

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, по диссертации на соискание учёной степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 24.12.2024, протокол № 6

О присуждении Кашфразыевой Ляйсан Илдусовне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа «Алюмооксидные системы с редкоземельными элементами, полученные с применением электрогенерированных реагентов» по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии принята к защите 15.10.2024, протокол заседания №5, диссертационным советом 24.2.312.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России), 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68, приказ о создании диссертационного совета от 18.01.2008 № 1-51 (приказом Минобрнауки России от 02.11.2012 № 714/нк признан отвечающим действующим требованиям «Положения о совете...»; приказом Минобрнауки от 03.06.2021 № 561/нк приложение № 1, совету предоставлено право приема диссертаций для защиты на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель, Кашфразыева Ляйсан Илдусовна, 02.08.1995 года рождения, в 2019 г. с отличием окончила магистратуру Казанского национального исследовательского технологического университета по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология». В 2024 году

окончила аспирантуру на кафедре аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМК) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России. Работает ассистентом кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский университет», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМК) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Петрова Екатерина Владимировна.

Официальные оппоненты:

– Янилкин Виталий Васильевич, доктор химических наук, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», старший научный сотрудник лаборатории электрохимического синтеза;

– Борисова Елена Михайловна, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Удмуртский государственный университет», заведующий кафедрой теплоэнергетики Института нефти и газа им. М.С. Гущериева,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра

«Курчатовский институт», в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории неорганического синтеза Шиловой Ольгой Алексеевной и кандидатом химических наук, младшим научным сотрудником той же лаборатории Коваленко Анастасией Сергеевной, указала, что диссертация Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны «Алюмооксидные системы с редкоземельными элементами, полученные с применением электрогенерированных реагентов» представляет собой законченное исследование, выполненное на хорошем научном уровне. Научные положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в публикациях автора по теме исследования.

Диссертация Кашфразыевой Ляйсан Илдусовны является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача электрохимического синтеза прекурсоров сложных оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), с использованием выявленных автором закономерностей анодного растворения алюминия в хлорид- и нитратсодержащих 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 алюмоциркониевооксидных систем, модифицированных РЗЭ, имеющая существенное значение для технологии композиционных функциональных материалов. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

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».

На основании вышеизложенного можно заключить, что Кашфразыева Ляйсан Илдусовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата

химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, все по теме диссертации, из них 9 статей (авторский вклад 80%) в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 патент на изобретение (авторский вклад 70%), 7 тезисов докладов (авторский вклад 85%) на международных и всероссийских научных конференциях. В диссертационной работе отсутствуют недостоверные материалы без ссылки на автора/соавтора и/или источник заимствования.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Dresvyannikov, A.F. Synthesis of Precursors of Complex Oxide Systems Using Electrogenenerated Reagents / A.F. Dresvyannikov, E.V. Petrova, A.N. Akhmetova, **L.I. Kashfrazieva**, I.D. Tverdov // Glass physics and chemistry. – 2021. – Т.47. – №.5. – P. 489-495. DOI:10.1134/S1087659621050060.

2. Dresvyannikov, A.F. Electrochemical synthesis of precursors of Al_2O_3 - ZrO_2 ceramic stabilized with cerium oxide and magnesium aluminate / A.F. Dresvyannikov, E.V. Petrova, **L.I. Kashfrazyeva**// Inorganics. – 2022. – №10, 57. DOI:10.3390/inorganics10050057.

3. Дресвянников, А.Ф. Синтез прекурсоров сложных оксидных систем Al_2O_3 - ZrO_2 - M_xO_y ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ce}$) с использованием электрогенерированных реагентов и их физико-химические свойства / А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, **Л.И. Кашфразьева**, А.И. Хайруллина // Физика и химия стекла. – 2024. – Т.50. – № 2. – С. 239-247.

На автореферат диссертации поступили отзывы от: д.х.н., профессора, профессора кафедры технологии электрохимических производств Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» **Останиной Т.Н.**; д.х.н., доцента, заведующего кафедрой химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова» **Плетнева М.А.**; к.т.н.,

доцента, доцента кафедры информационных технологий и интеллектуальных систем **ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» Ситникова С.Ю.**; д.т.н., доцента, декана факультета техники, технологии и управления Березниковского филиала **ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Лановецкого С.В.**; д.т.н., доцента, заведующего кафедрой экологии и промышленной безопасности **ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова» Шабельской Н.П.**; к.х.н., доцента, доцента кафедры общей химии и экологии **ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ» Желовицкой А.В.**

Все отзывы положительные. В качестве замечаний указано:

– Введение в раствор ионов редкоземельных металлов и нитрат-аниона приводит к росту поляризующего тока. Однако на рисунках отсутствуют поляризационные кривые в растворе без добавок РЗЭ, что не позволяет подтвердить данный вывод. В каком режиме (потенциостатическом или гальваностатическом) проводили электролиз? В какой шкале приведены значения потенциалов на поляризационных кривых, представленных на рисунках 1-3? На чем основан вывод, что растворение алюминия протекает «в условиях пробоя оксидной пенки»? (**Останина Т.Н.**);

– На рис. 1 и 2 приведены поляризационные кривые алюминия в присутствии добавок солей редкоземельных элементов, однако отсутствуют данные по анодному растворению алюминия в исходном растворе 0,5М NaCl без добавок солей редкоземельных элементов. Автором установлено (с.9), что «наблюдается отчетливое смещение стационарного потенциала металла на 30-90 мВ в область более электроположительных значений в случае введения в электролит соединений циркония и РЗЭ», однако не приведена интерпретация причин данного явления. В табл. 1 (с.10) автором приведены величины констант Тафеля, однако из текста непонятно, для чего они приведены. (**Плетнев М.А.**);

