



## НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»  
(НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ)

мкр. Орлова роща, д. 1, г. Гатчина, Ленинградская область, 188300  
Телефон: (81371) 4-60-25, факс: (81371) 3-60-25. E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru  
ОКПО 02698654, ОГРН 1034701242443, ИНН 4705001850, КПП 470501001

**УТВЕРЖДАЮ**

Заместитель директора по научной работе  
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ

№ 49

«22» ноября 2024 г.

д.ф.-м.н. **В.В. Воронин**

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» на диссертационную работу **Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны** «Алюмооксидные системы с редкоземельными элементами, полученные с применением электрогенерированных реагентов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

#### Актуальность темы исследования

Металлооксидные системы, содержащие соединения р- и d- элементов, являются основой для создания широкого спектра функциональных и конструкционных материалов. В результате модификации редкоземельными элементами (РЗЭ) оксидные системы  $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$  приобретают улучшенные или принципиально новые физико-химические и механические свойства, например, высокую прочность, устойчивость к растрескиванию, каталитическую активность, люминесцирующую способность и др.

Важным аспектом при получении материалов на основе оксидов алюминия и циркония является возможность стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония, например, за счет модификации оксидами иттрия, церия или других редкоземельных элементов, а также магния. Традиционно подобные системы получают с помощью золь-гель, гидротермального механохимического методов.

Исследование особенностей электролиза с алюминиевым анодом в электролитах различного ионного состава в коаксиальном бездиафрагменном электролизере является актуальной задачей для развития электрохимических способов получения алюмооксидных систем и имеет теоретическое и практическое значение. Установленные закономерности формирования физико-химических свойств прекурсоров металлооксидных систем открывают возможности получения сложных оксидных систем с заданными: морфологией поверхности частиц, дисперсным и фазовым составами. В этой связи диссертационное исследование Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны актуально и представляет научный и практический интерес.

### **Основные научные результаты и оценка их новизны**

Новизна научного исследования заключается в том, что:

1. Предложен электрохимический способ получения прекурсоров сложных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$ , допированных редкоземельными элементами, основанный на электрогенерировании ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{OH}^-$  и их взаимодействии с компонентами электролита в коаксиальном бездиафрагменном реакторе-электролизере с существенно различающимися площадями электродов.

Установлено, что введение катионов  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и нитрат-аниона в исходный раствор электролита способствует росту плотности поляризующего тока и обеспечивает протекание анодных процессов на алюминиевом электроде в условиях пробоя оксидной пленки и интенсивного локального растворения поверхности электрода.

2. Показано, что варьирование ионного состава электролита и скорости растворения алюминиевого анода за счет изменения плотности анодного тока позволяют регулировать состав прекурсоров оксидных систем. Установлено, что анодное растворение алюминия зависит не только от анионного, но и от катионного состава электролита. Показано, что электрохимическое растворение алюминиевого анода обуславливает статистически равномерное распределение очагов по поверхности электрода.

3. Установлено, что способ получения алюмоциркониево-оксидных систем с редкоземельными элементами, основанный на контролируемом электрогенерировании реагентов и их взаимодействии с ионами электролита, позволяет получать дисперсные прекурсоры, продукты термообработки которых при 1100 °С состоят преимущественно из фаз оксида алюминия и стабилизированного тетрагонального диоксида циркония с низким ( $\leq 2\%$ ) содержанием кристаллических оксидов РЗЭ. При этом установлено, что неодим и диспрозий не образуют собственных оксидов, а встраиваются в решетку диоксида циркония.

4. Показано, что все полученные оксидные системы, модифицированные РЗЭ, демонстрируют люминесцентные свойства: при возбуждении ультрафиолетовым излучением при длине волны 250 нм наблюдается люминесценция с максимумами пиков при длинах волн 435, 486 и 520 нм. Оксидная система, модифицированная неодимом, имеет максимумы люминесценции в ИК- области при длинах волн 1070 и 1340 нм.

## **Степень обоснованности и достоверности научных положений и заключения, сформулированных в диссертации**

Достоверность и обоснованность полученных результатов базируется на комплексном анализе современного состояния вопроса по теме диссертации с привлечением имеющихся достижений в данной области науки; с использованием широкого спектра современных методов синтеза и исследований; критическом анализе полученных данных и воспроизводимости результатов.

Выводы, сделанные автором в заключении, представляются достоверными, имеющими существенную новизну, и могут быть использованы при создании электрохимических технологий получения порошков алюмооксидных систем, модифицированных РЗЭ, а также разработке материалов аддитивных технологий и добавок к композиционным материалам.

