать возможность химического разложения пероксида водорода; 4) исследовалась ли стабильность поверхности электрода электрохимическими методами, изменяется ли его активность со временем? В отзыве доцента кафедры инновационных материалов и

защиты от коррозии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, кандидата технических наук Абрашова Алексея Александровича в качестве замечания отмечено: 1) в отличие от слоя, модифицирующего газодиффузионный электрод, в работе не была исследована устойчивость в условиях синтеза используемой в ячейке мембраны; 2) в исследованиях не нашел отражение вопрос механизма взаимодействия получаемого раствора с хлорпротиксеном, используемого в качестве примера токсиканта.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в вопросах технологии электрохимических процессов, которая подтверждена значительным количеством публикаций и патентов в данной области, и дает возможность оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан вольт-амперометрический метод анализа пероксида водорода на платиновом электроде в физиологическом растворе, позволяющий определять концентрацию окислителя в диапазоне 0–25 ммоль/л;

установлено, что процесс электрохимического генерирования пероксида водорода в физиологическом растворе на газодиффузионных электродах из сажи восстановлением кислорода воздуха протекает при силе тока 60 мА с выходом по току 40%, а при восстановлении медицинского кислорода выход по току достигает 96–98%. При этом получаются растворы с рН 3,5 и 2–2,5 соответственно;

показано, что на газодиффузионных электродах из углеродных нановолокон и малослойных углеродных нанотрубок с фторопластом в качестве связующего и различными гидрофобизаторами процесс электросинтеза пероксида водорода проходит с выходом по току до 98% при силе тока 30 мА. Получаемый раствор H_2O_2 имеет рН = 2,9–3,5. При модификации поверхности газодиффузионных электродов из сажи углеродными нанотрубками можно синтезировать пероксид водорода с выходом по току 96–99% при токе 10 мА. Получаемый продукт имеет рН = 2,6–2,8 и концентрацию H_2O_2 3,6–4,18 ммоль/л;

доказано, что при плотности тока на мембране 10 А/дм² в проточном по католиту режиме работы получается раствор окислителя с рН 6,9–7,3, отвечающих физиологически необходимым значениям. При этом выход по току продукта составил 55,7%, а концентрация H_2O_2 3,25 ммоль/л.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработан вольт-амперометрический метод анализа пероксида водорода на платиновом электроде в физиологическом растворе;

доказано электрохимическое генерирование пероксида водорода в физиологическом растворе на газодиффузионных электродах из сажи восстановлением кислорода воздуха с выходом по току 40%, а при восстановлении медицинского кислорода – 96–98% при силе тока 60 мА. При этом получаются растворы с рН 3,5 и 2–2,5 соответственно.

показано электрохимическое образование пероксида водорода на газодиффузионных электродах из углеродных нановолокон и малослойных углеродных нанотрубок с выходом по току до 98% при силе тока 30 мА. Получаемый раствор H_2O_2 имеет рН = 2,9 – 3,5.

определена электрокаталитическая активность углеродных нанотрубок, нанесенных на поверхность сажевых газодиффузионных электродов, в синтезе пероксида водорода при токе 10 мА с выходом по току 96 – 99%.

установлена возможность получения раствора окислителя с рН 6,9–7,3 за счет уменьшения рабочей площади мембраны с одновременным увеличением плотности тока.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученный раствор пероксида водорода проверен на совместимость с кровью и возможно его применение в качестве инвазивного парентерального средства для детоксикационной терапии, а также

для антибактериальной обработки помещений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные данные получены на современном оборудовании, с анализом погрешностей и проверкой воспроизводимости определяемых величин;
- теоретические представления об исследуемых явлениях и процессах построены на известных проверяемых данных, согласуются с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;
- идея базируется на анализе и обобщении мировой научной и технологической практики;
- достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их согласованностью;
- выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями об электрохимическом восстановлении кислорода до пероксида водорода на газодиффузионных электродах.

Результаты диссертации можно рекомендовать медицинским организациям, занимающимся детоксикационной терапией, например, Государственному бюджетному учреждению здравоохранения города Москвы «Научно-исследовательскому институту скорой помощи имени Н. В. Склифосовского Департамента здравоохранения города Москвы».

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования; проведении всех экспериментов; обработке и интерпретации экспериментальных данных; разработке основных методов эксперимента; личном участии в апробации результатов исследования; подготовке и оформлении основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии по формуле и области исследования.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой решена важная научная задача, расширяющая представления о процессе электрохимического восстановления кислорода в нейтральной среде с предложением технологических условий получения растворов пероксида водорода для медицинских целей.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании «24» марта 2016 года протокол № 5 диссертационный совет принял решение присудить Козловой Ладе Сергеевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 17, против присуждения учёной степени – нет, действительных окладов – нет.

Председатель диссертационного совета

В. А. Колесников

Ученый секретарь заседания диссертационного совета

В.В. Щербаков

