

полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 149 страницах, содержат 43 рисунка, 15 таблицы и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, выводов, практических рекомендаций и списка литературы, содержащего 176 наименований.

Основные научные результаты.

К наиболее важным результатам диссертационной работы Бурдиной Е. И., характеризующим ее научную новизну, можно отнести следующие:

1. Установлено усиление адсорбции N-метилпирролидона (N-МП) на поверхности катода в ряду металлов Cu–Cd–Ni, которое приводит к значительному снижению скорости электроосаждения меди, никеля и кадмия и сопровождается образованием металлоорганических покрытий.

2. Показано, что механизм тормозящих эффектов катодного процесса на исследуемых металлах имеет некоторые особенности:

- зависимость торможения процесса электровосстановления ионов кадмия от объемной концентрации N-МП связано с комплексообразованием в объеме раствора (при $c_L^0 \leq 0.5$ моль/л) и преимущественной адсорбцией молекул лактама на поверхности электрода («эффект блокирования») (при $0.5 < c_L^0 \leq 2.5$ моль/л);

- торможение процессов электроосаждения меди и никеля в присутствии N-МП, связано с адсорбционными взаимодействиями на поверхности катода. С увеличением содержания лактама в объеме электролита необратимость электровосстановления ионов возрастает вследствие уплотнения адсорбционной пленки;

- электроосаждение никеля в присутствии N-метилпирролидона происходит в условиях замедленного разряда с появлением медленной стадии диссоциации аквакомплексов катионов Ni^{2+} при их проникновении через плотный адсорбционный слой на поверхности катода.

3. Показано, что совместное присутствие в электролите кадмирования и меднения N-метилпирролидона и N-(2'-гидроксибензил)анилина приводит к усилению их адсорбционного взаимодействия с поверхностью металла и увеличению степени необратимости электродной реакции.

В смешанных системах с высоким содержанием N-МП скорость катодной реакции осаждения меди определяется природой заместителя в молекуле N-(2'-гидроксибензил)анилина и составом водно-органического растворителя.

Введение электронодонорного ($R = \text{OCH}_3$) и электроноакцепторного ($R = \text{Cl}$) заместителей в *p*-положение бензольного кольца молекулы *N*-(2'-гидроксibenзил)анилина не оказывает существенного влияния на кинетические параметры процесса электровосстановления ионов кадмия.

4. Методами компьютерного моделирования и квантово-химическими расчетами подтверждена наибольшая устойчивость комплексов Cd^{2+} с четырьмя молекулами *N*-МП и четырьмя молекулами воды, дополнительная стабилизация которых достигается за счет образования водородных связей между лигандами. Наиболее устойчивый комплекс катионов меди с добавкой *N*-МП, согласно расчетам, содержит пять молекул *N*-МП и имеет пирамидальную структуру.

Показано, что в водных растворах солей $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ с *N*-метилпирролидоном происходит обмен молекул воды из координационной сферы катиона на молекулы органического вещества.

5. Установлено влияние природы лактама (*N*-метилпирролидона, ϵ -капролактама, γ -бутиролактона) на микроструктуру металлоорганических покрытий на меди:

- наиболее сильно влияние на микроструктуру медных покрытий оказывает ϵ -капролактама;

- механизм действия γ -бутиролактона на процесс электровосстановления ионов меди определяется соотношением эффектов комплексообразования, блокировки поверхности катода и сдвига ψ' - потенциала при адсорбции катионных комплексов, оказывающих ингибирующее действие.

Практическое значение результатов

Показана возможность эффективного регулирования скорости осаждения и свойств медных, кадмиевых и никелевых покрытий в результате изменения объемной концентрации органических добавок: *N*-метилпирролидона, ϵ -капролактама, γ -бутиролактона. Полученные данные могут служить научной основой при разработке электролитов для электроосаждения композиционных металлоорганических покрытий на основе меди, кадмия и никеля с улучшенными физико-механическими характеристиками (адгезия, микротвердость, сопротивление износу, коэффициент трения, модуль Юнга и др.).

