

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева»,
доктор химических наук



А.А. Щербина

«23» 11  2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» на диссертацию Фам Тьен Чонг «Особенности растворения комбинированных анодов при получении сложных оксидных систем титана, алюминия и железа», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность темы исследования

Сложные оксидные системы алюминия и титана, железа и титана являются основой технической керамики, фотокатализаторов, их носителей, сорбентов. Для синтеза прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем металлов возможно использовать электрохимические методы с применением комбинированных анодов, заключающиеся в получении электрогенерированных реагентов, в частности, ионов гидроксила, металлов, радикалов.

Исследование законов распределения тока и потенциала на поверхности комбинированного электрода при одновременном окислении разнородных металлов, когда каждый из металлов подключается к аноду либо по-отдельности либо совместно, имеет теоретическое и практическое значение, а также дает возможность описать электрохимические процессы при совместной анодной поляризации металлов. Кроме того, выявленные закономерности формирования новых фаз и их трансформации при повышенных температурах позволяют выявить условия получения прекурсоров и непосредственно сложных оксидов и оксидных систем металлов с заданным составом.

В этой связи, изучение электрохимических свойств комбинированных анодов из алюминия и титана, железа и титана в растворах галогенидов щелочных металлов (натрия, калия и лития), а также анализ продуктов их растворения, представляет собой актуальную задачу. Это позволит разработать теоретические аспекты и практические приложения электрохимических процессов, а также способы получения предшественников сложных оксидов или оксидных систем, которые используются при изготовлении целевых продуктов.

В этой связи диссертационное исследование Фам Тьен Чонг представляет научный и практический интерес, актуальность работы не вызывает сомнений.

Основные научные результаты и оценка их новизны

Новизна научного исследования заключается в том, что:

1. Установлены эффективные соотношения площадей составляющих комбинированных Al-Ti, Ti-Fe электродов при анодной поляризации в случаях однополярного и независимого их подключения и электрохимические характеристики, позволяющие регулировать скорость растворения металлов. Превышение площади поверхности алюминиевой составляющей комбинированного анода по сравнению с титановой составляющей в пять и более раз позволяет путем изменения тока регулировать количественный состав осадков в сторону приближения к равным соотношениям оксидов титана и алюминия.

2. Показано, что в случае однополярного подключения комбинированного электрода при низких значениях анодной поляризации титана и алюминия, титана и железа, практически весь анодный ток протекает через поверхность титановой части анода; при увеличении поляризации, доля анодного тока на титановой составляющей снижается и фиксируется на определенном уровне, который в несколько раз выше доли тока, протекающего через другую (Al, Fe) часть анода.

3. Предложены способы получения прекурсоров сложных оксидов или оксидных систем Ti и Al, Ti и Fe, основанные на электрогенерировании реагентов в бездиафрагменном электролизере с использованием комбинированных Al-Ti, Ti-Fe анодов, характеризующихся регулируемым элементным, фазовым составом, морфологией, формой, размерами частиц, величиной удельной поверхности. При нагревании до 80°C системы бемит-анатаз, синтезированной с помощью электрогенерированных реагентов в

растворах 1,0 М LiCl, KCl, образуются стабильные формы оксидов титана: брукит, анатаз, рутил и титанат алюминия $Ti_2Al_6O_{13}$.

4. Показано, что в системе $Ti(IV) - Al(III) - H_2O - OH^-$, взятой в качестве модельной, имитирующей состав раствора в процессе электролиза с комбинированным анодом Al-Ti и исследованной с использованием потенциометрического титрования, возможно образование смесей полиядерных или полигетероядерных гидроксоаквакомплексов $Ti(IV)$ и $Al(III)$; так, при низких значениях $pH \leq 0,1$ в растворе образуется гетерополиядерное соединение $[TiAl(H_2O)_{11}]^{+7}$.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и заключения, сформулированных в диссертации.

Достоверность и обоснованность полученных результатов базируется на комплексном анализе современного состояния вопроса по теме диссертации с привлечением имеющихся достижений в данной области науки; комплексном использовании современных методов синтеза и исследования; критическом анализе полученных данных и воспроизводимости результатов.

Выводы, сделанные автором в заключении, представляются достоверными, имеющими существенную новизну, и могут быть использованы при создании электрохимических технологий прекурсоров сложных оксидных систем или сложных оксидов титана и алюминия, титана и железа, а также разработке керамических материалов и добавок.

По материалам кандидатской диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 4 научные статьи, входящие в перечень ВАК и 3 тезисов конференций.

Значимость результатов работы для науки и практики

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в установленных закономерностях анодного поведения контактирующих систем металлических Al-Ti, Ti-Fe электродов с различным подключением к поляризирующей цепи. Получены экспериментальные данные о поли- и гетероядерных комплексах титана и алюминия, титана и железа, а также по элементному и фазовому составу, структуре и свойствам частиц продуктов анодного растворения, которые могут быть использованы для получения сложных оксидов или оксидных систем, применяемых в производстве технической керамики.