– В тексте не приведены объяснения по факту выбора для получения алюмооксидных прекурсоров именно бездиафрагменного коаксиального электролизера со значительным различием площадей электродов. Не приведены какие-либо данные по выбору оптимальных параметров данного типа электролизера. **(Ситников С.Ю.);**

– На с. 9 автореферата автор утверждает, что введение в электролит нитрата магния оказывает наиболее выраженное влияние на увеличение времени пробоя оксидной пленки на алюминий. С чем это связано? Как автор объясняет формирование наиболее крупных очагов растворения на алюминиевом аноде при наличии в электролите ионов La^{3+} ? Полученные в работе образцы металлооксидных порошков представляют собой высокодисперсные системы с бимодальным характером распределения частиц по размерам. С чем это связано и возможно ли синтезировать электрохимическим методом исследуемые системы с более однородным гранулометрическим составом? Каков спектр практического применения получаемых прекурсоров сложных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, допированных оксидами редкоземельных элементов? **(Лановецкий С.В.);**

– С чем связано варьирование элементного состава образцов различных зерен одной системы (рис. 7) – например, для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ содержание кислорода изменяется от 37,04 до 46,79 ат.%, алюминия от 39,38 до 42,31 ат.%, циркония от 8,2 до 14,3 ат.%, неодима от 2,01 до 8,2 ат.%? **(Шабельская Н.П.);**

– Существует ли конкуренция ионов металлов при агрегации частиц в процессе получения дисперсных систем? Рассматривались ли другими авторами люминесцентные свойства получаемых алюмооксидных систем с редкоземельными элементами? Какова область применения алюмооксидных систем с редкоземельными элементами, обладающими люминесцентными свойствами? Насколько важно получать оксидные системы разных модификаций при термической обработке? Каким фазам следует отдавать предпочтение при их синтезе? Оценивалась ли экономическая составляющая

технологии синтеза данных систем? На с. 8 рисунок 2 в тексте обозначен как рис. 3. В тексте автореферата по тексту отсутствует ссылка на рис. 6. (Желовицкая А.В.);

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в области технологии электрохимических процессов, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую значимость диссертации.

Ведущая организация известна исследованиями, посвященными различным способам получения сложных оксидных систем и изучению электрохимических процессов с их участием.

Официальные оппоненты и ведущая организация не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что наиболее существенные научные результаты, полученные соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

– *предложен* электрохимический способ получения прекурсоров сложных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Nd}$) допированных редкоземельными элементами, основанный на электрогенерировании ионов Al^{3+} и OH^- и их взаимодействии с компонентами электролита в коаксиальном бездиафрагменном реакторе-электролизере с существенно различающимися площадями электродов;

– *установлено*, что введение катионов Zr^{4+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} и нитрат-аниона в исходный раствор электролита обеспечивает протекание анодных процессов на алюминиевом электроде в условиях пробоя оксидной пленки и интенсивного относительно равномерного локального растворения поверхности электрода;

– *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 разработанный способ получения алюмоциркониевооксидных систем с редкоземельными элементами 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 неодим и диспрозий не образуют собственных оксидов, а встраиваются в решетку диоксида циркония;

– *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 в диапазоне 435-520 нм. Установлено, что оксидная система, модифицированная неодимом, имеет максимумы люминесценции в ИК-области при длинах волн 1070 и 1340 нм.

Теоретическая и практическая значимость полученных соискателем результатов исследования подтверждается тем, что:

- *установлены* закономерности 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, производства катализаторов и композиционных полимерных материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что она достигается благодаря использованию современных электрохимических и физико-химических методов исследования, которые обеспечивают сходимость, воспроизводимость, точность и корректность экспериментальных данных, полученных различными методами.

Личный вклад соискателя. В диссертации изложены результаты исследований, в которых автор принимал активное участие или выполнял

самостоятельно. Авторская работа состоит в разработке экспериментальных методов, проведении экспериментов, обработке, анализе, интерпретации и обобщении полученных данных, формулировании основных выводов и положений.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ» при поддержке госзаданий: № 075-00315-20-01 на 2020–2022 гг. и № 075-01508-23-00.

По своему содержанию диссертация Кашфразыевой Л. И. отвечает паспорту специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Направления 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.

Результаты, полученные в ходе исследования, могут быть использованы для выполнения научных исследований и организации учебного процесса в следующих научных организациях и вузах: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 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) и других научных организациях, занимающихся фундаментальными

проблемами синтеза функциональных материалов с целью создания наукоемких и коммерчески востребованных продуктов на их основе.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний, соискатель исчерпывающе ответил на вопросы, задаваемые ему в ходе заседания.

Диссертационным советом сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является законченной научно-квалификационной работой, которая соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013, в действующей редакции).

На заседании 24.12.2024 диссертационный совет 24.2.312.04 принял решение присудить Кашфразыевой Ляйсан Илдусовне ученую степень кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии за выявление особенностей электрохимических процессов при синтезе прекурсоров сложных алюмооксидных систем, допированных ионами редкоземельных элементов, циркония, магния, и разработку способов получения дисперсных материалов с люминесцентными свойствами.

При проведении тайного голосования диссертационный совет 24.2.312.04 в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (химические науки), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовал: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного
совета, д.х.н., профессор

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.,
доцент

24 декабря 2024г.



А.Ф. Дресвянников

Ж.В. Межевич