Данные о кинетике катодных процессов в изученных системах могут быть рекомендованы к использованию в спецкурсах по электрохимии и теории электроосаждения металлов. Определенные в работе прочностные, триботехнические и

другие физико-механические характеристики покрытий, формирующихся в водных и водно-органических электролитах, являются полезными в качестве справочных данных.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты исследований Е. И. Бурдиной могут быть полезны для научных и высших учебных заведений: Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), ГНЦ «Научно-исследовательский физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (г. Москва), Московского, Самарского, Саратовского, Пермского государственных университетов, а также использованы в организациях и на предприятиях, связанных с разработкой и нанесением композиционных металлоорганических покрытий на основе меди, кадмия и никеля с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Автореферат и опубликованные работы отражают основные положения диссертации. Научные и практические результаты диссертации представлены в достаточном количестве опубликованных работ – 13 печатных работах. Основные положения диссертации опубликованы в четырех статьях в рецензируемых научных изданиях. Вклад автора в разработку проблемы в работах, опубликованных коллективно с соавторами, обозначен.

Общие замечания

Принципиальных замечаний нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые вопросы, замечания и пожелания:

1. Для получения информации о механизме электровосстановления ионов металлов в присутствии исследуемых органических добавок применялись различные виды хронопотенциометрии. В методической части диссертации приводятся некоторые критериальные уравнения (2.10 - 2.14) для этого метода и указаны ссылки на работы [145-146], которые не являются первоначальными. Возникает несколько вопросов:

а) Соответствуют ли разработанные авторами модели и, соответственно, уравнения (2.10 – 2.14) Вашему случаю? Какие необходимы ограничения при их применении? Это необходимо было обсудить.

б) Почему обработку экспериментальных хронопотенциограмм проводили в координатах $it-\tau^{1/2}$? Ни одно из приведенных уравнений такие зависимости прямо не показывает.

2. Кинетические параметры (i_0 , b_k и α) процессов электровосстановления ионов металлов определялись по уравнению (2.9), которое записано через величину начальной катодной поляризации (ΔE_n), которая определяется экстраполяцией хронопотенциограмм на нулевое переходное время ($\tau=0$). Здесь тоже возникают вопросы:

а) Каков физический смысл начального потенциала?

б) Как Вы его определяли? Какой участок хронопотенциограмм экстраполировался на $\tau=0$? (В работе не приведено ни одной исходной хронопотенциограммы).

в) Почему зависимости $\Delta E_n - \lg i$, приведенные на рисунках, не линеализованы в соответствии с уравнением Тафеля и не обработаны статистически?

3. Имеется несколько замечаний по структуре работы:

а) Ценность литературного обзора значительно повысилась, если бы при обсуждении роли органических добавок на катодное осаждение металлов была бы проведена их систематизация по природе взаимодействия с металлом, по химической природе, структуре и т. п.

б) При обсуждении экспериментальных данных, на мой взгляд, необходимо было разделить кинетическую часть работы от физико-химических и структурных исследований. А так очень сложные и тонкие кинетические проблемы как бы «замазываются» физико-механическими характеристиками или к ним сводятся.

Отмеченные недостатки не снижают общей теоретической и практической значимости выполненных Бурдиной Е. И. исследований.

Заключение

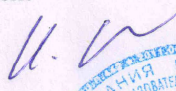
В целом диссертационная работа Бурдиной Е. И. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития теории электроосаждения металлов в присутствии органических добавок - получения композиционных металлоорганических покрытий на основе меди, кадмия и никеля гальваническим методом.

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Бурдина Е. И., заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского» 9 декабря 2014 г., протокол № 5.

Отзыв составил:

Заведующий кафедрой физической химии
д.х.н., профессор

 И.А. Казаринов

Подпись профессора Казаринова И.А.
заверяю:

Ученый секретарь СГУ

 И.В. Федусенко

Казаринов Иван Алексеевич - заведующий кафедрой физической химии ФГБУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», доктор химических наук, профессор

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83;

раб. тел.: (8452) 516413;

e-mail: kazarinovia@mail.ru