

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Бурдиной Елены Игоревны
«КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕ-
ТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ,
КАДМИЯ И НИКЕЛЯ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.05 - электрохимия

Актуальность темы диссертации

В настоящее время предъявляются все более высокие требования к качеству материалов и технологиям их получения. Электрохимические технологии нанесения покрытий обладают уникальным спектром возможностей варьирования структуры, состава покрытия и придания покрытию требуемых свойств: электропроводность, антифрикционные свойства, твердость, износ- и коррозионная стойкость в агрессивных средах, каталитическая активность и т.д. Наиболее современным и перспективным направлением управления свойствами гальванических осадков является соосаждение металла с органическими добавками и формирование композиционных электрохимических покрытий (КЭП). В этом плане циклические лактамы (N-метилпирролидон, ϵ -капролактан и γ -бутиролактон) представляют особый интерес. Однако сведения о характере их влияния на механизм и кинетику процесса электроосаждения металлов и свойства формирующихся покрытий весьма ограничены. В литературе также отсутствуют систематические исследования роли природы металла в процессах его соосаждения с органическими компонентами электролита.

Установление природы адсорбированных и восстанавливающихся на электроде частиц, выяснение характера влияния структуры и состава смешанного водно-органического растворителя на параметры электрохимического процесса является обязательным условием управления свойствами и качеством технически важных и наиболее широко используемых КЭП на основе кадмия, меди и никеля.

Диссертационная работа Бурдиной Е.И., посвященная исследованию роли природы металла в процессах его соосаждения с органическими компонентами электролита, исследованию характера влияния циклических лактамов на механизм и кинетику процесса электроосаждения кадмия, меди и никеля, а также на свойства формирующихся покрытий, весьма актуальна.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Бурдиной Е.И., изложенная на 149 страницах, состоит из введения, трех основных разделов, и выводов по работе. Первый раздел посвящен обстоятельному обзору научных публикаций по теме исследования, второй - описанию объектов исследования, а также используемых в работе экспериментальных и теоретических методов исследования. В диссертации 43 рисунка, 15 таблиц, список использованных источников насчитывает 176 наименований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Диссертационная работа Бурдиной Е.И. представляет собой логично выстроенное, завершённое научное исследование, посвященное исследованию кинетики

электрохимического осаждения, структуры и физико-механических свойств металлорганических покрытий на основе меди, кадмия и никеля.

Оценка новизны полученных результатов

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

1. Установлен механизм торможения электровосстановления ионов металлов в присутствии N-метилпирролидона в процессе формирования металлорганических покрытий. Для кадмия это комплексообразование в объеме раствора и преимущественная адсорбция молекул лактама на поверхности электрода. Затруднение процесса электроосаждения в присутствии N-МП для меди и никеля связано с адсорбционными взаимодействиями электроактивного комплекса на поверхности катода.
2. Обнаружено усиление адсорбции N-метилпирролидона на поверхности катода в ряду Cu–Cd–Ni и влияние адсорбции на скорость формирования металлорганических покрытий.
3. Показано, что наибольшей устойчивостью обладают комплексы катионов Cd(II) с 4 молекулами N-метилпирролидона и 4 молекулами воды, стабилизированные водородными связями между лигандами; определена степень их участия в электродном процессе.
4. Показано, что в смешанных системах с высоким содержанием N-метилпирролидона скорость восстановления ионов Cu(II) определяется природой заместителя в молекуле N-(2'-гидроксибензил)анилина и составом водно-органического растворителя.
5. На примере N-метилпирролидона, ϵ -капролактама и γ -бутиролактона проведен анализ влияния природы циклического лактама на кинетику формирования и свойства никельорганических покрытий.

В целом, полученные автором результаты являются новыми знаниями в области электрохимии.

Практическая значимость диссертации

Автором разработаны режимы электроосаждения и составы электролитов меднения, кадмирования и никелирования для получения композиционных электрохимических покрытий на основе меди, кадмия и никеля с улучшенными физико-механическими характеристиками (микротвердость, сопротивление износу, коэффициент трения, модуль Юнга и др.). Разработанные практические рекомендации по получению КЭП в совокупности с определенными прочностными, триботехническими и другими физико-механическими характеристиками покрытий, формирующихся в водных и водно-органических электролитах, существенно пополняют базы данных о получении и свойствах КЭП.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса классических электрохимических методов исследования кинетики электрохимических процессов (хронопотенциометрия, циклическая вольтамперометрия, импедансометрия и др.) и современных физических методов исследования структуры вещества (атомно-силовая и растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, наноиндентирование).

Для теоретических расчетов молекулярной геометрии исследуемых систем автор корректно применяет оптимизацию в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP.

Проведенные исследования отличаются новизной, а их достоверность подтверждается соответствием результатов, опубликованным в научной литературе и корректно принятыми допущениями. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электрохимии.

Основные результаты диссертации достаточно полно изложены в 13 печатных работах, которые включают 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Бурдиной Е.И. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. По теме диссертации составлен аналитический обзор, однако только 30 % исследований, ссылки на которые приведены в работе, выполнены за последние 10 лет.