## **Значимость результатов работы для науки и практики**

Теоретическая и практическая значимость работы связана с установлением закономерностей поведения алюминиевого анода в электролитах, содержащих ионы РЗЭ. Получены экспериментальные данные об особенностях формирования дисперсного и фазового состава прекурсоров оксидных систем, которые могут найти практическое применение в производстве порошков для аддитивных технологий, катализаторов и композиционных полимерных материалов. На способ получения модифицированной высокодисперсной алюмооксидной системы выдан патент Российской Федерации № 2762226 С1, МПК C01F 7/42 (2006.01).

## **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертации**

Диссертационная работа Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны состоит из введения, обзора литературы, описания методов синтеза и исследований (глава II), изложения основных результатов проведения исследований (глава III и IV), заключения, списка цитируемой литературы (215 наименований). Общий объем работы составляет 151 страниц машинописного текста, включая 10 таблиц и 51 рисунок. Во введении обоснована актуальность работы, сформированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, описаны использованные методы, изложены основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы.

**Обзор литературных данных:** представлены общие сведения в области получения алюмооксидных систем с позиции традиционных методов синтеза и с использованием электролиза с растворимым анодом, показаны преимущества последнего подхода; сделано заключение о том, что в литературных источниках практически отсутствует информация о поведении алюминиевого электрода в электролитах сложного состава, содержащих ионы редкоземельных элементов. Представлены приемы интенсификации процессов в электролизере. Показаны возможные области применения алюмоциркониевых оксидных систем, модифицированных редкоземельными элементами.

На основании литературного обзора автором сформулирована и обоснована цель диссертационной работы и определены наиболее эффективные методы и подходы к решению поставленных задач.

**Глава II** диссертации содержит описание способа получения и исследования физико-химических свойств прекурсоров высокодисперсных алюмооксидных систем, синтезированных с помощью электрогенерированных реагентов. Сделано заключение о наиболее предпочтительных условиях растворения алюминиевого анода.

**В главе III** представлены результаты исследований электрохимического поведения алюминиевого анода в водных растворах электролитов различного анионного и катионного состава (поляризационные измерения, хронопотенциограммы, электрохимические характеристики дисперсных систем). Результаты исследования демонстрируют морфологическое сходство анодных поляризационных кривых алюминия в электролитах, содержащих ионы  $Zr^{4+}$  и РЗЭ с кривыми, полученными в концентрированных растворах NaCl. Введение нитратов лантаноидов или магния в электролит инициирует сдвиг стационарного потенциала и потенциала пробоя алюминия в область более положительных значений. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворах различного состава, в некоторых случаях демонстрируют области активно-пассивного растворения алюминия и транспассивности. Асимметричность циклических вольтамперных кривых во всех рассмотренных случаях указывает на необратимость анодных процессов. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что активация алюминия инициируется, как анионами ( $Cl^-$  и  $NO_3^-$ ), так и, в меньшей степени, катионами ( $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ).

**В главе IV** представлены результаты исследования физико-химических свойств алюмооксидных систем (термические исследования, рентгенофазовый анализ, оценка характеристик дисперсности систем) и их прекурсоров, полученных электрохимическим способом. Приведены схемы фазовых превращений прекурсоров оксидных систем в зависимости от условий получения и термической обработки. Показано, что синтезированные дисперсные алюмоциркониевые системы с РЗЭ демонстрируют отчетливо выраженные люминесцентные свойства, как в видимой, так и в инфракрасной области спектра.

Заключение диссертации содержит краткий перечень основных результатов и выводов.

#### **Подтверждение соответствия публикаций и автореферата основным положениям диссертации**

Оформление и содержание автореферата в полной мере соответствует требованиям к кандидатской диссертации.

Основные положения диссертационной работы отражены в 17 научных трудах, из них: из них 9 статей в рецензируемых научных журналах, из перечня ВАК, в том числе 2 статьи в изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, 1 патент на изобретение, 7 тезисов докладов в сборниках материалов международных и всероссийских конференций.

#### **Соответствие автореферата основным положениям диссертации**

В автореферате диссертации изложены все основные положения представленного научного исследования. Автором сформулированы основные составляющие диссертационного исследования: актуальность, степень



разработанности, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, научные положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов.

Представленные в автореферате основные результаты работы и выводы показывают, что поставленные цели и задачи автором выполнены.