Практическая значимость диссертации состоит в разработке методов управления процессами анодного растворения металлов, которые основаны на их раздельной поляризации или поляризации при контакте друг с другом, что позволяет создавать сложные оксиды и оксидные системы с заданным элементным и фазовым составом и с определенными характеристиками частиц. В данной работе соискатель предложил относительно простой способ получения дисперсных оксидных систем на основе титана и алюминия, титана и железа с использованием электрогенерированных реагентов в водных галогенидсодержащих растворах. При этом важным преимуществом используемого метода по сравнению с традиционными приемами получения сложных оксидных систем является большая управляемость процессом соосаждения прекурсоров оксидных систем.

Установлено, что анодное растворение комбинированного Al-Ti электрода в растворе 1,0 M NaCl приводит к образованию системы AlOOH-TiO_2 с размером частиц 50–100 нм. Повышение температуры $> 1200^\circ\text{C}$ приводит к формированию Al_2TiO_5 с его содержанием в конечном продукте $> 60\%$ масс.

Показано, что при электролизе растворов 1,0 M LiCl, KCl с независимо поляризуемыми составляющими Al-Ti анода в объеме электролита формируются частицы бемита, стабильных форм оксидов титана: брукита, анатаза, рутила и $\text{Ti}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$.

Установлено, что анодное растворение Fe-Ti комбинированного электрода в Cl^- и F^- - содержащих растворах при различных условиях электролиза с последующей термообработкой осадка, позволяет получать Fe_2TiO_5 со структурой псевдобрукита и содержанием в конечном продукте $\geq 60\%$ масс.

Синтезированные сложные оксиды служили в качестве добавки в керамические смеси, что обусловлено чрезвычайно высокой стойкостью титаната алюминия к тепловому удару и обеспечивает рост прочности керамических образцов при сжатии более, чем на 20%.

Изложенные результаты диссертационного исследования имеют значительную научную и практическую ценность.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертации

Диссертационная работа Фам Тьен Чонг состоит из введения, обзора литературы (глава I), описания методов синтеза и исследований (глава II), изложения основных результатов проведенных исследований (главы III и IV), заключения, списка цитируемой литературы (221 наименование). Общий

объем работы составляет 136 страниц машинописного текста, включая 19 таблиц и 78 рисунков. Во введении обоснована актуальность работы, сформированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, описаны использованные методы, изложены основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы.

В главе I представлен обзор литературных данных: представлены общие сведения об анодном и коррозионном поведении титана, алюминия и железа; приводится информация об оксидах этих металлов, в том числе и сложных; обсуждаются методы синтеза сложных систем в том числе, с применением электрохимических методов; представлены общие сведения о практическом применении сложных оксидных систем и сложных оксидов на основе титана, алюминия и железа.

На основании литературного обзора автором были сформулирована и обоснована цель диссертационной работы и определены наиболее оптимальные методы и подходы к решению поставленных задач.

Глава II диссертации содержит описание приемов синтеза прекурсоров сложных оксидных систем на основе титана, алюминия и железа при совместной и отдельной поляризации соответствующих комбинированных анодов, результатов исследования физико-химических свойств продуктов синтеза и их высокотемпературных применений.

В главах III и IV представлены результаты электрохимических и кинетических закономерностей анодного растворения титана, алюминия и железа в галогенидсодержащих (NaCl, KCl, LiCl) средах, особенности формирования прекурсоров оксидных систем, структурный и фазовый состав продуктов реакции и их высокотемпературных превращений.

В главе IV также представлены результаты исследования спекания образцов традиционной керамики с введением в керамическую смесь прекурсоров сложной оксидной системы Ti-Al, полученных в 1,0 M NaCl, 1,0 M LiCl, 1,0 M KCl. Зафиксирован рост предела прочности при сжатии керамических образцов более, чем на 20% по сравнению с контрольным образцом (без добавки).

Заключение диссертации содержит краткий перечень основных результатов и выводов.

Подтверждение соответствия публикаций и автореферата основным положениям диссертации

Оформление и содержание автореферата в полной мере соответствует кандидатской диссертации.

Основные положения диссертационной работы отражены в 7 научных работах, из них 3 тезиса докладов в сборниках материалов международных и всероссийских конференций, 4 научные статьи в российских научных журналах из перечня рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

В автореферате диссертации изложены все основные положения представленного научного исследования. Автором сформулированы основные составляющие диссертационной работы: актуальность, степень разработанности, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, научные положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов.

Представленные в автореферате основные результаты работы и выводы показывают, что поставленные цели и задачи автором выполнены.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Полученные в диссертационной работе Фам Тьен Чонг результаты представляют теоретический и практический интерес для специалистов, работающих в области электрохимических технологий, керамического, аддитивного производства.

