

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Козадерова Олега Александровича «Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Общая характеристика работы

В диссертационной работе О.А. Козадеровым всесторонне исследованы закономерности селективного растворения (СР) гомогенных металлических сплавов:

-проанализировано современное состояние проблемы;

-проведено математическое моделирование процесса СР бинарных сплавов в области докритических потенциалов в гальвано-, потенциостатическом и потенциодинамическом режимах с учетом влияния основных эффектов СР (равновесная твердофазная адсорбция компонентов до начала растворения; исходная шероховатость электродной поверхности; смещение границы раздела фаз в результате эффекта Киркендалла и массообмена между сплавом и раствором электролита; неравновесность вакансионной подсистемы в диффузионной зоне сплава со стоками ограниченной мощности) на твердофазную диффузионную кинетику процесса;

-получены и проанализированы на основе выведенных автором уравнений экспериментальные результаты по твердофазному массопереносу в сплавах серебро-золото, цинк-серебро, медь-золото;

-теоретически и экспериментально изучено СР сплавов серебро-золото, медь-золото, серебро-палладий при критическом и закритических анодных потенциалах, детально исследована гетерогенная нуклеация при анодном селективном растворении этих сплавов.

По объему и структуре диссертационная работа соответствует требованиям ВАК.

Актуальность работы и соответствие планам НИР

В настоящее время весьма актуальной задачей является разработка теоретических основ технологий синтеза высокоразвитых микро- и нанопористых материалов для электрокатализа, электрохимической энергоконверсии и аккумулирования энергии, сенсорных устройств. Развитие общего подхода к описанию электрохимического селективного растворения металлических сплавов, осложненного процессом фазового превращения компонентов, актуально для современного материаловедения и физико-химической механики. Представленная работа, расширяя круг учтенных в модели эффектов, вносит вклад в развитие комплексного подхода к решению проблемы массопереноса и неравновесных фазовых превращений в поверхностном слое сплавов, сопровождающихся изменениями в их морфологии, поэтому ее актуальность не вызывает сомнений.

Работа О.А. Козадерова была выполнена в соответствии с планами НИР Воронежского государственного университета и проектов Минобрнауки России, РФФИ, Конкурсного центра фундаментального естествознания и др.

Обоснованность выбора объектов и методов исследования

Для решения поставленных задач в качестве объектов исследования были выбраны двухкомпонентные сплавы Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd и Zn-Ag, т.к. они являются гомогенными и для этих систем наблюдается существенное различие стандартных электродных потенциалов компонентов, обеспечивающее возможность реализации истинно

селективного растворения электроотрицательного металла при анодной поляризации. Составы электролитов были подобраны таким образом, чтобы истинно селективное растворение серебра, меди и цинка из исследуемых сплавов не осложнялось побочными процессами.

Для исследования кинетики СР автор использовал основные электрохимические методы (хроноамперо-, хронопотенцио-, вольтамперометрия). Шероховатость определяли электрохимическими (импедансометрия, комбинированный адсорбционно-диффузионный метод, циклическая вольтамперометрия, катодная хроноамперометрия) и микроскопическими (растровая электронная и атомно-силовая микроскопия) методами. Выбранный автором набор экспериментальных методик соответствуют поставленным задачам и современному состоянию экспериментальных возможностей. При математическом моделировании диффузионного массопереноса оправданно использованы аналитические и численные методы.

Достоверность результатов

Совокупность современных физических, электрохимических, микроскопических методов позволила получить надежные, воспроизводимые экспериментальные результаты. Достоверность полученных данных подтверждена статистической обработкой результатов исследований.

Точность численного моделирования обеспечивалась корректным математическим описанием физико-химических процессов, протекающих в твердой, жидкой фазах и на межфазной границе, выбором оптимальных параметров расчета, использованием современного программного обеспечения. Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных кривых выполнено корректно.

В целом, достоверность основных результатов и выводов обеспечивается обоснованным и эффективным применением математического аппарата, экспериментальных методик, корректной интерпретацией всей совокупности полученных и литературных данных.

Научная новизна

Научная новизна работы О.А. Козадрова заключается в том, что:

– Получены выражения для хроноамперо-, хронопотенцио- и вольтамперограмм при СР бинарных сплавов, показано, что действие учтенных в модели эффектов является независимым и приводит к возникновению дополнительного сомножителя в базовых уравнениях соответствующих методов.

– Показано, что парциальный ток анодного растворения электроотрицательного компонента, контролируемого диффузионным массопереносом в сплаве, однотипно связан с характеристичным кинетическим параметром нестационарного электрохимического метода.

– Установлено, что форма хронограмм диффузионно-контролируемого гетерогенного процесса на шероховатой поверхности сплава определяется значениями коэффициента диффузии (взаимной диффузии), фактора шероховатости и расстояния между неровностями.

– Найдено, что формирование нано- или микрошероховатого поверхностного слоя при докритическом селективном растворении сплавов систем Cu-Au, Ag-Au, Zn-Ag контролируется нестационарной диффузией в сплаве по вакансионному механизму.

