

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и
исследовательской деятельности
Южного федерального университета,
доктор химических наук

Метелица А.В.

« 19 » _____ 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» на диссертационную работу Муртазина Максима Мансуровича «Анодное образование и фотоэлектрохимические характеристики оксидов серебра на гомогенных сплавах системы Zn-Ag», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 «Электрохимия»

Актуальность темы диссертационной работы

В современных микроэлектронике и полупроводниках особое место занимают материалы, компонентами которых являются наноразмерные оксидные пленки, обладающие особыми морфологическими, оптическими и структурными свойствами. Получить наноразмерные оксидные слои можно на чистых металлах, а можно на сплавах. Получение оксидного слоя на сплаве осложняется параллельно или последовательно протекающим селективным растворением менее устойчивого компонента. Селективное растворение ведет к изменению химического состава и концентрации вакансий поверхностного слоя сплава, что в конечном итоге влияет как на кинетику образования оксидной фазы, так и на ее параметры.

В связи с этим **актуальность темы** диссертационной работы Муртазина Максима Мансуровича, посвященной установлению роли объемного химического состава и вакансионной дефектности поверхностного слоя гомогенных сплавов

системы цинк-серебро в кинетике анодного формирования оксида серебра (I), не вызывает сомнений.

Структура и общая характеристика диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 140 страниц, включает 48 рисунков и 24 таблицы. Библиографический список включает в себя 167 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор раскрывает актуальность, формулирует цель работы, отражает методологию и методы исследования, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, формулирует положения, выносимые на защиту, приводит результаты апробации работы и имеющиеся публикации.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором освещены проблемы электрохимического поведения металлов и сплавов в условиях анодного образования оксидов, приводятся сведения о практическом применении объектов исследования. Особое внимание уделяется применению фотоэлектрохимических исследований для определения свойств оксидов, зависящих от структуры поверхностного слоя, который формируется при селективном растворении сплавов. На основе анализа литературы соискатель формулирует цель и задачи исследования.

Во **второй главе** указаны используемые материалы, растворы и методы исследования: электрохимические (ЦВА, хронопотенциометрия, импедансометрия, измерение фототока и фотопотенциала), рентгеноструктурные измерения, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия. Совокупность используемых автором методов, высокий уровень постановки и выполнения эксперимента убеждает в надежности полученных данных.

В **третьей главе** представлены основные результаты, полученные по теории графов в моделировании структурно-вакансионной дефектности сплавов. При моделировании установлено, что сплавы теряют стабильность при концентрации вакансий 20-30% в зависимости от типа кристаллической решетки. Сплавы цинк-серебро, характеризующиеся гранцентрированной кристаллической решеткой и содержащие 30

ат.% отрицательного компонента, сохраняют стабильность поверхностного слоя при не полном обеднении цинком.

В четвертой главе рассматривается анодное образование оксидов сплавах системы цинк-серебро. Подробно изучено и проанализировано влияние химического состава сплавов цинк-серебро, потенциала предварительного селективного растворения на формирование анодной пленки. Показано, что потенциал пика формирования оксида Ag (I) на сплавах без предварительного селективного растворения цинка уменьшается с ростом его содержания. На системах с предварительным избирательным растворением с ростом потенциала селективного растворения потенциал пика Ag (I) увеличивается. Установлено, что анодный процесс формирования оксидного слоя протекает при диффузионных ограничениях в твердой фазе. Высказано предположение об облегчении массопереноса, обусловленного пористостью оксидов, сформированных на сплавах с большим содержанием цинка. Определен размер сформированных оксидных частиц, а также микрошероховатость поверхности сплавов после селективного растворения и дальнейшего оксидообразования.

Пятая глава посвящена фотоэлектрохимии оксидов серебра, образованных на сплавах цинк-серебро с отличающимся уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя. Рассчитаны основные параметры (максимальный фототок, коэффициент поглощения света, протяженность области пространственного заряда и концентрация донорных дефектов в структуре оксида Ag (I)) и показана идентичность их изменения для систем Zn-Ag без и с предварительной модификацией поверхностного слоя сплава. Высказано предположение о возможности химического растворения оксида Ag (I) в щелочных средах и повышении стойкости к нему с ростом концентрации цинка в сплавах. На основании всех полученных экспериментальных данных сформулирован вывод о преобладании прямого маршрута окисления сплавов при формировании оксида Ag (I).

