

В диссертационный совет
Д 212.038.08
при ФГБОУ ВПО
«Воронежский государственный
университет»

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию
Бурдиной Елены Игоревны «Кинетика электроосаждения, структура и
свойства металлоорганических покрытий на основе меди, кадмия и
никеля», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия**

Диссертационная работа Бурдиной Е.И. посвящена выявлению влияния природы металла, состава раствора и молекулярного строения добавки в ряду лактамов и анилиновых производных на кинетику электроосаждения, микроструктуру и физико-механические свойства металлоорганических покрытий на основе меди, никеля и кадмия.

Исследование процессов электроникелирования, кадмирования и меднения обусловлено потребностями авиа-, корабле- и приборостроения, производств химических источников тока, атомной и ракетной техники в медных, никелевых и кадмиевых покрытиях, имеющих низкое удельное сопротивление, высокую теплопроводность, хорошие антикоррозионные и физико-механические характеристики.

Модифицирование многофункциональных гальванических покрытий органическими составляющими позволяет значительно наращивать электрические, прочностные и защитные показатели покрытий. К таким перспективным органическим добавкам в электролиты электроосаждения композиционных электрохимических покрытий относятся проводящие лактамы и производные анилина, обеспечивающие снижение коэффициента трения, повышение микротвердости, увеличение степени защиты от

коррозии при эксплуатации в водных, органических и смешанных средах при сохранении высоких электрических характеристик.

В связи с этим работа Бурдиной Е.И., в которой исследованы электроосаждение меди, кадмия и никеля в виде металлоорганических покрытий из водных электролитов с добавками лактамов и производных анилина, микроструктура и свойства полученных покрытий, является *актуальной*.

Работа состоит из введения, трех глав, выводов, практических рекомендаций и списка литературы, включающего 176 наименований. Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 43 рисунка и 15 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту. Представлены публикации автора по теме диссертационного исследования с уточнением авторского вклада диссертанта, показана апробация работы.

Литературный обзор включает 4 раздела, посвященных анализу особенностей электроосаждения металлов из водно-органических растворов, роли процессов адсорбции и комплексообразования в кинетике выделения металлов различной электрохимической активности, влиянию лактамов на свойства и структуру получаемых металлоорганических покрытий. Отдельное внимание автор уделила влиянию состава смешанного растворителя, органической добавки и металлокомплексов на кинетику разряда металла на поверхности поляризуемого электрода, а также проблеме улучшения физико-механических характеристик металлоорганических гальванических покрытий.

Экспериментальная часть посвящена описанию объектов и методов исследования. В работе использован набор классических электрохимических методов (измерения в условиях стационарного электролиза и бестоковых потенциалов, поляризационные, импедансные измерения), дополненный комплексом аналитических и расчетных методов. Используются данные рентгено-спектрального флуоресцентного анализа, растровой электронной

(РЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. Экспериментальные данные подвергались тщательной статистической обработке. Приведены экспериментальные результаты трибологических исследований и наноидентирования покрытий.

В третьей главе представлены результаты проведенных исследований и их обсуждение, на основании которого сформулированы выводы.

По объему и структуре работа Бурдиной Е.И. соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Среди наиболее *значимых результатов, имеющих научную новизну*, можно выделить выявление тормозящего действия N-метилпирролидона на электроосаждение всех изученных металлов вследствие процессов комплексообразования в объеме раствора и на поверхности электрода, на смену которому приходит увеличение скорости электродного процесса при образовании в поверхностном слое активированных комплексов металла с адсорбированными молекулами добавки по достижении высоких концентраций N-метилпирролидона;

определение зависимости кинетических параметров электровосстановления Cu, Cd, Ni (токи обмена, критические плотности тока, коэффициенты диффузии, токо-временные соотношения, порядок реакции) от объемной концентрации N-метилпирролидона;

установление строения координационных соединений металлов с молекулами растворителя и органического вещества;

определение зависимости качества металлорганического покрытия, его микроструктуры и физико-механических свойств от природы металла, состава электролита и режима электролиза.