### **Рекомендации по использованию результатов диссертации**

Полученные в диссертационной работе Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны результаты представляют теоретический и практический интерес для специалистов в области электрохимических технологий, дизайна материалов аддитивных технологий и композиционных материалов.

Разработанные автором методики получения сложных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Nd}$ ) могут быть рекомендованы к применению в лабораториях научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), а также на предприятиях: АО «НПО «Эркон», ПАО «Завод «Реконд» и др. Кроме того, исследуемые объекты могут быть предложены к использованию в качестве модифицирующей добавки при создании композиционных материалов с люминесцирующими свойствами.

Полученные результаты представляют также интерес при разработке учебных курсов по разделам прикладной электрохимии, современного материаловедения и химии твердого тела.

### **Вопросы и замечания по диссертационной работе**

Диссертационная работа Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны производит благоприятное впечатление, тем не менее имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Оксид циркония многократно стабилизировали различными элементами. В чем отличие полученных результатов от уже описанных ранее в научной литературе? Какими преимуществами обладает электрохимический способ синтеза по сравнению с другими методами?

2. Чем обусловлен выбор РЗЭ, использованных в работе, в качестве допирующих элементов?

3. Каковы люминесцентные свойства полученных оксидных систем в сравнении с аналогами? Оценивалось ли влияние изменения длины волны возбуждения на положение максимумов люминесценции?

4. Измерялся ли pH среды, и каким образом оценивалось его влияние на протекающий в электролизере процесс?

5. Каков стационарный электродный потенциал алюминия в рабочих растворах? Чем обусловлен выбор параметров электролиза?

6. Интересно было бы проанализировать соотношение оксида циркония и, например, оксида иттрия, поскольку неясно, за счет чего образуются индивидуальные тетрагональный или кубический оксиды циркония и оксиды, которые могут встраиваться в кристаллическую решетку. Оценивались ли параметры кристаллических решеток образующихся соединений? Каким образом регулировалось содержание оксидов циркония и РЗЭ в конечном продукте?

7. В работе отсутствует оценка выхода конечного продукта. Существует ли возможность масштабирования процесса до промышленного применения?

8. В работе имеются немногочисленные опечатки и стилистические неточности, например, «термическое исследование» и некоторые другие.

Высказанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы, не затрагивают оценки достоверности выводов и рекомендаций и не сказываются на общей положительной оценке работы.

### **Заключение**

Диссертационная работа Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны «Алюмооксидные системы с редкоземельными элементами, полученные с применением электрогенерированных реагентов» представляет собой законченное, выполненное на хорошем научном уровне исследование. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Научные положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в публикациях автора на тему исследования.

Диссертация Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача электрохимического синтеза прекурсоров сложных оксидных систем, содержащих РЗЭ, с использованием выявленных автором закономерностей анодного растворения алюминия в хлорид- и нитрат-содержащих средах в присутствии катионов:  $Zr^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , а также особенностей электрохимического процесса, влияющих на физико-химические свойства дисперсных алюмоциркониево-оксидных систем, модифицированных РЗЭ, имеющая существенное значение для технологий композиционных функциональных материалов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии по направлению исследований:

- п.1. Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии;

- п.4. Технология электрохимического синтеза органических и неорганических веществ, электролиза, электрорафинирования и электроэкстракции. Электромембранные и электрофорезные технологии.

По актуальности научной проблемы, научной новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований, уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции).

На основании вышеизложенного можно заключить, что Кашфразьева Ляйсан Илдусовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Диссертационная работа и автореферат обсуждены и отзыв одобрен на заседании методического совета Филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов (Филиал НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ - ИХС) 19 ноября 2024 г., протокол № 5.

**Отзыв подготовили:**

доктор химических наук (научная специальность 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), профессор, главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза Филиала НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ - ИХС

Шилова Ольга Алексеевна

кандидат химических наук (научная специальность 1.4.4. Физическая химия), младший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза Филиала НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ - ИХС

Коваленко Анастасия Сергеевна

Подписи О.А. Шиловой и А.С. Коваленко заверяю

Учёный секретарь

НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ,

кандидат физико-математических наук



С.И. Воробьев

Vorobyev\_SI@pnpi.nrcki.ru

**Контакты ведущей организации:**

ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

188300, Ленинградская область, г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1.

Тел.: +7 (81371) 460-25, E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru

Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра

«Курчатовский Институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова.

199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

Тел.: +7(812) 328-07-02, Веб-сайт: <http://www.iscras.ru/>, E-mail: ichs@pnpi.nrcki.ru