Разработанные автором методики получения сложных оксидных систем на основе титана, алюминия и железа могут быть рекомендованы для их применения на предприятиях, практикующих синтез прекурсоров керамики из растворов. Кроме того, эти объекты могут быть предложены к использованию в качестве материалов каталитических систем и материалов аддитивных технологий.

Полученные результаты представляют также интерес при разработке учебных курсов по разделам прикладной электрохимии, современного материаловедения и химии твердого тела.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

Диссертационная работа Фам Тьен Чонг производит благоприятное впечатление, тем не менее имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Чем автор объясняет выбор методов определения размера частиц образцов, полученных в растворе NaCl, и растворах LiCl и KCl. Учитывались ли особенности реализации методов электронной микроскопии (прямого метода контроля) и лазерной дифракции (метода косвенного контроля) при определении размерных характеристик дисперсных образцов?
2. В таблицах 4.2.2 и 4.3.2 диссертации для образцов с маркировкой №1 сумма содержания кристаллических фаз превышает 100 мас. %.
3. Возникает вопрос о процессах протекающих на электродах. Есть ли разница в электрохимическом поведении металлов в составе комбинированного анода и при их отдельной поляризации?
4. Автором указано, что в таблице 4.3.5 диссертации представлен состав образцов в пересчете на оксиды. Однако не все химические соединения в таблице можно отнести к оксидам.
5. Какие процессы протекают в объеме электрохимического реактора? Оказывают ли они влияние на фазовый состав осадков, в т.ч. при последующей термической обработке?
6. Как, по мнению автора, длительная работа комбинированного электрода (т.е. его износ, в том числе и по границе контакта между металлами) отразится на возможности его поляризации в определенных диапазонах тока и потенциала и стабильности химического состава получаемых продуктов, которые заявляются как прекурсоры.
7. В работе заявляется о способах получения прекурсоров для двух оксидных систем и получении нового соединения, предполагается ли их патентование?
8. В работе имеются немногочисленные опечатки, на которые автору указано в личной беседе.

Высказанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы, не затрагивают оценки достоверности выводов и рекомендаций и не сказываются на общей положительной оценке работы.

Заключение

Диссертационная работа Фам Тьен Чонг «Особенности растворения комбинированных анодов при получении сложных оксидных систем титана, алюминия и железа» представляет собой законченное, выполненное на хорошем научном уровне исследование. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Научные положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в публикациях автора по теме исследования.

Диссертация Фам Тьен Чонг является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решены научные задачи: выявлены особенности анодного растворения металлов, являющихся составляющими комбинированных электродов, в растворах, содержащих Cl^- и F^- анионы и катионы Li^+ , Na^+ , K^+ в условиях гальваностатической поляризации при униполярном и независимом друг от друга подключении составляющих анода к источнику постоянного тока, определены особенности процессов, протекающих на металлах комбинированного анода в условиях разного подключения его металлических составляющих к источнику тока, их характеристика; установлены условия существования и закономерности формирования прекурсоров оксидов титана и алюминия в объеме электролита в виде поли- и гетероядерных комплексов и малорастворимых соединений; определены условия образования прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем при гальваностатической поляризации комбинированных анодов в случае различного подключения их составляющих к источнику тока, а также фазовых превращений осадка и продуктов его трансформации при повышенной температуре.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии по направлению исследований:

- п. 1. Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии;
- п. 4. Технология электрохимического синтеза органических и неорганических веществ, электролиза, электрорафинирования и электроэкстракции. Электромембранные и электрофорезные технологии.

По актуальности научной проблемы, научной новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований, уровню обсуждения полученных результатов, диссертационная работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в последней редакции).

На основании вышеизложенного можно заключить, что Фам Тьен Чонг заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Диссертационная работа и автореферат обсуждены и отзыв одобрен на заседании кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» 23 ноября 2023 г., протокол № 23.

Отзыв подготовили:

Доктор технических наук
(научная специальность 05.17.01 –
Технология неорганических
веществ), профессор кафедры
технологии неорганических
веществ и электрохимических
процессов ФГБОУ ВО «РХТУ
им. Д.И. Менделеева»,

Почиталкина Ирина Александровна

Кандидат химических наук
(научная специальность 05.17.01 –
Технология неорганических
веществ), доцент кафедры
технологии неорганических
веществ и электрохимических
процессов ФГБОУ ВО «РХТУ
им. Д.И. Менделеева»

Морозов Александр Николаевич

Кандидат химических наук
(научная специальность 05.17.03 –
Технология электрохимических
процессов и защита от коррозии),
доцент кафедры технологии
неорганических веществ и
электрохимических процессов
ФГБОУ ВО «РХТУ
им. Д.И. Менделеева»

Поляков Николай Анатольевич

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел.: +7 (499) 978-86-60, E-mail: pochitalkina@list.ru

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева» ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»

Подписи Почиталкиной И.А., Морозова А.И. и Полякова Н.А. заверяю



Вход. № 05-7766
«24» 11 2023 г.
подпись