

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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 диссертационной работы

Потребности производств требуют химически чистых прекурсоров сложных оксидных систем и оксидов. Одним из подходов, которые могут быть применены, являются электрохимические способы получения. Среди этих способов перспективным является таковой с применением комбинированных анодов, позволяющий использовать электрогенерированные реагенты и тем самым сократить расход химикатов. Особенно привлекателен электролиз в неразделенной ячейке с синхронным анодным растворением металла и генерированием гидроксид-ионов. Таким способом можно эффективно получать прекурсоры сложных оксидов и оксидных систем. К востребованным относятся бинарные оксидные системы титана и алюминия, титана и железа, обладающие рядом уникальных свойств. В этой связи основной задачей диссертационной работы Фам Тьен Чонг являлась выявление особенностей анодного растворения комбинированных титан - алюминиевых, титан - железных электродов в растворах галогенидов Li, Na, K для разработки электрохимического способа получения прекурсоров сложных оксидных систем, а также определение строения, состава и физико-химических свойств продуктов анодного растворения, которая представляется весьма **актуальной**.

Новизна исследований и полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

1. Установлены закономерности анодного поведения систем металлических Al-Ti, Ti-Fe электродов с различным подключением к поляризующей 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 или катализаторов. Кроме того, разработаны приемы управления процессами анодного растворения металлов, которые основаны на их отдельной поляризации или поляризации в случае их контакта друг с другом, что позволяет создавать сложные оксиды и оксидные системы с заданным элементным и фазовым составом и с определенными характеристиками частиц.

2. Определены 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.

3. 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.

4. 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 M LiCl, KCl, образуются стабильные формы оксидов титана: брукит, анатаз, рутил и титанат алюминия $Ti_2Al_6O_{13}$.

5. 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, исследованной с использованием потенциометрического титрования, возможно образование смесей или смешанных полиядерных гидроксоаквакомплексов Ti(IV) и Al(III).

В целом, полученные автором результаты являются новыми знаниями в области технологии электрохимических процессов.

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

Научные положения и заключение диссертационной работы подкрепляются воспроизводимостью результатов научно-исследовательской работы с использованием современного аналитического оборудования и физико-химических методов анализа, апробацией результатов исследований в практике и соответствием известным теоретическим представлениям о подобных материалах и их свойствах.

Достоверность и обоснованность результатов работы подтверждается наличием ряда публикаций в рецензируемых изданиях, включая 4 научные статьи в журналах из перечня ВАК, а также материалы 3 всероссийских и международных научных конференций.

Диссертационная работа Фам Тьен Чонг в целом производит хорошее впечатление. Диссертантом выполнено значительное по объему, содержательное экспериментальное исследование. Ссылки на собственные статьи с результатами диссертации в работе имеются. Основные результаты получены лично автором.

Значимость результатов работы для науки и практики

Значительный научный и практический интерес диссертационного исследования представляет возможность использования комбинированных металлических электродов из титана, алюминия и железа при электролизе растворов галогенидов щелочных металлов для получения прекурсоров и, в конечном итоге, бинарных оксидных систем этих металлов.

Автором работы предложен подход к синтезу дисперсных прекурсоров оксидных систем титана и алюминия, титана и железа путем их совместного анодного растворения, с последующим осаждением продуктов в объеме бездиафрагменного реактора-электролизера. При этом продемонстрирована роль хлорид- и фториданионов, а также катионов натрия, калия и лития на характер анодного растворения и состав продуктов. Показано, что полученные в растворах NaCl прекурсоры состоят из системы бемит-

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

Результаты исследования позволили предложить новые методические подходы к реализации направленного электрохимического синтеза бинарных и более сложных оксидных систем, которые могут найти применение в химических технологиях при получении новых керамических и композиционных материалов, а также при использовании полученных дисперсных оксидных систем для изготовления объемных изделий методами аддитивных технологий.

Методология исследования

Методология исследования электрохимического поведения анодно-растворяющихся металлов, в том числе, в составе комбинированных анодов, базируется на принципе рационального выбора независимых методов исследования, что позволяет получать взаимодополняемые результаты. Кроме того, методология исследования учитывает оценку независимыми методами электрохимических свойств комбинированных анодов из разнородных металлов и продуктов их растворения при постоянном токе в средах, содержащих галогениды натрия, калия, лития.

