

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Муртазина Максима Мансуровича
«Анодное образование и фотоэлектрохимические характеристики оксидов серебра на
гомогенных сплавах системы Zn-Ag», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Диссертационная работа Муртазина Максима Мансуровича посвящена исследованию анодного образования оксидов серебра на гомогенных сплавах Zn-Ag и изучению их свойств. Основная научная задача, решаемая в данной работе, заключается в определении характера влияния химического состава и уровня структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя гомогенного бинарного сплава на кинетику анодного образования оксидов компонентов сплава и их параметров.

Актуальность выполненного исследования.

Разработка материалов на основе оксидов металлов является важной задачей современного материаловедения. Такие оксиды применяются в различных областях: для создания фото- и электрокаталитически активных материалов в фотовольтаических преобразователях, топливных элементов, а также в микроэлектронике для создания слоев ТСО (transparent conductive oxides). При этом анодное окисление сплавов представляется достаточно простым и потенциально дешевым методом получения таких покрытий.

Однако, в случае использования гомогенных сплавов необходимо принимать во внимание их склонность к селективному растворению. В ходе данного процесса может существенно меняться химический состав и концентрация структурных дефектов в поверхностной зоне сплава, которая переходит в особое морфологическое и энергетическое состояние. Поэтому детализация механизма анодного оксидообразования на сплавах и разработка способов получения оксидных пленок, в том числе наноразмерных, с контролируемыми свойствами путем электрохимического окисления сплавов с различным содержанием компонентов в объеме сплава и вакансий в его поверхностном слое представляется весьма актуальной задачей.

Новизна исследования и полученных результатов, их достоверность.

Представленные в работе результаты, несомненно, являются новыми. А именно:

- 1). Впервые установлены концентрационные границы стабильности вакансионно-дефектных кубической примитивной и кубической гранецентрированной кристаллических решеток.
- 2). Впервые определены кинетические закономерности образования оксидных пленок на сплавах системы Zn-Ag с различной концентрацией цинка
- 3). Впервые получены экспериментальные данные о морфологических, структурных и оптических свойствах оксидов Ag(I), сформированных на различных гомогенных сплавах системы Zn-Ag с разной концентрацией цинка в объеме и вакансий в поверхностном слое.
- 4). Автором впервые установлено влияние химического состава бинарного сплава, а также уровня вакансионной дефектности его поверхностного слоя на кинетические параметры анодного оксидообразования и свойства формирующихся оксидов.
- 5). Была предложена новая модель анодного растворения гомогенных сплавов системы Zn-Ag в области потенциалов образования труднорастворимых продуктов окисления.

Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнения.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Использование современных физико-химических методов исследований, а также статистическая обработка полученных данных позволяют говорить о достаточно высокой степени достоверности результатов, полученных в ходе исследований. Полнота и глубина

анализа большого объема собственного материала в достаточной мере обосновывает выводы и рекомендации, вытекающие из полученных автором диссертации результатов. Основные результаты диссертационного исследования в достаточной степени прошли апробацию и обсуждение на научных и научно-практических конференциях.

Значимость для науки и практики результатов диссертации, возможные конкретные пути их использования.

Найденные диссертантом кинетические закономерности анодного оксидообразования расширяют имеющиеся фундаментальные научные представления о селективном растворении сплавов в активном состоянии на область потенциалов образования оксидной пленки на поверхности.

Предложенный автором электрохимический способ получения наноразмерного оксида Ag(I) с контролируемыми структурными, оптическими и морфологическими параметрами путем анодного окисления сплавов системы Zn-Ag с концентрацией цинка, не превышающей 30 ат.% (альфа-фаза), основанный на выявленной взаимосвязи между химическим составом, уровнем структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя гомогенного бинарного сплава, кинетикой анодного оксидообразования и свойствами сформированной оксидной пленки, может быть положен в основу технологии получения функциональных материалов с заданными свойствами, применяемых в области фотокатализа, в микроэлектронных и полупроводниковых технологиях.

Оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа Муртазина М.М. изложена на 140 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, пяти глав собственных экспериментальных исследований и теоретических расчетов, общих выводов и списка литературы. Работа хорошо и наглядно проиллюстрирована: содержит 21 таблицу, 55 рисунков. Список цитируемой литературы включает 167 библиографических источников, 108 из которых - на иностранных языках, что говорит об интересе к изучаемой тематике в мире.

Во введении сформулированы актуальность, цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, положения, выдвигаемые на защиту.