Ценным в теоретическом плане и имеющим перспективу практического применения для получения покрытий с заданными свойствами является вывод о влиянии электронного строения ПАОВ на качество покрытий за счет изменения адсорбционной активности вещества, скорости осаждения и микроструктуры получаемого покрытия.

Практическая ценность работы заключается в разработке оптимальных режимов электроосаждения и составов электролитов меднения, кадмирования и никелирования для получения покрытий с ценными качествами и получении новых данных о механизме формирования металлоорганических покрытий, их микроструктуре и свойствах.

Достоверность результатов, обоснованность научных положений и выводов обеспечиваются использованием комплекса взаимодополняющих электрохимических и актуальных физико-химических методов исследования. Статистическая достоверность результатов достигается многократным получением экспериментальных значений и применением стандартных компьютерных программ обработки данных.

Апробация работы. Результаты диссертации Бурдиной Е.И. достаточно полно представлены на международных и всероссийских конференциях (ФАГРАН-2010, ФАГРАН-2012, Воронеж; Всероссийская конференция, посвященная 100-летию со дня рождения Я.М. Колотыркина, Москва, 2010; V региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2010); Международная научная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (Саратов, 2011); IV и V Международные научно-технические конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Иваново-Плес, 2012, 2013); VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2012)), опубликованы в 13 печатных работах, в том числе, в изданиях, рекомендованных ВАК, - 4 статьи.

Предложения по расширенному использованию результатов диссертации. Материалы диссертации могут найти применение в подразделениях научно-исследовательских институтов, занимающихся вопросами электроосаждения (ИФХЭ РАН, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Институт химии растворов РАН), на специализированных предприятиях, а

также при разработке курсов лекций по электрохимии и защите металлов от коррозии в вузах (МГУ, СПГУ, ВГУ, ЮФУ, ЮРГТУ, МГТУ и других технических и технологических университетах).

Вместе с тем, по работе имеются следующие *замечания*.

1. Найденное по уравнению (3.1) значение коэффициента диффузии $D_{\text{Cd(II)}} 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ не соответствует данным таблицы 1, хотя в тексте после данного уравнения приводится ссылка на эту таблицу.

2. В уравнениях (3.2)-(3.6) на с. 63-64 происходит смена обозначения лиганда. В связи с этим возникает вопрос, речь идет об одном виде лиганда или о разных, например, вода и добавка?

3. Структуры представленных комплексов моделируются в газовой фазе. При каких условиях данные модели могут быть применены к процессам электроосаждения из электролитов на поверхности электродов?

4. В случае исследования адсорбционных процессов на поверхности электродов следовало бы обосновать возможность применения в разных методиках разных рабочих электродов: платиновый в ХПМ (п. 2.2.2), стеклографитовый в ЦВА (п. 2.2.4) при базовых рабочих электродах из меди, никеля, стали (п. 2.2.1).

Заключение. Сделанные замечания не затрагивают основных выводов диссертации и не меняют общую положительную оценку результатов проделанной значительной работы, отличающейся существенной научной новизной и значимостью.

В работе содержится решение задачи установления механизма влияния природы металла и некоторых ПАОВ на кинетику электроосаждения и свойства металлоорганических покрытий, имеющее существенное значение для развития электрохимии и соответствующее п. 2 «...Динамика процессов на межфазных границах (макрокинетика электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электронов и ионов через границу фаз...», п. 6 «...теория и приложение процессов

образования и растворения фаз (электроосаждение, электрополировка, электрохимическое формообразование, микро- и наноструктурирование)» паспорта специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Работа по своей актуальности, уровню научного и методического решения, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов полностью отвечает требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней от 24.09.2013 № 842, а ее автор Бурдина Елена Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Зав. кафедрой химии, физики
и физико-химических методов
исследования ФГБОУ ВПО
«Майкопский государственный
технологический университет»,
доктор химических наук,
почетный работник ВПО РФ,
385000, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191
тел.: 8-(8772)-57-03-23, 8-(8772)-52-32-17
e-mail: ang.popova@gmail.com

А.А. Попова

Подпись А.А. Поповой заверяю
Ученый секретарь ученого совета
08.12.2014



С.Т. Чамокова