

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Муртазина Максима Мансуровича «АНОДНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДОВ СЕРЕБРА НА ГОМОГЕННЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Zn-Ag», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Тема диссертационной работы М. М. Муртазина является чрезвычайно актуальной; диссертация посвящена решению научной задачи по определению характера влияния химического состава и уровня вакансионной дефектности поверхности гомогенного бинарного сплава на кинетику анодного образования оксидов на этой поверхности и на их фотоэлектрохимические характеристики. Разработка современных подходов к таким задачам позволит не только найти новые способы получения материалов с заданными свойствами, но и сделать достоверные выводы о процессе анодного формирования оксидов: имеет ли место прямое электрохимическое окисление или происходит растворение с обратным осаждением. Действительно, если кинетические параметры анодного образования оксида – в данном случае оксида Ag(I) – и его свойств от химического состава окисляемого сплава и от концентрации вакансий в его поверхностном слое, то скорее всего преобладает маршрут непосредственного электрохимического окисления компонентов.

Актуальность поставленной задачи, как справедливо отмечает автор, определяется необходимостью разработки новых методов управления морфологическими, структурными и оптическими свойствами наноразмерных оксидных пленок для получения материалов, применяемых в фотокатализе, современных микроэлектронных и полупроводниковых технологиях.

В связи с этим автором диссертации выполнена обширная теоретическая и экспериментальная работа.

Диссертация содержит 140 страниц текста, составлена традиционным образом, состоит из пяти глав и включает введение, обзор литературы,

подробное описание применявшихся методов, экспериментальную часть, обсуждение результатов и подробные выводы. Список литературы содержит 167 публикаций.

В обзоре литературы на 20 страницах рассмотрены важнейшие физико-химические свойства и области применения серебра, цинка, их сплавов, оксидов. Изложен обширный материал, относящийся к селективному растворению сплавов этого состава, анодному образованию оксидов и гидроксидов в таких системах. Подробно рассмотрены методы измерений фототока и фотопотенциала, а также фотоэлектрохимические свойства оксидных пленок.

В методической части (глава 2) изложены методы изготовления сплавов и их рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, включая исследования микрошероховатости. Подробно даны методы электрохимических исследований, в том числе измерений импеданса электрода. Особенно важными представляются методы измерений фототока и фотопотенциала с применением сверх-ярких квазимонохроматических светодиодов. Указанные методы полностью соответствуют поставленным задачам и соответствуют современным требованиям. Дополнительно следует отметить высокую чистоту и тщательность выполнения экспериментов.

Экспериментальная часть диссертации в основном посвящена изложению результатов исследования анодного образования оксидов на сплавах системы цинк – серебро различного состава и фотоэлектрохимии таких оксидов.

Одним из новых и важных результатов расчетной части является установление границы стабильности кристаллических 3D-решеток. Она составляет: около 30 ат. % вакансий – для простой кубической и 20 ат.% для ГЦК (превышение приводит к формированию вакансионного кластера, разрушающего решетку). Кроме того, получен впечатляющий массив экспериментальных результатов. Показано, что растворение гомогенных сплавов системы Zn-Ag протекает селективно, причем рост анодного



потенциала не приводит к достижению концентрационной границы стабильности кристаллической решетки. При этом образуются оксиды  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Ag(II)}$ , установлены потенциалы их формирования, наличие периода селективного растворения цинка. Получены новые данные относительно шероховатости поверхности и характера ее развития при образовании оксидов, а также ряд других результатов. Обнаружено, в частности, что размер частиц оксидов, формируемых на сплавах, существенно меньше по сравнению с частицами, образованными на чистом серебре. Наблюдалось ускорение массопереноса при увеличении концентрации цинка в сплаве, что автор объясняет увеличением дефектности или пористости оксидной пленки. При этом независимость тока от гидродинамического режима указывает на то, что контролирующий массоперенос локализуется именно в твердой фазе оксида, причем констатируется наличие подслоя гидроксида.

Не менее значимые результаты, являющиеся новыми, приведены и в разделе, посвященном фотоэлектрохимии полученных оксидов серебра. Зарегистрирован фототок, зависящий от толщины пленки оксида и от концентрации серебра в первоначальном сплаве. Показано, что при увеличении концентрации вакансий в поверхностном слое увеличивается коэффициент поглощения света и уменьшается область пространственного заряда. Тот факт, что фотопотенциал уменьшается со временем, автор справедливо объясняет химическим растворением оксида в щелочном растворе. В целом полученные результаты позволили с достаточным основанием сделать вывод о том, что прямое анодное окисление превалирует перед двухстадийным процессом (растворением с последующим осаждением).

Далее, был установлен тип проводимости анодно сформированного оксида серебра и зависимость фототока и фотопотенциала от предварительного селективного растворения цинка.

Приведенные многочисленные экспериментальные графики (вольтамперограммы, хроноамперограммы и др.) хорошо иллюстрируют

полученные результаты. Графики построены в удачных масштабах и высокоинформативны. Общее количество приведенных экспериментальных данных говорит о значительном объеме выполненной работы.

В целом диссертация М. М. Муртазина это профессионально сделанная работа с четко поставленными целями, правильно экспериментально организованная и отчетливо изложенная. Достоверность результатов и обоснованность научных положений не вызывает сомнений. По постановке и выполнению экспериментов, обсуждению результатов и стилю изложения оппонент не имеет принципиальных возражений. По моему мнению, недостатки работы сводятся к следующему.

- Не вполне понятно, почему коэффициент твердотельной диффузии в сплавах одинакового состава зависит от электродного потенциала. Кстати, по найденной величине коэффициента диффузии уже можно было сделать вывод о том, что диффузия именно в твердом теле определяет скорость процесса.
- Представляются заниженными величины фактора шероховатости поверхности. Совершенно верно, что он сильно увеличивается в процессе растворения, но первоначальная величина все же превышает 1,03. Информацию о микрошероховатости, полученную с помощью атомно-силовой микроскопии, было бы желательно дополнить данными о емкости двойного слоя в тех же условиях, что позволило бы с большей определенностью обсуждать эти результаты.
- Если величины периодов решетки сплавов можно было определить и с точностью до четырех знаков, то вряд ли это справедливо для размеров блоков, где значимыми являются в лучшем случае две цифры.
- Трудно спорить с результатами моделирования, однако хотелось бы знать мнение автора, почему в ГЦК-решетке граница стабильности оказалась ниже, чем в простой кубической.



Таким образом, можно сделать заключение, что диссертационная работа М. М. Муртазина представляет собой законченное исследование, вносящее существенный новый вклад в теорию и практику селективного растворения сплавов с образованием поверхностных оксидов с практически важными свойствами.

Диссертация соответствует специальности 1.4.6. Электрохимия, по актуальности решаемых задач, научной новизне, достоверности и обоснованности выводов, научной и практической значимости отвечает всем требованиям ВАК к кандидатским диссертациям, в частности, критериям пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 (в действующей редакции).

Автореферат отражает все основные результаты диссертации. Эти результаты опубликованы в виде статей в рецензируемых журналах и неоднократно доложены на международных конференциях.

Автор диссертации Максим Мансурович Муртазин заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук (специальность 1.4.6. Электрохимия), профессор,  
ведущий научный сотрудник, лаборатория строения поверхностных слоев,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии  
наук (ИФХЭ РАН)  
19071 Москва, Ленинский проспект 31  
Тел.: +7 (495) 952-20-71  
E-mail: gamb@list.ru

Юлий Давидович Гамбург

Подпись вед. н. с. Ю.Д. Гамбурга заверяю.  
Учёный секретарь ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН Н. А. Гладких

23.05.2022

