

Отзыв

официального оппонента

на диссертационную работу Кладити Софьи Юрьевны «Электроосаждение оксидных материалов, модифицированных соединениями молибдена (VI) и их функциональные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических производств и защита от коррозии.

Диссертационная работа Кладити Софьи Юрьевны «Электроосаждение оксидных материалов, модифицированных соединениями молибдена (VI) и их функциональные свойства» посвящена исследованию и разработке процессов электрохимического осаждения оксидов марганца (IV), свинца (IV) и таллия (II, III), модифицированных соединениями молибдена (VI), установлению структуры и свойств полученных электродных материалов, определению селективности и устойчивости разработанных материалов на основе оксидов марганца и молибдена в растворах, содержащих Cl^- -ионы при различных pH.

Актуальность задач, стоящих в данном исследовании, определяется востребованностью новых функциональных электродных материалов наукой и промышленностью. Одним из путей решения этих задач является модификация уже существующих материалов с целью придания им новых или улучшенных функциональных свойств. Автор диссертации пишет: «Анодная электрокристаллизация широко используется для получения различных модификаций оксидов марганца(IV), свинца(IV), таллия. Однако материалы, полученные электролизом, часто не соответствуют предъявляемым к ним требованиям по устойчивости и селективности. Это заставляет искать новые подходы к способам модификации оксидных материалов, использующихся в прикладной электрохимии».

И с этим трудно не согласиться.

Научная новизна исследования заложена в установлении закономерностей влияния соединений Mo(VI) на электрокристаллизацию оксидов p-элементов в высших степенях окисления (на примере оксидов таллия и свинца), систематическом изучении кинетики анодных процессов на $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ -анодах в сульфатных, хлоридных и смешанных сульфатно-хлоридных растворах в широком интервале pH, установлении селективности полученного анодного материала в отношении реакции выделения O_2 в области различных значений pH (от 3 до 8), выяснении причин и методов устранения неустойчивости анодных материалов при электролизе хлоридсодержащих сред.

Практическая значимость диссертационной работы следующая.

1. Показано, что модифицирование β -PbO₂ соединениями молибдена (VI) приводит к существенному уменьшению потенциала анода при протекании реакции выделения кислорода, что приводит к снижению напряжения на электрохимической ячейке, а также к предотвращению анодного выделения озона.

2. Установлено, что электролизе сульфат- и хлоридсодержащих растворов с использованием Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-анодов образуют анолиты, не содержащие хлора и его оксидов, которые могут быть использованы в медицине как мягкие окислители.

3. Существенно расширен по сравнению с литературными данными интервал рН, в котором Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-аноды могут быть использованы для электролиза хлоридсодержащих растворов. Подобраны такие буферные системы, в которых не происходит деградация оксидного материала.

Материалы, представленные в диссертации, подтверждают, что автор научного данного исследования успешно решила все поставленные перед нею задачи.

Диссертационная работа изложена на 121 странице и состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения экспериментальных данных, выводов и списка литературы. Результаты экспериментов и их обсуждения приведены в двух главах, следующих за методической частью работы: материал иллюстрирован 36 рисунками и двумя таблицами. Список литературы включает 157 работ.

Следует отметить, что в списке цитируемой литературы 87 научных публикаций из 157 (более 50 %) относится к 21 столетию, что подтверждает востребованность и актуальность проведенного исследования.

Литературный обзор написан грамотно и позволяет оценить состояние научной проблемы на сегодняшний момент времени.

В этом разделе рассмотрены вопросы, связанные с кинетикой и механизмами электрохимического выделения кислорода и хлора на оксидных электродах. Кратко рассмотрены составы растворов, применяемые для анодного осаждения оксидных материалов. Более подробно, что вполне логично, проанализированы вопросы, связанные с электроосаждением диоксидов марганца и свинца, а также оксидов таллия. Приведена информация об особенностях строения межфазной границы оксид/электролит, рассмотрены процессы на поверхности оксидов при наложении внешней поляризации.

Одним из самых серьезных требований, предъявляемых к электродным материалам в процессе проведения электролиза, является их селективность по отношению к получаемому продукту. Эта проблема также нашла свое отражение в литературном

обзоре. Автор диссертации при этом формулирует основные факторы, влияющие на селективность работы анодов.

Следует также отметить, что обзор литературы имеет не только констатирующий и повествовательный, но и критический характер (стр. 19, 21 и др.).

Соискатель кандидатской степени, Кладити С. Ю., проблеме знает.

Выводы по литературному обзору позволяют понять целесообразность проведения данного исследования. Отсюда же следует и постановка задач исследований.

Далее следует методическая, экспериментальная части и выводы.

В диссертации отсутствует практически «классическая» часть диссертационных работ – «Обсуждение результатов», но это только на первый взгляд. В самом деле, обсуждение полученных результатов органично вошло в «Экспериментальную часть», что название «Экспериментальную часть», в таком случае, не совсем соответствует существу представленного в ней материала.

В методической части рассмотрены вопросы, связанные с приготовлением рабочих растворов, изготовлением электродов, модифицированных соединениями молибдена(VI), экспериментальным определением морфологии полученных электродных осадков методом сканирующей электронной микроскопии и локального микроанализа, а также приведены различные методики определения характеристик полученных материалов и проведения различных измерений и исследований.

Отметим, что далеко не все экспериментальные методики электрохимических измерений и физико-химического анализа имеют строго рассчитанные погрешности. Это затрудняет оценку качества полученных результатов.

