

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Елисеева Дмитрия Сергеевича на тему «Анодный синтез и фотоэлектрохимические параметры оксидных пленок на меди и α -латуни», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Актуальность темы исследования. Изучение анодного поведения металлов является одним из ключевых направлений современной электрохимии. Результаты подобных исследований находят широкое технологическое применение в отраслях промышленности, связанных с получением и обработкой металлов, а также энергетике при создании химических источников тока. Важную роль играет изучение особенностей формирования на поверхности металлов и сплавов оксидных пленок, которые определяют дальнейшее их электрохимическое и коррозионное поведение. Данный процесс является сложной и наукоемкой задачей, включающей в себя целый спектр фундаментальных знаний. Хотя активные исследования в области электрохимии сплавов и проводятся уже несколько десятилетий, но из-за многообразия происходящих явлений, их сложности, а также специфичности каждой системы в настоящее время нет законченной теории, позволяющей надежно прогнозировать коррозионное или электрохимическое поведение сплавов в реальных условиях эксплуатации.

В связи с этим, диссертационная работа Елисеева Д.С. на тему «Анодный синтез и фотоэлектрохимические параметры оксидных пленок на меди и α -латуни» является своевременной и актуальной.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложений. Она изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 56 рисунков и 20 таблиц. Список цитированных литературных источников включает 150 наименований отечественных и зарубежных авторов.

Во введении диссертант детально излагает актуальность, цели и задачи исследования, рассматривает новизну и практическую значимость работы, формулирует положения, выносимые на защиту.

Глава 1, представляющая литературный обзор по тематике работы, рассматривает и обобщает литературные данные по физико-химическим характеристикам цинка, меди и латуни, а также оксидов и гидроксидов изучаемых металлов; термодинамике и кинетике анодного образования их оксидов. Уделено внимание вопросам селективного растворения гомогенных сплавов, основам метода вращающегося дискового электрода с кольцом и вопросам фотоэлектрохимии металл-оксидных структур.

Литературный обзор написан грамотно. Детальный и критический литературный обзор позволил автору диссертации сформулировать цели и задачи исследования и выбрать основные методики эксперимента.

Во второй главе приведены объекты и методы, которые позволили автору как получить интересные результаты, так и объективно их проанализировать и решить поставленные задачи. Автор использовал хорошо информативные электрохимические методы, привлекал методы исследования поверхности, а также оригинальные установки по измерению фототока и фотопотенциала. Статистическая обработка экспериментальных данных проведена по методике малых выборок с доверительной вероятностью 95 %.

Третья глава посвящена получению диагностических критериев хроноамперметрии ВДЭСК для определения парциальных токов процессов на медном электроде в щелочной среде. Проведен анализ процессов как электрохимических, так и химических, протекающих в щелочной среде на меди. При этом скорость химических процессов выражается через плотность тока, а хроноамперметрия ВДЭСК разбивается на два этапа, на первом из них медный электрод поляризуется при разных потенциалах, на втором поляризация не используется, электрод корродирует. На обоих этапах при определенном значении потенциала фиксируется изменение тока на кольце. По характеру этого изменения с применением разработанных критериев

определяется процесс, преимущественно протекающий на электроде, и его количественные характеристики, в том числе и для химических реакций.

В четвертой главе разработанные критерии используются для определения парциальных токов при анодном растворении меди и сплава Cu15Zn в щелочной среде. В ней проведены расчеты константы скорости химического растворения меди и закиси меди, а по их значениям сделан вывод о преобладании процесса химического роста оксидной фазы.

В главе 5 подробно рассмотрено анодное образование оксидов на меди и сплавах как подвергнутых предварительному селективному растворению в кислых средах, так и без указанной предобработки. Существенное внимание уделено фотоэлектрическим свойствам оксидов, полученных на металле и сплавах. Проведена оценка влияния уровня структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя сплавов на потенциалы формирования оксидов, оценена шероховатость и показано, что разные величины токов анодных пиков не связаны с развитием поверхности сплавов. Фотоэлектрохимическими измерениями подтверждена р-типа проводимость оксидов меди.