Научная и практическая значимость полученных результатов заключается в следующем:

- установлена граница стабильности дефектной кристаллической решетки сплава цинк-серебро;

- получены новые данные о свойствах оксида серебра, сформированного на сплавах с разным содержанием цинка в объеме и вакансий в поверхностном слое;

- установлены кинетические закономерности образования оксидов на сплавах цинк-серебро с варьируемой концентрацией цинка и вакансий, а также изучены свойства анодно сформированных оксидов;

- показана возможность разработки методов получения функциональных материалов с заданными свойствами для использования в фотокатализе и полупроводниковых технологиях.

Соответствие диссертационной работы и автореферата критериям положения о присуждении ученых степеней

Диссертация Муртазина Максима Мансуровича «Анодное образование и фотоэлектрохимические характеристики оксидов серебра на гомогенных сплавах системы Zn-Ag» соответствует паспорту научной специальности 1.4.6 – «Электрохимия».

Научные выводы диссертационной работы, как и выносимые на защиту положения, достаточно обоснованы. Работа изложена строгим научным языком, достаточно хорошо оформлена, сбалансирована в своих основных частях. Выводы сформулированы четко и корректно. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Основные научные результаты опубликованы в 10 печатных работах диссертанта, в т.ч. в 3 статьях в рецензируемых и реферируемых журналах перечня ВАК и в 14 тезисах докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Результаты исследования могут быть использованы сотрудниками лабораторий научно-исследовательских институтов и работниками вузов, занимающимися электрохимией сплавов, фотокатализом и анодированием. Они могут быть широко использованы для обучения студентов - будущих специалистов в области электрохимии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет», федеральном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет», федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Удмуртский государственный университет», федеральном государственном

автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», готовящих специалистов по технологии электрохимических процессов, в частности, при изучении ими общих и специальных курсов, выполнении курсовых проектов и выпускных квалификационных работ.

Вопросы и замечания по диссертации

1. Отсутствует обоснование выбора кислой среды ($0,01\text{M HNO}_3 + 0,09\text{ M KNO}_3$, pH 2,16) для предварительного селективного растворения цинка с целью модификации поверхности сплава. Не ясно, как учитывалась в данной подготовке поверхности возможность химического растворения серебра.
2. Не ясно отнесение снижения вероятности связности с ростом количества удаленных вершин к S-образному характеру (рис.2, автореферат).
3. Не все полученные данные объяснены в полной мере. В частности, автором указывается, что коэффициент твердофазной диффузии отрицательного компонента и концентрация вакансий снижаются по мере роста содержания цинка в сплаве. У большинства гомогенных сплавов наблюдается противоположная зависимость указанных характеристик от состава сплава. В чем отличие и/или особенность исследуемой системы? Приведенное автором объяснение данной зависимости разницей межатомного расстояния в сопоставлении со сплавами цинк-медь при сравнении атомных радиусов меди и серебра не представляется обоснованным.
4. Автор констатирует, что лимитирующий массоперенос локализован в твердой фазе растущего оксида. Однако, замедленным может быть перенос как катионов серебра, так и ионов кислорода. Замедлен перенос каких частиц?
5. В работе получены интересные данные о росте стойкости анодно сформированных оксидов Ag (I) к химическому растворению при переходе от серебра к сплавам и повышению содержания в них цинка. С чем это связано, какова роль цинка в данном явлении?
6. В автореферате и работе встречаются стилистические и грамматические ошибки, а также технические ошибки при оформлении графиков и таблиц, например: на рис.4 б (автореферат) явно не хватает хроноамперограммы, полученной на сплаве без

предварительного СР; в табл.3 (автореферат) нет эффективной толщины диффузионной зоны и т.д.

Замечания не снижают положительную оценку диссертационной работы. Диссертант выполнил большую законченную научно-исследовательскую работу. Цель работы достигнута, а поставленные задачи решены.

Общее заключение по диссертационной работе

Диссертация Муртазина Максима Мансуровича на тему «Анодное образование и фотоэлектрохимические характеристики оксидов серебра на гомогенных сплавах системы Zn-Ag» является законченной научно-квалификационной работой, в ней содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для электрохимии анодного оксидообразования на гомогенных сплавах.

Представленная диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 –14 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор, Муртазин Максим Мансурович заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 «Электрохимия».

Отзыв подготовлен доктором химических наук (02.00.05 – электрохимия), доцентом, заведующим кафедрой электрохимии химического факультета Южного федерального университета Бережной Александрой Григорьевной (344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, тел. +7(863)218-40-00 доб. 11486, электронная почта ber@sfedu.ru).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры электрохимии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», протокол № 5 от 27 апреля 2022 года.

Заведующий кафедрой электрохимии химического факультета Южного федерального университета, д.х.н., доцент

Александра Григорьевна Бережная