2. При обсуждении зависимости катодной поляризации от скорости осаждения никеля в присутствии N-метилпирролидона (тафелевские зависимости) для кадмия (рис. 3.1), меди (рис. 3.21) и никеля (рис. 3.36) автор не указывает области потенциалов, для которой рассчитывает значения углового коэффициента b_k , хотя на кривых четко видны изломы, т.е. изменение механизма процесса восстановления ионов соответствующих металлов.

3. Автором выбран очень неудачный способ представления ЦВА восстановления ионов кадмия, который не позволяет оценить влияние скорости развертки потенциала и присутствия N-метилпирролидона в электролите на кинетику процесса (рис.3.6, с.68), а приведенный комментарий к рисунку противоречив: «Потенциал пика восстановления не зависит от скорости развертки и смещается в область более отрицательных значений...» (с.68); ЦВА восстановления ионов меди не приведены вообще и автор ограничивается лишь их описанием (с.94).

4. При описании результатов исследования топологии поверхности кадмий-органических покрытий методом АСМ (с.84) автор пишет «Увеличение концентрации лактама в электролите кадмирования приводит к изменению структуры наноразмерного покрытия: происходит выравнивание островков по всему периметру скана, уменьшается их высота». При этом выше было написано «В случае металлического осадка ярко выражены конусоподобные зерна высотой до 10 нм. При изменении состава пленки (включении N-МП) наблюдается преимущественный рост отдельных островков высотой до 40 нм», что и соответствует данным рис. 3.19.

5. Данные оптической микроскопии свидетельствуют о том, что наиболее существенное влияние на микроструктуру медных покрытий оказывает введение в сульфатный водно-органический электролит производных N-(2'-гидроксибензил)анилина ($R = OCH_3$ и Cl): в этом случае осадки становятся более равномерными, мелкокристаллическими, а на их поверхности практически отсут-

ствуют дефекты (рис. 3.30 д, е). Вызывает удивление, что столь сильное изменение микроструктуры не влияет на прочностные характеристики медных покрытий (с.102-104, табл.9).

6. На с. 105 автор говорит о том, «в водно-метилпирролидоновом электролите формируются медьорганические покрытия высокого качества: с минимальным количеством дефектов, равномерные, мелкокристаллические, с хорошей адгезией к основе, сопротивляемостью износу и прочностными характеристиками», однако данных по исследованию адгезии покрытий к основе в работе не приводится.

7. Автор считает, что особенностью морфологии поверхности образца, полученного электролитическим осаждением из раствора CuSO_4 с добавлением N-метилпирролидона, является наличие частиц металла, «погруженных» в сферообразные кластеры (органические включения), преобладающие на поверхности образовавшейся металлорганической пленки (с.107-108, рис. 3.31). Однако на РЭМ-изображениях пленки видно лишь изменение ее морфологии (размера кристаллитов) при введении в электролит N-метилпирролидона. Эффект влияния адсорбции органических молекул на процесс нуклеации и роста зародышей при восстановлении ионов металлов, приводящий к повышению дисперсности осадка, хорошо известен. Для доказательства «погружения» кристаллитов металла «в сферообразные кластеры» следует провести более глубокие исследования микроструктуры покрытий.

8. В диссертации отсутствует список сокращений и обозначений.

9. В тексте встречаются некорректные выражения, например:

- «... наблюдается гидрофобное взаимодействие между молекулами амида и воды ...» (с.59);
- «...диффузионный спад на катодной ветви кривой ($I_p/I_{0,2}$) приближается к диффузионному обратимому процессу» (с.68)
- «никелевые покрытия, полученные без и в присутствии N-МП, отличаются близкими значениями коэффициента трения» (с.121) и др.

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

Заключение

В целом, диссертация Бурдиной Е.И. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной задачи, имеющей существенное значение для теории и приложений процессов электроосаждения и в более общем плане для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.


Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п. 9, и паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия:

п.1. Термодинамические и транспортные свойства ионных систем, электро- или ионпроводящих полимеров, интеркаляционных соединений; гомогенные химические реакции с переносом заряда.

п.3. Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электродных процессов с участием неорганических, металлоорганических и органических веществ; синтетические приложения.

п.6. Электрохимические аспекты коррозии и защиты от коррозии; пассивность; теория и приложение процессов образования и растворения фаз (электроосаждение, электрополировка, электрохимическое формообразование, микро- и наноструктурирование). Электросинтез функционального назначения, а ее автор Бурдина Елена Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент
профессор кафедры «Химическая технология высокомолекулярных соединений, органическая, физическая и коллоидная химия» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова, д.х.н.


Н.В. Смирнова
«8» декабря 2014 г.

Подпись Н.В. Смирновой заверяется
/ Ученый секретарь ЮРГПУ(НПИ)




Н.Н. Холодкова
«8» декабря 2014 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ЮРГПУ(НПИ)
346428, г. Новочеркасск, Ростовской области, ул. Просвещения, 132
тел. 8-8635-255328
e-mail: smirnova_nv@mail.ru