Как было указано выше, в «Экспериментальной части» рассмотрены непосредственные процессы получения модифицированных анодных материалов, анализ (структура-свойство, химический и фазовый состав и др.) и обсуждение полученных результатов. Следует отметить, что диссертантка при анализе свойств полученных материалов использовала большое количество современных методов исследований, что положительным образом сказалось на качестве результатов работы в целом.

Однако обилие экспериментальных методов исследования сыграло и отрицательную роль. В частности, метод просвечивающей электронной микроскопии, безусловно, позволяет оценить параметры размеров частиц и, соответственно, определить удельную площадь поверхности. Но объяснение рентгеноаморфности полученных осадков на основании анализа их морфологии (стр. 72 диссертации) выходит за пределы этого метода.

По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ (две в российских журналах, одна – в международном), 2 тезисов докладов на международных научных конференциях.

Содержание автореферата и списка опубликованных работ соответствует содержанию диссертации.

Полученные автором результаты являются новыми и достоверными. Выводы по работе представляются вполне обоснованными.

К наиболее значимым результатам следует отнести следующие.

1. Соединения Mo(VI), присутствующие в растворе, оказывают влияние на электрокристаллизацию оксидов марганца, свинца, таллия. Содержание молибдена как элемента, в осадках $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ существенно выше, по сравнению с оксидами свинца и таллия, модифицированными Mo(VI). Возможно, что это связано с образованием в растворе гетерополисоединений марганца и молибдена, разряд которых и приводит к включению молибдена в состав материала, образующегося на аноде.

2. Модифицированный соединениями Mo(VI) оксид свинца (IV) характеризуется существенно меньшим по сравнению с немодифицированным перенапряжением выделения кислорода. Образование озона на таком материале полностью подавлено.

3. Установлено, что деградация анодного материала в небуферизуемых хлоридсодержащих растворах сопровождается удалением марганца с поверхности электрода. Высказано предположение, что это вызвано взаимодействием хлорид-ионов, адсорбированных на аноде, с соединениями Mn(IV). В буферизуемых системах устойчивость анодов в присутствии хлорид-ионов повышается.

Следует отметить, в целом, аккуратное оформление работы. Имеется ряд орфографических неточностей и ошибок (стр.41, 43 и др.).

Возражений принципиального характера к диссертационной работе у оппонента не имеется. Однако к рецензируемой работе можно высказать ряд замечаний и пожеланий.

1. В разделе 1.1 литературного обзора рассматриваются вопросы, связанные с кинетикой и механизмом реакции электрохимического выделения кислорода на оксидных электродах. Указаны различные причины, оказывающие влияние на этот процесс, в том числе, толщина пленки и ее электропроводность. На стр. 10: «Важны также степень гидратации оксидной пленки и ее состояние в условиях высокой напряженности электрического поля, которое существует в области межфазной границы».

Хотелось бы получить разъяснение: что понимается в данном контексте под «степенью гидратации оксидной пленки».

2. По всему тексту диссертации встречаемся с терминами «хлорид-ион», «галогенид-ион», «молибдат-ион» и т.д.

Следует писать ион хлора или хлорид и т.д., поскольку хлорид и др. – уже ионы.

3. Одной из задач исследования является применение получаемых в процессе электрохимического модифицирования электродных материалов для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах при различных рН. Однако при прочтении диссертации не удалось найти фиксированных значений потенциалов выделения кислорода и хлора, что позволило бы максимально корректно и, практически «напрямую», убедиться в возможности применения полученных материалов в качестве электродов для селективного получения кислорода в хлоридсодержащих средах в широком диапазоне рН.

4. В процессе электрокристаллизации смешанных оксидов таллия и оксида таллия Tl_2O_3 на поляризационных кривых в разной области потенциалов (рис. 6) выделены три области: I – электрокристаллизация двумерных оксидов таллия, II – электрокристаллизация трехмерных оксидов таллия, III – электрокристаллизация трехмерных оксидов таллия и выделение кислорода.

Что понимается под «двумерными» и «трехмерными» оксидами и чем подтверждается их «дву- и трехмерность»?

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общего положительного впечатления о работе, сложившегося в процессе ознакомления с диссертацией. Считаю, что диссертационная работа Кладити С. Ю., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является завершенной научно-квалификационной работой, результаты которой вносят заметный вклад в теоретические и технологические основы получения новых анодных материалов, обладающих функциональными свойствами.

Название и содержание диссертации Кладити С. Ю. соответствуют паспорту специальности 05.17.03 – Технология электрохимических производств и защита от коррозии в пунктах 3 «Электрохимические, химические и физические методы нанесения металлических, неметаллических и комбинированных покрытий и гальванопластика» и 4 «Электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхности материалов».

Считаю, что диссертация Кладити С. Ю. «Электроосаждение оксидных материалов, модифицированных соединениями молибдена (VI) и их функциональные свойства» соответствует критериям, установленным п. 9. Положения о присуждении ученых

степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а автор работы заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических производств и защита от коррозии.

Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории «Новые материалы на основе макроциклических соединений»

Парфенюк Владимир Иванович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1
тел. +7(4932)33-62-64
e-mail: vip@isc-ras.ru

Подпись Парфенюка В. И. заверяю

Ученый секретарь ИХР РАН

01.06.2015



Пуховский Юрий Павлович