

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Институт физической химии и электрохимии
им. А. Н. Фрумкина
Российской академии наук» (ИФХЭ РАН),
доктор химических наук, профессор
Буряк Алексей Константинович



2017 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Елисеева Дмитрия Сергеевича «Анодный синтез и фотоэлектрохимические параметры оксидных пленок на меди и α -латунях», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Актуальность темы исследования.

Диссертационная работа Елисеева Дмитрия Сергеевича посвящена выявлению взаимовлияния процессов селективного растворения сплавов и анодного оксидообразования. Актуальность научной проблемы обусловлена крайней чувствительностью электродных процессов к состоянию границы раздела металл/раствор электролита, в частности, к появлению на поверхности металла даже тонкой пленки оксида.

Для установления роли оксида в кинетике электродных процессов необходимо знать его свойства, которые определяются не только условиями формирования, но и в значительной степени состоянием поверхности подложки. Принципиально, что структурно-вакансионная дефектность поверхности моделируется при помощи контролируемого по потенциалу и заряду предварительного селективного растворения сплавов. Наличие установленного влияния структурно-вакансионной дефектности поверхности на фотоэлектрохимические параметры анодно формируемых оксидов открывает возможность синтеза оксидных фаз с заданными свойствами. В этой связи следует отметить достаточно широкий спектр областей применения оксидов меди и гетероструктур на их основе, включающий оптоэлектронику, производство твердооксидных топливных

элементов, фотовольтаических преобразователей солнечной энергии, электрохимических суперконденсаторов на двойном слое, катализ и электрокатализ.

Параллельно в работе решается фундаментальная научная проблема, связанная с определением маршрута анодного оксидообразования – прямое электрохимическое окисление или переосаждение из приэлектродного слоя. Термодинамически эти маршруты неразличимы, однако наличие зависимости кинетических особенностей анодного фазообразования и, особенно, структурно-чувствительных параметров синтезированных фаз от микроструктурного состояния металлической подложки косвенно указывает на преобладание канала прямого электрохимического окисления.

Цель работы состоит в определении роли структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя α -латуни в кинетике анодного формирования наноразмерных оксидов меди и их фотоэлектрохимических свойствах.

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа Д.С. Елисеева, выполненная в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка, 20 таблиц, список литературы из 150 наименований, включающий российские и зарубежные публикации. Диссертационная работа представляет логически построенное и завершенное научное исследование кинетических закономерностей анодного образования и фотоэлектрохимических параметров оксидов меди на сплавах Cu-Zn с вакансионно-дефектным поверхностным слоем. По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Основные научные результаты.

1. Разработана теоретическая модель хроноамперометрии ВДЭСК, учитывающая, что при анодном окислении меди в деаэрированной водной щелочной среде, помимо анодного оксидообразования и активного растворения меди, возможно химическое образование и растворение оксида. Рассчитаны парци-

альные потоки процессов, протекающих при анодном окислении меди и сплава Cu15Zn в щелочной среде.

2. Обнаружено, что потенциалы образования оксидов Cu(I) и Cu(II) в щелочной среде, а также потенциалы плоских зон этих оксидов практически не зависят от наличия предварительного этапа селективного растворения сплавов Cu-Zn в кислой среде и уровня структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя сплава. Кинетика анодного оксидообразования на α -латунях остается твердофазно-диффузионной независимо от концентрации цинка в объеме и на поверхности сплава.

3. Оксид Cu(I), сформированный в щелочной среде на α -латунях, характеризуется островковой структурой. С увеличением объемной концентрации цинка в сплаве размеры отдельных кристаллитов уменьшаются. При переходе от сплавов с $N_{Zn} \leq 20$ ат.% к сплаву с $N_{Zn} = 30$ ат.% выход по току процесса анодного образования оксида Cu(I) снижается от 100 до 70%. Образование оксида Cu(II) характеризуется более низкими, в сравнении с оксидом Cu(I), значениями выхода по току как на меди, так и на α -латунях. Повышение уровня структурно-вакансионной разупорядоченности их поверхностного слоя приводит, как правило, к снижению токовой эффективности оксидообразования.

4. Коэффициент взаимодиффузии компонентов сплава, концентрация сверхравновесных вакансий в его поверхностном слое, обогащенном медью, а значит и его уровень структурно-вакансионной разупорядоченности увеличиваются с ростом потенциала селективного растворения.

5. Фотоэлектрохимические исследования подтверждают наличие р-типа проводимости в пленках оксидов Cu(I) и Cu(II), анодно выращенных на α -латунях. Концентрация акцепторных дефектов в оксидах Cu(I) и Cu(II) в целом несколько увеличивается с ростом структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностной зоны сплавов.

6. Экспериментально установленное влияние объемной концентрации цинка в α -латунях и уровня структурно-вакансионной разупорядоченности их поверхностного слоя на кинетические особенности роста, морфологию и некоторые фотоэлектрохимические характеристики оксида Cu(I) позволяет предположить, что анодное образование данного оксида является результатом

первичной электрохимической реакции, но не осаждения из пересыщенного по Cu^+ приэлектродного слоя раствора.

