

“УТВЕРЖДАЮ”

Ректор

ФГБОУ ВПО «Ивановский Государственный
химико-технологический университет»

доктор химических наук, профессор

Шарнин В.А.

«03 » июня 2015 г.



ведущей организации на диссертационную работу Кладити Софьи Юрьевны, выполненную на тему: «Электроосаждение оксидных материалов, модифицированных соединениями молибдена (VI) и их функциональные свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

В настоящее время большой научный и практический интерес представляют работы по получению и исследованию новых анодных материалов, содержащих оксиды различных металлов. Известно, что сплавы, содержащие молибден, обладают высокой коррозионной стойкостью, проявляют каталитическую активность в реакции электрохимического выделения водорода и кислорода, а также ингибируют протекание процесса анодного выделения хлора. Материалы, содержащие Mo в различных степенях окисления, представляют интерес как эффективные электрокатализаторы окисления монооксида углерода и метанола, восстановления молекулярного кислорода. Однако, к настоящему времени недостаточно в научном и прикладном аспектах изучены особенности электрохимического поведения оксидов марганца (IV), свинца (IV) и таллия (II,III), модифицированных соединениями шести валентного молибдена.

В этой связи диссертационная работа Кладити С.Ю., посвященная **разработке процессов электрохимического осаждения оксидов марганца (IV), свинца (IV) и таллия (II,III), модифицированных соединениями молибдена (VI), установлению структуры и свойств полученных электродных материалов, а также определению селективности и устойчивости оксидов марганца и молибдена в растворах, содержащих хлорид-ионы при различных рН** является своевременной и актуальной.

По структуре диссертационная работа построена традиционно. Она включает содержание (с.2-4), введение с раскрытием актуальности, цели работы, постановки задачи исследования, научной новизны, практической значимости и личного вклада соискателя (с.5-8), обзор литературы (с.9-35), методики исследований (с.36-46), экспериментальную часть и обсуждение

(с.47-106), выводы (с.107), список используемой литературы (с.108-121), благодарность (с.122).

В литературном обзоре диссертации Кладати С.Ю.(с. 9-35) достаточно полно раскрыто современное состояние вопросов по кинетике и механизму реакции электрохимического выделения кислорода на оксидных электродах (раздел 1.1.), о закономерностях анодного выделения хлора (раздел 1.2.), обсуждаются составы растворов, применяемых для анодного осаждения оксидных материалов, структура и свойства электродных осадков (раздел 1.3.), особенности строения межфазной границы оксид/электролит (раздел 1.4.), процессы на поверхности оксидов при наложении внешней поляризации и проблемы селективности анодных материалов (разделы 1.5. и 1.6.)

В работе использовано 157 литературных источников, из которых более 60% датированы 2000 годом и позже.

В заключении аналитического обзора автор ставит перед собой ряд важных задач. В оригинале они отражены как:

« 1. Установить, какое влияние на процесс электрокристаллизации оксидов p -элементов в высших степенях окисления оказывают соединения Mo(VI). Определить, как изменяются электрохимические свойства β -PbO₂ при модифицировании его соединениями молибдена.

2. Изучить кинетику анодных процессов на $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -электродах в сульфатных, хлоридных и смешанных сульфатно-хлоридных растворах в широком интервале pH (3.0 – 8.0). Установить возможность применения данных анодных материалов для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах при pH (3.0 – 8.0).

3. Определить причины деградации $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов в небуферируемых хлоридсодержащих растворах, а так же разработать подходы к повышению устойчивости электродных материалов на основе оксидов марганца и молибдена».

Анализ представленных в работе результатов позволяет сделать вывод о том, что все из перечисленных задач решены автором в полном объеме.

Очень важная составляющая часть работы Кладати С.Ю.- это методики исследований (глава 2)., в которой автор показал высокий уровень в постановке и выполнении эксперимента. Здесь указаны важные характеристики используемых препаратов (чистота, методы получения и очистки), рецептуры приготовления оксидов и электродов. Всё это, в сочетании с широким набором современных и классических химических и физико-химических методов исследования (титриметрия, гравиметрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, рентгено-фотоэлектронная спектроскопия – РФЭС, рентгеновская дифрактометрия, потенциостатическое титрование, вращающийся дисковый электрод, потенциостатические и гальваностатические измерения,

рентгенофазовый анализ, адсорбционные измерения- БЭТ) позволили автору получить достоверные экспериментальные данные и сделать ряд важных научных и практических выводов.

Основной частью диссертационной работы соискателя является описание полученных данных и их обсуждение (главы 3 и 4). Из представленного материала отчетливо видна завершённость в выполнении работ в части тех задач, которые автор поставил перед собой.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. На примере оксидов таллия и свинца установлено, что соединения Mo(VI) оказывают существенное влияние на процесс электрокристаллизации оксидов p -элементов в высших степенях окисления.

2. Модифицирование β -PbO₂ соединениями молибдена приводит к существенному увеличению (в 27 раз) истинной площади поверхности оксида и изменению его электрохимических свойств.

3. Систематическое изучение кинетики анодных процессов на Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-анодах в сульфатных, хлоридных и смешанных сульфатно-хлоридных растворах в широком интервале pH показало, что данный анодный материал проявляет селективность в отношении реакции выделения O₂ в области от 3.0 до 8.0 pH.

4. Установлена причина неустойчивости Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-анодов при электролизе небуферизуемых растворов. Показано, что введение буферизирующих добавок в раствор позволяет существенно увеличить стойкость анодного материала при электролизе хлоридсодержащих сред.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Установлено, что модифицирование β -PbO₂ соединениями молибдена (VI) приводит к существенному уменьшению перенапряжения для анодного процесса выделения кислорода и предотвращению анодного выделения озона.