Первая глава (обзор литературы) посвящена описанию основных объектов исследований – оксидов серебра и цинка. В заключении данной главы делается вывод о том, что данные оксиды довольно хорошо изучены, поскольку представляют интерес как полупроводниковые материалы для современных технологий катализа и фотоэлектрокатализа. Вместе с тем, активно развиваются направления исследований по созданию различных гетероструктур на основе этих оксидов для оптимизации функциональных характеристик. Практически не исследованной, в этой связи, остается проблема электрохимического синтеза индивидуальных или смешанных оксидов на сплавах, содержащих серебро и цинк в различных концентрациях. Кроме того, совершенно не рассматривается возможность изменения химического состава и энергетического состояния поверхностной зоны сплава за счет явления селективного растворения электроотрицательного компонента.

Вторая глава посвящена описанию методики эксперимента. В ней подробно описаны использованные в работе физико-химические методики, а также статистическая обработка полученных данных.

Третья глава посвящена моделированию структурно-вакансионной дефектности сплавов при помощи теории графов. В результате было показано, что сплавы Zn-Ag,

кристаллизующиеся в ГЦК-решетке, содержащие до 30 ат.% цинка, могут сохранять стабильность поверхностного слоя, если не обедняются по цинку полностью.

Четвертая глава посвящена исследованию анодного образования оксидов на сплавах системы Zn-Ag.

Пятая глава посвящена фотоэлектрохимии оксидов серебра, сформированных на сплавах системы Zn-Ag с различным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя

Содержание автореферата полностью соответствует и отражает основные положения и выводы диссертации и, также как и диссертационная работа Муртазина Максима Мансуровича, соответствует заявленной специальности 1.4.6. Электрохимия.

В процессе ознакомления с работой возникли некоторые замечания и требующие пояснения вопросы:

- 1.) В разделе 2.1 "Электроды, растворы" диссертант пишет, что для получения сплавов Ag-Zn использовалось сплавление соответствующих металлов при $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. выше их температуры плавления с последующим двухчасовым отжигом (температура не указана) в течение 2-х часов и быстрым охлаждением. Однако, как правило, для получения однородных сплавов требуется более длительный стабилизирующий ($T>100\text{ ч}$) отжиг при $T<T_{пл}$. В связи с этим возникает вопрос: как авторы подтверждали однородность полученных сплавов по объему, и был ли этот состав однороден.

В связи с этим также возникает вопрос о точности оценки размеров кристаллитов в образцах, приведенных в табл. 2.4. Не обусловлено ли уширение линий на рентгенограммах неоднородностью состава сплавов по объему?

- 2.) Вызывает вопросы точность определения ширины запрещенной зоны полученных оксидных пленок в разделе 5.4.2. "Спектроскопия фототока". Если посмотреть на рис. 5.11 и 5.12, то можно увидеть, что на них достаточно мало точек, при этом разброс данных весьма велик, что должно сказываться на точности определения E_g . Совершенно не ясно, почему авторы не использовали более распространенные оптические методы определения ширины запрещенной зоны, например, из спектров отражения.

Заключение о соответствии диссертации требованиям «Положения о присуждении ученых степеней».

Диссертационная работа Муртазина Максима Мансуровича на тему: «Анодное образование и фотоэлектрохимические характеристики оксидов серебра на гомогенных сплавах системы Zn-Ag», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной задачи - детализации механизма анодного оксидообразования на сплавах Ag-Zn и разработке способов получения оксидных пленок, в том числе наноразмерных, с контролируемыми свойствами путем электрохимического окисления сплавов с различным содержанием компонентов в объеме сплава и вакансий в его поверхностном слое.

По актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов диссертационная работа Муртазина Максима Мансуровича соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 действующего Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор - Муртазин Максим Мансурович - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Старший научный сотрудник,
Руководитель группы полупроводниковых
и композиционных материалов отдела нанофотоники
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем
химической физики Российской академии наук (ФГБУН ИПХФ РАН)
Кандидат химических наук (02.00.04 - физическая химия),

Гапанович Михаил Вячеславович

142432, Московская обл., г. Черноголовка,
проспект Академика Н.Н. Семенова, 1
Рабочий телефон: +7(49652)21842
Электронная почта: gmw1@mail.ru

18.05.2022

Юлия Викторовна Мухоморова
Ученый секретарь ИПХФ РАН, д.х.н.



(Б. А. Пешка)