

Отзыв

официального оппонента 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.

Диссертационная работа Кладити Софьи Юрьевны на тему: «Электроосаждение оксидных материалов, модифицированных соединениями молибдена (VI) и их функциональные свойства» посвящена разработке и изучению процесса синтеза оксидных материалов на основе таллия (II,III), свинца(IV) и марганца(IV), модифицированных соединениями молибдена (VI), изучению структуры и свойств полученных электродных материалов, а так же определению селективности и устойчивости смешанных оксидов марганца и молибдена в растворах, содержащих хлорид-ионы при различных значениях pH.

Актуальность задачи, в данном исследовании определяется востребованностью новых анодных материалов в промышленности и науке. В настоящее время большой научный интерес представляет разработка и исследование новых анодных материалов на основе оксидов различных металлов, обладающих селективностью в отношении различных анодных реакций и устойчивостью к разрушающему воздействию среды. Одним путем решения этой задачи является модификация уже существующих анодных материалов путем введения в их состав микродобавок различных элементов с целью придания им новых функциональных свойств. В настоящее время недостаточно в научном и прикладном аспектах изучены особенности электрохимического поведения оксидов таллия(II,III), свинца(IV) и марганца(IV), модифицированных соединениями Mo(VI), в связи, с чем диссертация является современной и актуальной.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено влияние соединений Mo(VI) на процесс электрокристаллизации р-элементов в высших степенях окисления (на примере свинца и таллия).
2. Показано, что модифицирование оксида свинца соединениями Mo(VI) приводит к существенному увеличению удельной поверхности оксидного материала, а также к изменению его электрохимических свойств.
3. Изучена кинетика анодных процессов на $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодах в сульфатных, хлоридных и смешанных сульфатно-хлоридных растворах в широком интервале pH. Показано, что данный анодный материал проявляет селективность в отношении реакции выделения O_2 в области pH (3.0 – 8.0).
4. Установлена причина неустойчивости $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ -анодов при электролизе небуферируемых хлоридсодержащих растворов, связана со взаимодействием хлорид-ионов с соединениями марганца в их поверхностном слое электрода. Показано, что введение буферирующих 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 Mo(VI) приводит к существенному уменьшению перенапряжения для анодного процесса выделения кислорода, а также предотвращению выделения озона.
2. Показано, что при электролизе в хлорид- и сульфатсодержащих растворах с использованием Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-анодов, полученные анолиты не содержат хлора и его оксидов. Данные растворы могут быть использованы в медицине в качестве мягких окислителей.
3. Существенно расширен по сравнению с литературными данными интервал pH, в котором Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}-аноды проявляют селективность по отношению к реакции выделения кислорода в хлоридсодержащих средах. Подобраны такие буферные системы, в которых не происходит деградация полученного материала.

Диссертационная работа изложена на 121 странице. Она включает содержание, введение, обзор литературы, методическую часть, обсуждение экспериментальных данных, выводы и список литературы. Результаты эксперимента и их обсуждение приведены в двух главах, следующих за методической частью работы: материалы иллюстрированы 36 рисунками и двумя таблицами.

Список литературы включает 157 работ, более 50% которых датированы 2000 годом и позже, что подтверждает востребованность и актуальность проведенного исследования.

Литературный обзор написан грамотно и позволяет оценить состояние научной проблемы на настоящий момент времени. В этом разделе достаточно полно раскрыто современное состояние вопросов, касающихся кинетики и механизмов реакции электрохимического выделения кислорода на оксидных электродах, закономерности анодного выделения хлора. В литературном обзоре обсуждаются составы растворов, применяемых для анодного осаждения оксидных материалов, структура и свойства электродных осадков, особенности строения межфазной границы оксид/раствор, процессы, протекающие на поверхности оксидов при наложении внешней поляризации и проблемы селективности анодных материалов. Выводы по литературному обзору позволяют понять целесообразность проведения данного исследования.

В заключение обзора автор ставит перед собой ряд важных задач:

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}-анодах 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.

Далее следует методическая часть, в которой рассмотрены вопросы, связанные с приготовлением рабочих растворов, изготовлением электродов, модифицированных соединениями Mo(VI), определением морфологии полученных анодных осадков методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа, а также приведены методики определения характеристик полученных материалов. Все это позволило автору получить достоверные экспериментальные данные и сделать ряд важных научных и практических выводов.

Основной частью диссертационной работы является «Экспериментальная часть», которая состоит из двух глав. В них описаны полученные данные и их осуждение. Из представленных материалов отчетливо видна завершенность в выполнении работ в части тех задач, которые были поставлены перед собой автором.

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ (три 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. Достоверность полученных результатов обусловлена согласием экспериментальных данных, полученных различными методами и непротиворечием их ранее полученным результатам, известным из литературы.

Выводы по работе представляются вполне обоснованными.

ЗАМЕЧАНИЯ И ВОПРОСЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

1. В использованной электрохимической ячейке пространство рабочего электрода не отделено от пространства вспомогательного электрода. Не могло ли это вызывать систематические ошибки, связанные окислением веществ, образующихся на катоде?
2. Рис. 6. По оси ординат отложено A/cm^3 в место A/cm^2 . Не приведены условия снятия поляризационной кривой.
3. Стр. 50. Нет необходимости приводить промежуточные результаты расчета коэффициента диффузии частиц $Tl(I)$ по уравнению Левича.
4. То же самое относится к расчету константы ассоциации на стр. 52
5. Не указано, на каком электроде сняты поляризационные кривые рис 24, 25
6. Механизм выделения кислорода (4.2) не обоснован. Следовало хотя бы сопоставить тафелевы наклоны анодных поляризационных кривых с наклонами аналогичных зависимостей, предсказываемых предложенным механизмом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют результатов, полученных в представленной диссертационной работе.

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, так как является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач, имеющих значение для развития отраслей химической промышленности, связанных с электрохимическим синтезом реагентов с использованием нерастворимых анодов. Разработаны научные основы создания новых анодных материалов для электродиализа морской воды и производства окислителей.

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.

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

Доктор химических наук, профессор кафедры «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)»

01.06.2015

А.Н. Подобаев

Подпись А.Н. Подобаева

Зем. Н-10 ЭКД