2. Показано, что использование Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-анодов при электролизе в сульфат- и хлоридсодержащих растворах позволяет получить анолиты, не содержащие хлора и его оксидов. Данные растворы могут быть использованы в медицине как мягкие окислители.

3. Существенно расширен интервал pH, в котором Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-аноды могут быть использованы для электролиза хлоридсодержащих растворов. Установлены буферные системы, в которых не происходит деградация оксидного материала.

Обсуждение работы завершается выводами, которые основаны на экспериментальных данных, фундаментальных теоретических положениях и не вызывают сомнений.

Внимательное рассмотрение диссертационной работы и автореферата Кладити С.Ю.. позволяет отметить ряд замечаний редакционного характера и поставить вопросы для дискуссии.

Редакционные замечания и вопросы

С.8- в первом абзаце следует писать « Установлено, что при электролизе...».

С.25– в уравнении 1.19 следует писать pH_0 .

С.32 – в конце второго абзаца следует писать «подсло́й»

С.74 – указанные автором значения истинной площади поверхности для образцов – 120,286 м² /г и 270,460 м² /г резко завышают возможную точность в определении этих параметров по методу БЭТ. Какова погрешность этого метода?

С.79 – в первом абзаце выражение «сколь-нибудь выраженной...» - авторская находка.

С.107 – к сожалению, при всей правильности сделанных автором выводов по работе, они не содержат фактического (цифрового) подтверждения положительных эффектов и преимуществ исследованных композиций.

Несмотря на указанные замечания и вопросы, считаем, что они не умаляют достоинства работы и не затрагивают основные результаты полученные автором. Работа в логическом плане построена очень хорошо и оформлена в соответствии с существующими требованиями.

Автореферат отвечает содержанию диссертации. Имеющиеся публикации: 6 печатных работ, из которых 4 статьи (3-в российских и 1-в международном журналах) - в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, а также участие в конференциях международного уровня (2 – тезисы докладов) свидетельствуют о достаточной апробации материалов диссертации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов, рассматриваемая диссертационная работа Кладити Софьи Юрьевны « Электроосаждение оксидных материалов, модифицированных соединениями молибдена (VI) и их функциональные свойства » отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Положение от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, т.к. является законченным исследованием в области электроосаждения оксидных материалов, модифицированных соединениями молибдена (VI), исследования их электрохимических и коррозионных свойств.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии, пункт 1 – теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии, 3 – электрохимические, химические и физические методы нанесения металлических, неметаллических и комбинированных покрытий и гальванопластика, пункт 5 – технология электрохимического синтеза органических и неорганических веществ, электролиза, электрорафинирования и электроэкстракции.

Результаты, полученные в диссертационной работе Кладити С.Ю., могут представить интерес для организаций, занимающихся проблемами электрохимического синтеза с использованием нерастворимых анодов: Вятский государственный технический университет, Ивановский государственный химико-технологический университет, Нижегородский государственный технический университет, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ООО «Химпромстрой», г. Зеленоград, Московская обл., ООО «Скоропусковский синтез», пос. Скоропусковский, Московская обл. и др.

Автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук. по специальности 05.17.03 - технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Работа Кладити С.Ю. обсуждена, отзыв на нее одобрен ФГБОУ ВПО «Ивановский Государственный химико-технологический университет» 26 мая 2015 г. (протокол № 3 совместного заседания научно-технического совета «Неорганические материалы и технология их получения, электрохимия, экология» и представителей кафедр технологии электрохимических производств и аналитической химии).

Председатель научно-технического совета «Неорганические материалы и технология их получения, электрохимия, экология»,
заведующий кафедрой

аналитической химии ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»,

доктор химических наук, профессор



М.И. Базанов

Заведующий кафедрой

технологии электрохимических производств

ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»,

доктор технических наук, профессор



А.В. Балмасов

Секретарь НТС «Неорганические материалы и технология их получения, электрохимия, экология) и кафедры

аналитической химии ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»,

кандидат химических наук, доцент



Г.Г. Горболотова

Подпись руки Базанова Михаила Ивановича, Балмасова Анатолия Викторовича и Горболевой Галины Геннадьевны заверяю.

Ученый секретарь

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»;

кандидат технических наук, доцент



Н.Е. Гордина

Базанов Михаил Иванович

заведующий кафедрой аналитической

химии Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего профессионального

образования «Ивановский государственный химико-технологический

университет», доктор химических наук по специальности

02.00.04 – Физическая химия, профессор

153000, г. Иваново. пр. Шереметевский, 7

e-mail: bazanov@isuct.ru

Телефон: (4932)-30-73-46, доб.3-64

Балмасов Анатолий Викторович

заведующий кафедрой технологии электрохимических производств

Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего профессионального

образования «Ивановский государственный химико-технологический

университет», доктор технических наук по специальности

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, профессор

153000, г. Иваново. пр. Шереметевский, 7

e-mail: balmasov@isuct.ru

Телефон: (4932)-32-73-94

Горболева Галина Геннадьевна

доцент кафедры аналитической

химии Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего профессионального

образования «Ивановский государственный химико-технологический

университет», кандидат химических наук по специальности

02.00.04 – Физическая химия, доцент

153000, г. Иваново. пр. Шереметевский, 7

e-mail: gorboletova@isuct.ru

Телефон: (4932)-30-73-46, доб.3-64