

ОТЗЫВ

официального оппонента 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 диссертационной работы

В настоящее время одним из перспективных направлений создания функциональных материалов является поиск путей синтеза сложных оксидных систем. К таковым относятся системы на основе оксида алюминия и циркония, фазовый состав и свойства которых во многом зависят от способов получения прекурсоров этих оксидных систем. Одним из приемов улучшения свойств алюмоциркониевооксидных систем является введение в их состав ионов редкоземельных элементов. Полученные материалы на основе модифицированных редкоземельными элементами оксидных систем приобретают улучшенные или новые физико-химические и механические свойства, например, высокую прочность, устойчивость к растрескиванию, агрессивным средам, каталитическую активность, люминесцирующую способность и др.

Как правило, сложные оксидные системы из растворов получают сольвотермальными (гидротермальными), золь-гель, иногда, электрохимическими методами. Последние применяются достаточно редко, в том числе, и по причине малоизученности влияния условий электролиза на процесс формирования прекурсоров оксидных систем.

Можно также заметить, что систематические исследования, связанные с получением и изучением физико-химических свойств алюмоциркониевооксидных систем путем введения в них оксидов редкоземельных элементов практически не проводились.

Ранее было показано, что электрохимические методы синтеза таких систем обладают рядом преимуществ перед традиционными методами их получения. Предлагаемый диссертантом подход позволяет получать модифицированные редкоземельными элементами оксидные системы на основе бинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, характеризующиеся наличием в них фазы тетрагонального диоксида циркония.

Таким образом, поставленная автором цель установление закономерностей формирования дисперсных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{Me} =$

Mg, Y, La, Ce, Nd, Dy) в условиях контролируемого соосаждения с применением электрогенерированных реагентов **актуальна.**

Новизна исследований и полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

1. Получение прекурсоров сложных алюмооксидных систем, допированных РЗЭ, основанное на электрогенерировании и взаимодействии реагентов с компонентами электролита в условиях специфического гидродинамического режима в коаксиальном реакторе-электролизере с существенно различающимися площадями электродов. Введение катионов металлов (Zr^{4+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+}) и нитрат-аниона в исходный раствор электролита приводит к росту плотности поляризующего тока по сравнению с исходным раствором хлорида натрия. При этом анодные процессы на алюминиевом электроде протекают в условиях локального растворения в результате нарушения сплошности оксидной пленки.

2. В процессе взаимодействия электрогенерированных реагентов с ионами электролита формируются первичные частицы прекурсоров оксидных систем, которые в результате термической обработки при 1100 °С позволяют получать стабилизированные фазы тетрагонального диоксида циркония с небольшим содержанием кристаллических оксидов некоторых редкоземельных элементов. При этом показано, что диспрозий и неодим, содержащийся в исследуемых образцах, занимают позиции узлов кристаллической решетки, изоморфно замещая ион-атомы циркония.

3. Все полученные системы обладают люминесцентными свойствами, как в видимой области, так и в ИК области спектра, что может служить основой для разработки материалов с люминесцирующими свойствами.

В целом, полученные автором результаты являются новыми знаниями в области технологии электрохимических процессов.

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

Научные положения и заключение диссертационной работы подкрепляются воспроизводимостью результатов научно-исследовательской работы с использованием современного аналитического оборудования и физико-химических методов анализа, апробацией результатов исследований в практике и соответствием известным теоретическим представлениям о подобных материалах и их свойствах.

Достоверность и обоснованность полученных результатов работы подтверждается наличием ряда публикаций в рецензируемых изданиях, включая 9 научных статей, входящих в перечень ВАК, 1 патент и 7 тезисов конференций.

Диссертационная работа Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны в целом производит хорошее впечатление. Диссертантом выполнено значительное по объему, содержательное экспериментальное исследование. Ссылки на собственные статьи с результатами диссертации в работе имеются. Основные результаты получены лично автором.

Значимость результатов работы для науки и практики

Теоретическая значимость данной работы заключается в выявлении закономерностей формирования прекурсоров сложных систем, основанных на оксидах алюминия и циркония, допированных редкоземельными элементами, полученных с использованием электрохимического метода, а также в исследовании их фазовых переходов. Практическая значимость диссертации состоит в разработке научных основ получения дисперсных прекурсоров сложных оксидных систем, которые могут служить основой функциональных материалов для аддитивных технологий, композиционных полимерных материалов, катализаторов.