– Показано, что в окрестности критического потенциала кинетика СР систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd осложнена диффузионным массопереносом компонентов в твердой фазе сплава.

– Предложен метод исследования кинетики фазовых превращений электроположительного компонента при закритических потенциалах. Найдено, что при необратимом фазовом превращении электроположительного компонента (Au или Pd) в собственную фазу в ходе СР сплавов Cu-Au, Ag-Au и Ag-Pd в условиях морфологического развития поверхностного слоя процесс контролируется поверхностной диффузией.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций

Значимость для фундаментальной науки диссертационной работы О.А. Козадерова состоит в установлении общих закономерностей селективного растворения гомогенных металлических сплавов, предлагаемые подходы к макрокинетическому описанию исследуемых процессов способствуют более глубокому пониманию физико-химической проблемы избирательных взаимодействий на межфазной границе многокомпонентной металлической фазы с внешней средой.

В практическом плане весьма полезными являются разработанные автором методики определения фактора шероховатости и количественной обработки экспериментальных хронограмм селективно растворяющегося гомогенного сплава с учетом микрошероховатости поверхности, твердофазной адсорбции компонентов, смещения межфазной границы сплав/раствор и релаксации вакансионной дефектности. Полученный комплекс характеристик неравновесного поверхностного слоя сплавов Cu-Au, Ag-Au, Ag-Pd и Zn-Ag может быть использован при разработке новых эффективных способов защиты сплавов от селективной коррозии, оптимизации режимов направленного синтеза перспективных нано- и микропористых материалов с заданными свойствами на основе модифицированных сплавов для применения в электрокатализе, сенсорных устройствах и энергоконверсионных установках.

Замечания по содержанию и оформлению работы

1. Имеются отдельные опечатки и неудачные выражения, например: с. 63-64 "...в пленке электролите монослойной толщины, контактирующим в растворяющемся А,В-сплавом.", с. 79 "...высокоразвитых электродных материалов...", с. 102 "...включая аналитические метод...", с. 169 "...смена кинетического контроля от диффузии в растворе к массопереносу в сплаве может быть вызван...", с. 222 "...потенциал Cu,Au-сплава относительно медленно облагораживается во времени...", с. 260 "вероятная зависимость ряда иных параметров ... от объемного состава сплава считается вялой"

2. Как видно из табл. 3.3, 3.5 и 3.7 значения параметров M' , M'' , M''' , полученные на базе аналитического и численного решения достаточно сильно отличаются. Какова точность расчета этих параметров в том и другом случае?

3. Уравнение $I_{A,max}^{II} = \frac{0.611(z_A F)^{3/2} N_A^v (D_A^{II})^{1/2} v^{1/2} S_g}{V_m^{all} (RT)^{1/2}} \Phi_I \Phi_{II}(t, v)$ (3.165) корректнее было

бы назвать модификацией уравнения Берзинса-Делахея, а не Рендлса-Шевчика.

4. При экспериментальном исследовании процессов СР сплава Ag₃₅Au (с. 194-197) сделан вывод о том, что лимитирующей стадией процесса является жидкофазная диффузия. Возможно при использованных в эксперименте параметрах (скорости развертки и т.п.) можно зафиксировать лишь пики, связанные с диффузией в жидкой фазе?

5. Шероховатость электродной поверхности задавалась различными модельными представлениями, можно ли сделать вывод о наиболее адекватной модели шероховатости в рассматриваемых системах?

6. Для подтверждения выводов о механизмах нуклеации/роста (раздел 6.2.1) желательно было бы привести микрофотографии электродной поверхности при гетерогенной нуклеации, особенно в момент, соответствующий максимуму транзиента.

Заключение

Сделанные замечания не снижают общую высокую оценку диссертационной работы О.А. Козадерова. Работа обладает внутренним единством, поставленные задачи решены полностью. Представленная работа соответствует пункту 9 раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, т.к. всю совокупность разработанных автором теоретических положений можно квалифицировать как научное достижение, связанное с развитием представлений о массопереносе и фазовых превращениях в поверхностных слоях при селективном растворении металлических сплавов.

Материалы диссертации достаточно полно представлены в 1 монографии, 1 разделе в коллективной монографии, 23 статьях в рецензируемых журналах и апробированы на российских и международных научных конференциях. Содержание автореферата отражает основные идеи и выводы диссертации.

Таким образом, диссертационная работа О.А. Козадерова отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 02.00.04 – Физическая химия. Козадеров Олег Александрович, безусловно, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук.

Официальный оппонент
доктор химических наук
старший научный сотрудник
главный научный сотрудник
лаборатории электродных процессов
ИВТЭ УрО РАН

Исаев Владимир
Александрович

25.11.16

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии Уральского
отделения Российской академии наук
620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20
Тел. 362-30-61
E-mail: v.isaev@ihte.uran.ru



Подпись В.А. Исаева заверяю
Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН
кандидат химических наук

Кодинцева А.О.