Научная новизна работы состоит в том, что предложенный метод хроноамперометрии ВДЭсК позволяет рассчитать парциальные скорости не только анодных процессов оксидообразования и активного растворения меди, но и химических процессов роста оксида, а также его растворения в щелочной среде. Показано, что при переходе от меди к сплаву Cu15Zn скорость анодных процессов уменьшается, а химических – увеличивается.

Рассчитаны значения выхода по току образования оксидов Cu(I) и Cu(II) на сплавах Cu-Zn и эффективной константы диффузии в этих оксидах. Установлено влияние концентрации вакансий в поверхностном слое α -латуни на некоторые параметры анодно синтезируемых оксидов меди.

Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключений, сформулированных в диссертации.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации Д.С. Елисеева результатов определяется системностью исследований, всесторонним анализом и воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современных методов исследования (рентгеновская электронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский фазовый анализ, спектроскопия фототока и фотопотенциала, импедансометрия), применением корректных приемов статистической обработки. Научные положения диссертации имеют экспериментальное подтверждение, что делает достоверными все выводы и заключения диссертанта. Выводы и заключения соответствуют содержанию работы, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат данным литературы.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные данные по кинетике роста и фотоэлектрохимическим параметрам пленок оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди и ее сплавах с цинком могут быть положены в основу разработки технологии для создания новых функциональных материалов с заданными свойствами.

Значимость полученным автором диссертации результатов для развития электрохимии заключается в расширении имеющихся представлений о закономерностях селективного растворения сплавов в активном состоянии на об-

ласть потенциалов формирования труднорастворимых соединений, а также в подтверждении прямого маршрута электрохимического окисления меди до оксида Cu(I).

Рекомендации по использованию результатов и выводов, представленных в диссертации.

Разработанная методика определения парциальных токов анодной реакции в области потенциалов оксидообразования может быть использована для изучения различных металл-оксидных структур, в которых возможно протекание параллельных химических процессов. Сведения о зависимости кинетических закономерностей роста тонких оксидных пленок, а также их основных полупроводниковых параметров от степени структурной разупорядоченности сплавной подложки могут быть включены в программы спецкурсов в Воронежском государственном университете, Тамбовском государственном техническом университете, Саратовском государственном техническом университете им Ю. А. Гагарина, Пермском государственном университете, Тульском государственном университете, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Южном федеральном университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, Институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы:

1. В экспериментах с вращающимся дисковым электродом не указаны возможные причины увеличения фоновых токов на кольцевом электроде при переходе от медного диска к латунному.

2. Не приведены экспериментальные результаты, прямо указывающие на отсутствие оксида цинка в оксидной пленке. Данные сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии крайне ограничены и не систематичны, что не позволило более подробно и обоснованно обсуждать изменения природы и морфологии оксидных пленок, анодно формируемых на различных подложках.

3. В экспериментах с измерением фототока и фотопотенциала не проведены спектроскопические исследования, которые позволили бы получить све-

дения о зонной структуре анодно формируемых оксидов. Результаты изменения фотопотенциала в оксидах на меди и ее сплавах с цинком обсуждаются лишь на качественном уровне.

Указанные выше замечания носят рекомендательный характер, не затрагивают основной смысл научных положений и выводов, и не снижают положительную оценку диссертации.

Заключение о соответствии диссертации требованиям положения о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертационное исследование Елисеева Дмитрия Сергеевича представляет завершённую актуальную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне. В работе содержится решение задач, имеющих существенное теоретическое и практическое значение для развития электрохимии.

Полученные результаты обладают несомненной новизной и стимулируют дальнейшее развитие исследований в области электрохимии межфазных границ и влияния наноразмерных оксидов на электродные процессы. Представленные в работе результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы.

Диссертация и автореферат соответствуют паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия. В части объектов исследования – пункту «границы раздела между указанными ионными системами и металлами...», в части областей исследования – пункту 2 «Динамика процессов на межфазных границах» и пункту 11 «Теоретические основы электрохимических, электроаналитических и комбинированных методов».

Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, из них 5 в перечне ВАК.

Представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. По объёму исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Дмитрия Сергеевича Елисеева соответствует требованиям п. 9,10 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 (в редакции Постановления правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор заслу-

живает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Диссертация и отзыв рассмотрены на заседании Секции «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 4 от 25 апреля 2017).

Председатель Секции Ученого Совета ИФХЭ РАН

Д.х.н., профессор



Ю.И. Кузнецов

Ученый секретарь Секции Ученого Совета ИФХЭ РАН

К.х.н



Л.Б. Максаева

Отзыв составил

Доктор химических наук (05.17.03 – Технология электрохимических и защита от коррозии), заведующий лабораторией окисления и пассивации металлов и сплавов ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук» (ИФХЭ РАН)



Андреев Николай Николаевич

119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4

Тел.: +7(495) 334 85 90

E-mail: nandreev@ipc.rssi.ru

Сайт организации: <http://www.phyche.ac.ru/>

Подписи Ю.И. Кузнецова, Л.Б. Максаевой и Н.Н. Андреева заверяю

Ученый секретарь ИФХЭ РАН,



И.Г. Варшавская