Изложенные результаты диссертационного исследования имеют значительную научную и практическую ценность.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертации

Диссертационная работа Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны представляет собой завершенное научное исследование и состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем диссертации составляет 151 страниц, включая 10 таблиц и 51 рисунок. Список литературы включает 215 публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Первая глава – представляет собой обзор литературных данных по теме диссертации в области получения алюмооксидных систем с позиции традиционных методов синтеза и с использованием электролиза с растворимым анодом, показаны преимущества последнего подхода. Обзор литературных источников составлен грамотно и свидетельствует о хорошем профессиональном уровне диссертанта.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методологии экспериментального исследования, выполненного автором. В данной главе представлено краткое описание методик и средств измерения, используемых

в данной работе. С использованием методов потенциодинамических поляризационных кривых, хронопотенциометрии, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного, синхронного термического анализов и лазерной дифракции исследованы анодные процессы, протекающие в электролизере, морфология сформированных в растворе и трансформируемых в процессе термообработки частиц, фазовый, гранулометрический и элементные составы прекурсоров и оксидных систем.

В третьей и четвертой главах представлены результаты исследований электрохимического поведения алюминиевого анода в водных растворах электролитов различного анионного и катионного состава, представлены результаты исследования физико-химических свойств алюмооксидных систем и их прекурсоров, полученных электрохимическим способом.

Закключение по работе констатирует решение поставленной задачи и достижение основных планируемых результатов и формулирует выводы. Они следуют из приведенных данных и достаточно логичны.

Исходя из анализа представленной работы можно заключить, что диссертация выполнена на достаточно высоком научном уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области формирования дисперсных алюмооксидных систем в условиях контролируемого соосаждения с применением электрогенерированных реагентов.

Подтверждение соответствия публикаций и автореферата основным положениям диссертации

Основные результаты диссертации отражены в 17 научных работах, из них 7 тезисов докладов в сборниках материалов международных и всероссийских конференций, 9 научных статей в российских научных журналах из перечня рекомендованных ВАК, 1 патент на изобретение. Оформление и содержание автореферата в полной мере соответствует кандидатской диссертации. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

Тема и содержание диссертации соответствуют паспорту специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, 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 объему выполненных исследований, их актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов, выдвигаемых автором для публичной защиты, количеству публикаций в рецензируемых научных изданиях, диссертационная работа «Алюмооксидные системы с редкоземельными элементами, полученные с применением электрогенерированных реагентов» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученой степени», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции). Автореферат диссертации логически непротиворечив, написан достаточно строгим научным языком, дает целостное представление о результатах проведенных диссертантом исследований и соответствует основному содержанию представленной работы.

В качестве возникших вопросов и замечаний диссертационной работы Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны можно отметить следующее:

1. В диссертации (стр.67) говорится о константе Тафеля, но такой константы нет. Можно говорить только о коэффициенте Тафеля, который является переменной величиной.
2. Диссертация направлена на получение мультиоксидных композитов, содержащих пять различных РЗЭ. Однако в полученных композитах, как правило, РЗЭ содержатся в небольших количествах, а неодим и диспрозий вообще не обнаруживаются методом рентгенофазового структурного анализа. Почему?
3. В диссертации говорится об адсорбции Cl^- , Br^- , I^- , OH^- -ионов. Какова вероятность этого процесса и оказывает ли влияние концентрация этих ионов на данный процесс.

Отмеченные вопросы и замечания не снижают значимости диссертационного исследования и носят частный характер, не ставя под сомнения основные выводы и результаты работы.

Заключение

Исходя из содержания представленной диссертации, опубликованных автором работ, научной новизны и практической значимости полученных результатов можно сделать заключение, что диссертационная работа Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны «Алюмооксидные системы с редкоземельными элементами, полученные с применением электрогенерированных реагентов» является законченной научно-

квалификационной работой, выполненной автором на хорошем уровне. В ней изложены закономерности, позволяющие прогнозировать влияние условий анодного растворения алюминия (ионный состав электролита, плотность анодного тока, время электролиза, температура) в совокупности с сопутствующими процессами на морфологию, дисперсный и фазовый состав прекурсоров алюмооксидных систем модифицированных редкоземельных элементов, что открывает широкие возможности для создания функциональных материалов с заданными свойствами. Полученные автором результаты, положения и выводы в полной мере обоснованы.

Представленная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор, Кашфразыева Ляйсан Илдусовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент: доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия, 02.00.03 – Органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории электрохимического синтеза Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (г. Казань)

Янилкин Виталий
Васильевич

«03» декабря 2024 г.

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8
Тел.: 8(843)231-91-78
E-mail: yanilkin@iopc.ru

Вход. № 05-8243
« 05 » 12 2024 г.
подпись 