Основные результаты работы. К наиболее важным научным результатам работы следует отнести:

- разработку теоретической модели метода ВДЭСК для определения парциальных скоростей при анодном фазообразовании с учетом химического образования и растворения оксида;

- обнаруженную взаимосвязь параметров анодно полученных оксидных пленок со структурно-вакансионной разупорядоченностью поверхностного слоя избирательно растворяющегося сплава;

- оценку выхода по току процессов анодного синтеза оксидов меди в щелочной среде на сплавах CuZn с разной подготовкой поверхности;

- установленную повышенную по сравнению с чистым металлом химическую скорость образования и растворения оксида на сплавах.

Практическая значимость работы состоит в расширении знаний о взаимосвязи между уровнем структурно-вакансионной разупорядоченности биметаллической системы и свойствами формируемых оксидных пленок.

В целом, все поставленные автором диссертации задачи решены, а планируемая цель достигнута.

Вместе с тем, необходимо отметить следующие **недостатки работы и возникающие вопросы:**

1. Многие процессы, описанные в работе, объясняются наличием в исследуемом деаэрированном электролите растворенного кислорода. При этом, в работе отсутствуют сведения об оценке концентрации остаточного кислорода, о ее соотношении со скоростью химического доокисления меди и не рассматриваются способы уменьшения этих следов.
2. Не совсем ясно утверждение автора о росте концентрации ионов меди в растворе в случае, когда после отключения дискового электрода коррозионный рост оксида преобладает над растворением (стр.76, диссертация). За счет чего увеличивается концентрация ионов меди в растворе?
3. При сопоставлении рис. 4.1 и 4.4 (сумма а и б) и при некотором сходстве формы кривых прослеживается достаточно существенное отличие в значениях анодных токов медного электрода. Чем обусловлено это отличие?
4. Автор отмечает снижение парциальных токов электрохимических процессов на сплаве по сравнению с чистой медью (стр.105). Учтен ли при этом состав сплава и рассмотрена ли возможность проявления эффекта сплавообразования?
5. Имеются недочеты в оформлении работы, затрудняющие чтение и анализ полученных данных. Например (стр. 97, последний абзац) утверждение автора о сопоставимости констант скорости химического

окисления (рис. 4.5г) и растворения оксида (табл. 4.3), опечатки в таблицах 4.6 и 4.7.

Вместе с тем, следует отметить, что указанные замечания по сути работы не снижают ценности и значимости диссертации и носят дискуссионный характер.

Научная новизна и обоснованность выводов. Оценивая рассматриваемую диссертацию, следует подчеркнуть, что в ней поставлен и решен комплекс задач. Научная новизна и практическая ценность работы несомненны. Практически все результаты, представленные в работе, являются новыми, а сформулированные выводы обоснованными. Они подтверждаются впервые полученными автором экспериментальными данными и их обсуждением, постановкой и развитием принципиально новых подходов.

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы сотрудниками лабораторий научно-исследовательских институтов (Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Всероссийского института коррозии) и работниками вузов, занимающимися электрохимией металлов и сплавов. Они могут быть широко использованы для обучения студентов, специализирующихся по электрохимии в Тамбовском, Южном федеральном, Удмуртском классических университетах, в государственных технических университетах (Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; Пермском государственном национальном исследовательском университете).

Работа изложена грамотно с привлечением принятой терминологии соответствующей области знаний. Автореферат соответствует тексту диссертационной работы. Основное содержание диссертации опубликовано в 17 печатных научных работах, 5 из них – в изданиях перечня ВАК. Полученные результаты докладывались на многочисленных конференциях и известны специалистам.

Заключение. В связи с изложенным, следует считать, что диссертация Дмитрия Сергеевича Елисеева на тему «Анодный синтез и фотоэлектрохимические параметры оксидных пленок на меди и α -латуни» по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям п.п. 9 и 10 «Положения о присуждения ученых степеней» №842 от 24 сентября 2013 г. и последующим нормативным документам ВАК как научно-квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области электрохимии сплавов. Содержание работы соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия.

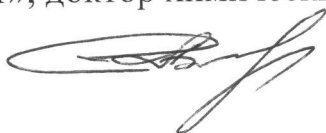
Автор работы, Дмитрий Сергеевич Елисеев заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

24.05.2017

Официальный оппонент:

Зав. кафедры электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия),

доцент



Александра Григорьевна Бережная

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7.

Химический факультет ЮФУ

Тел. +79185573024

e-mail: ber@sfedu.ru



подпись Бережной А.Г.

секретарь Совета
Южного федерального университета
Мирошниченко О.С.