Электрохимические процессы с участием комбинированных анодов, процессы формирования поли- и гетероядерных комплексов, первичных частиц прекурсоров оксидных систем в объеме электролита в условиях гальваностатической поляризации, а также их физико-химические свойства исследованы с помощью совокупности разных по природе методов: электрохимических (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, потенциометрическое титрование), рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, термического анализа, электронной сканирующей микроскопии, лазерной дифракции, динамического светорассеивания, физико-механических методов.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом

Диссертационная работа Фам Тьен Чонг представляет собой завершенное научное исследование и состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем диссертации составляет 136 страниц, включая 19 таблиц и 78 рисунков. Список литературы включает 221 публикацию отечественных и зарубежных авторов.

Подтверждение соответствия публикаций и автореферата основным положениям диссертации

Основные результаты диссертации отражены в 7 публикациях, из них 3 тезисов докладов в сборниках материалов конференций, 4 научные статьи в российских научных журналах из перечня рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Оформление и содержание автореферата в полной мере соответствует кандидатской диссертации. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

Тема и содержание диссертации соответствуют паспорту специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, п. 4 «Технология электрохимического синтеза органических и неорганических веществ, электролиза, электрорафинирования и электроэкстракции. Электромембранные и электрофорезные технологии....». По объему выполненных исследований, их актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов, выдвигаемых

автором для публичной защиты, количеству публикаций в рецензируемых научных изданиях, диссертационная работа «Особенности растворения комбинированных анодов при получении сложных оксидных систем титана, алюминия и железа» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции). Автореферат диссертации логически непротиворечив, написан строгим научным языком, дает целостное представление о результатах проведенных диссертантом исследований и соответствует основному содержанию представленной работы.

К достоинствам диссертационной работы Фам Тьен Чонг следует отнести системный подход к решению поставленной задачи – для выбора условий синтеза дисперсных прекурсоров оксидных систем титана и алюминия, титана и железа проведены исследования влияния режимов поляризации и состава комбинированных анодов на их электрохимическое поведение, получены прекурсоры сложных оксидных систем, исследовано их поведение и фазовые переходы при повышенных температурах.

Результатом проведенных исследований являются выявленные условия синтеза прекурсоров сложных оксидных систем в результате взаимодействия электрогенерированных реагентов с компонентами электролита.

В качестве возникших вопросов и замечаний диссертационной работы Фам Тьен Чонг можно отметить следующее.

1. При коротком замыкании двух металлических электродов электрод принимает усредненный потенциал между электродными потенциалами этих двух металлов. Он одинаков для этих металлов, на этом основана протекторная защита металлов. С этой точки зрения совершенно непонятно вроде бы экспериментально наблюдаемое различие потенциалов двух короткозамкнутых металлов.
2. Общепринятой характеристикой препаративного электрохимического процесса является количество электричества, время электролиза, выход по току. В диссертации, к сожалению, эти позиции отсутствуют.
3. В главе 3 постулируется образование частицы $[\text{TiAl}(\text{H}_2\text{O})_{11}^{+7}]$. Эта частица получена расчетным методом, однако представляется маловероятным образование сильно заряженной частицы с таким большим нескомпенсированным положительным зарядом.
4. На рис.3, 6-8 автореферата и на соответствующих рисунках диссертации, расстояние от одного из электродов имеет отрицательное значение. Такое обозначение нельзя признать удачным.

Отмеченные вопросы и замечания не снижают значимости диссертационного исследования и носят частный характер, не ставя под сомнение основные выводы и результаты работы.

Заключение

Исходя из содержания представленной диссертации, опубликованных автором работ, научной новизны и практической значимости полученных результатов можно сделать заключение, что диссертационная работа Фам Тьен Чонг «Особенности

растворения комбинированных анодов при получении сложных оксидных систем титана, алюминия и железа» является законченной научно-квалификационной работой, в которой представлены научно обоснованные подходы к применению комбинированных анодов при получении электрохимическими способами дисперсных сложных оксидных систем титана и алюминия, титана и железа с заданными физико-химическими свойствами, что вносит существенный вклад в развитие прикладной электрохимии и электрохимической технологии.

Представленная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Фам Тьен Чонг, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент: доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия, 02.00.03 – органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории электрохимического синтеза Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (г. Казань)

Янилкин Виталий
Васильевич
«13» ноября 2023г.

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8

Тел.: 8(843)231-91-78

E-mail: yanilkin@iopc.ru



Вход. № 05-4405
«24» 11 2023г.
подпись: