

## ОТЗЫВ

### **официального оппонента на диссертацию Тинаевой Алины Евгеньевны**

на тему «Кинетика электрокристаллизации цинка и никеля при катодном соосаждении из глицинсодержащих хлоридно-аммонийных электролитов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

#### **Актуальность темы**

Гальванические покрытия на основе сплавов цинк-никель, полученные электроосаждением, имеют важное значение как для защиты конструкционных материалов от коррозии, так и в качестве исходного материала для получения пористых никелевых электрокатализаторов методом селективного растворения цинка. Однако получение таких покрытий с заданным химическим составом, морфологией и функциональными свойствами существенно осложнено так называемым аномальным соосаждением, при котором скорость выделения более электроположительного компонента (Ni) оказывается значительно ниже скорости выделения более электроотрицательного компонента (Zn). Для целенаправленного регулирования процесса соосаждения цинка и никеля широко применяются органические добавки, в частности аминокислоты, участвующие как в комплексообразовании, так и в адсорбционных явлениях на поверхности электрода. Введение глицина в хлоридно-аммонийные электролиты может влиять на кинетику электрокристаллизации и является перспективным методом модификации состава и свойств электролитического покрытия. Вместе с тем в литературе имеются лишь ограниченные сведения о кинетических закономерностях и механизме совместного осаждения цинка и никеля из таких электролитов с учетом процессов параллельного выделения водорода, адсорбции компонентов раствора и комплексообразования с участием глицина.

**Актуальность темы** настоящего исследования определяется необходимостью установления кинетики электрокристаллизации при аномальном электрохимическом осаждении цинк-никелевых сплавов из глицинсодержащих хлоридно-аммонийных растворов с учетом нестационарных процессов, сопровождающих соосаждение металлов. Существенный интерес представляет также выяснение особенностей нуклеации сплавов никель-цинк в хлоридно-аммонийных и глицинсодержащих электролитах.

В работе предложен оригинальный методологический подход к анализу кинетики нуклеации при соосаждении металлов, основанный на модификации классической модели Шарифкера-Мостани, что позволяет корректно определить диффузионно-кинетические параметры процесса в условиях, осложненных побочными нестационарными реакциями. Установлены конкретные механизмы влияния глицина на электрокристаллизацию и ионный состав приэлектродного слоя.

В диссертации Тинаевой А.Е. получены **новые результаты, имеющие как теоретическую, так и практическую ценность**. К наиболее важным следует отнести:  
1. Разработан новый методологический подход к характеристике кинетики нуклеации при аномальном совместном потенциостатическом осаждении металлов. На основе модели гетерогенной нуклеации Шарифкера-Мостани, модифицированной с учетом вкладов реакции выделения водорода и адсорбционных процессов, а также динамического

изменения химического состава цинк-никелевого покрытия во времени, получены парциальные транзиенты тока для индивидуальных металлов и бинарного сплава. Это позволяет корректно определить диффузионно-кинетические параметры электрокристаллизации в условиях, осложненных побочными процессами.

2. Установлено функциональное соотношение, описывающее изменение состава гальванического покрытия во времени. Это важный результат, позволяющий также вести расчет парциальных плотностей тока каждого компонента сплава.

3. Экспериментально подтверждено, что электрокристаллизация как индивидуальных металлов (никеля и цинка), так и цинк-никелевых сплавов при катодном потенциостатическом осаждении из хлоридно-аммонийных водных растворов протекает по механизму непрерывной активации центров трехмерной нуклеации при диффузионно-контролируемом росте новой фазы. Получены конкретные значения констант скорости нуклеации и плотности активных центров зародышеобразования.

4. Получены оригинальные данные о влиянии глицина на ионный состав хлоридно-аммонийных электролитов в зависимости от концентрации глицина и pH приэлектродного слоя. Показано, что подщелачивание приэлектродного слоя, являющееся основной исходной причиной аномального осаждения Zn,Ni-сплавов, затрудняется в присутствии глицина и с увеличением его концентрации. В результате добавление глицина в электролит позволяет повысить содержание никеля в покрытии.

5. Доказано, что глицин затрудняет аномальное соосаждение цинка и никеля за счет образования глицинатных комплексов и изменения pH приэлектродного слоя, что способствует снижению константы скорости нуклеации, увеличению содержания никеля (на 4 - 9.7 ат.%) и понижению шероховатости поверхности биметаллического покрытия с улучшением его морфологии.

Эти результаты имеют как фундаментальное значение для понимания причин аномального соосаждения двухкомпонентных сплавов, так и практическую ценность для оптимизации технологических параметров электроосаждения Zn-Ni и получения покрытий с заданными свойствами.

**Достоверность полученных результатов**, а также **обоснованность научных положений и сделанных выводов** обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов исследования: циклической и линейной вольтамперометрии, хроноамперометрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа. Все полученные результаты демонстрируют хорошую воспроизводимость и сходимость.

Работа неоднократно апробирована на научных конференциях различного уровня – от международных симпозиумов до всероссийских молодежных форумов. По материалам диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 4 статьи в рекомендованных ВАК РФ журналах, входящих в системы цитирования Web of Science и Scopus.

Полученные данные хорошо согласуются с известными из литературы сведениями о механизмах аномального соосаждения и роли органических добавок, а также с более ранними работами научного руководителя по данной проблеме.

**Структура диссертации и характеристика основных разделов**

Диссертация изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков, 16 таблиц и 206 наименований в списке использованной литературы. Работа хорошо структурирована и состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования и охарактеризована степень её разработанности, сформулированы цель и задачи работы. Автор описал научную новизну полученных результатов, их теоретическую и практическую значимость, сформулировал положения, выносимые на защиту, и обосновал личный вклад в проведение исследований.

**В первой главе** (обзор литературы) дана общая характеристика состава и структуры гальванических Zn,Ni-сплавов, кинетики электроосаждения никеля, цинка и их сплавов, описана роль органических добавок, особенно аминокислот, в кинетике осаждения. В отдельном разделе литобзора детально рассмотрены модели нуклеации при электрокристаллизации отдельных металлов и бинарных сплавов. Литературный обзор охватывает как классические работы, так и публикации последнего времени. Отмечу, что особенности совместного электроосаждения двух металлов из смешанных электролитов определяются большим количеством факторов, в числе которых не только природа осаждаемых металлов, но и анионный состав раствора, pH и присутствие ПАВ. Различие составов электролитов и условий электроосаждения влияет на роль диффузионных, кинетических, комплексообразующих и адсорбционных явлений в кинетике осаждения и качестве осадков. Более того, роль этих факторов может меняться во времени.

**Во второй главе** описаны объекты исследования (четыре различных электролита, в том числе два из них с добавкой глицина с разной концентрацией), физические (электронная микроскопия, рентгеноанализ) и электрохимические методы исследования (потенциодинамическая и потенциостатическая вольтамперометрия, хроноамперометрия). Приведено описание математических методов обработки результатов.

**Третья глава** посвящена общей характеристике катодного соосаждения цинка и никеля из хлоридно-аммонийного раствора в присутствии глицина в двух различных концентрациях. Проведена вольтамперометрическая характеристика, установлены потенциалы восстановления компонентов сплава, показано влияние глицина на форму вольтамперных характеристик. На основе анализа хроноамперограмм и с учетом литературных данных показано, что процесс протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме при необратимом протекании стадии переноса заряда. Важными являются данные о том, что глицин замедляет катодный процесс и смещает потенциал осаждения в более отрицательную область. Установлено, что добавление глицина в хлоридно-аммонийный электролит снижает эффект аномального осаждения и приводит к увеличению доли никеля в сплаве, а также позволяет получать более гладкие и блестящие покрытия.

**В четвертой главе** детально рассмотрена кинетика нуклеации при соосаждении цинка и никеля. Глава включает анализ аномального соосаждения и применение моделей трехмерной нуклеации. Автор проводит построение и анализ парциальных транзиентов тока с использованием регрессионного анализа результатов хроноамперометрии. На основе расширенной модели Шарифкера-Мостани, модифицированной с учетом вкладов выделения водорода и адсорбции, рассчитаны диффузионно-кинетические параметры:

константы скорости нуклеации и плотности центров зародышеобразования для различных систем. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными.

**В пятой главе** изучена роль комплексообразования в глицинсодержащих хлоридно-аммонийных растворах. Проведен анализ изменения рН приэлектродного слоя в ходе электроосаждения, использовано компьютерное моделирование для построения диаграмм распределения ионного состава. Приведены сведения о константах устойчивости комплексных соединений, необходимые для полного описания системы. Для оценки изменения рН и ионного состава приэлектродного слоя раствора использован как качественный контроль окраски раствора с введенным кислотно-основным индикатором, так и количественные потенциометрические измерения со стеклянным электродом. Показано, что глицин препятствует подщелачиванию приэлектродного слоя и образованию гидроксидных осадков. Предложен механизм такого влияния.

**В заключении** кратко изложены основные полученные результаты и сделаны выводы, которые полностью соответствуют содержанию диссертационной работы.

Диссертация написана хорошим научным языком, логично организована и аккуратно оформлена согласно требованиям.

Диссертация Тинаевой А.Е. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на **представленные ниже замечания**:

1. Литобзор, в котором автор поставил задачу описать известные закономерности и кинетику раздельного, и совместного осаждения никеля и цинка – сложная часть работы с точки зрения попытки обобщить все имеющиеся сведения и сделать четкие выводы – что известно и что непонятно, четко обосновать выбор объектов исследования.

Из введения, литобзора и краткого заключения, сделанного автором по итогам литературного обзора остается не ясным, почему в качестве объекта исследования выбраны именно хлоридные электролиты, а, например, не сульфатные? В литературном обзоре упомянуты различные органические добавки (аминокислоты, лактат, цитрат, оксалат и др.). Почему в качестве добавки выбран и исследован в экспериментальной части именно глицин?

2. Большое внимание в работе автор уделяет изучению и моделированию процессов нуклеации твердой фазы на начальном этапе электроосаждения. Однако, несмотря на реализацию непрерывного механизма нуклеации, состав электролитического осадка существенно меняется во времени, особенно на начальном этапе. О нуклеации какой фазы идет речь? Что собой представляют «центры зародышеобразования», чем они различаются в случае осаждения индивидуальных металлов и двухкомпонентного сплава? Зависит ли плотность центров нуклеации от природы материала катода (используются золотые и медные электроды, например)? Автор отмечает, что «оценка плотности центров зародышеобразования альтернативным способом по данным сканирующей электронной микроскопии, полученным в момент формирования зародышей новой фазы, приводит к близким значениям» (т.е. близким к результатам расчета, проведенного по катодным хронопотенциограммам - рис. 4.3.3. в). Однако таблицы 4.1.1 – 4.1.3, содержащие СЭМ-изображения Zn,Ni-покрытий, вряд ли позволяют оценить плотность центров зародышеобразования.

3. В тексте работы описаны некоторые эффекты, наблюдаемые при электроосаждении, причины которых автор далее не объясняет. Например: стр. 91-92 – «Плотность центров зародышеобразования при добавлении глицина независимо от его концентрации **увеличивается, но только при потенциалах осаждения положительнее -1000 мВ** (рис. 4.3.4в)». Почему этот эффект не проявляется при потенциале -1000 мВ? Другой эффект: глицин препятствует подщелачиванию приэлектродного раствора. Почему при потенциале осаждения -860 мВ «граница подщелачивания» составляет  $pH=4.6$ , а при потенциале -1000 мВ  $pH=5.5$ ?

4. Разработанная модифицированная 3D-диффузионная модель зародышеобразования и роста новой фазы при электроосаждении бинарного сплава, позволяющая рассчитать парциальные хроноамперограммы совместной электрокристаллизации никеля и цинка, а также побочного катодного процесса выделения водорода, по-видимому, является описательной (сначала проведен эксперимент, а потом результаты проанализированы с помощью модели). Хотелось бы иметь прогностическую модель, которая позволяла бы вначале провести расчет, то есть предсказать результат, а потом проверить это предсказание экспериментально.

5. В качестве пожеланий отмечу,

а) было бы полезно обсудить механизмы адсорбции глицина на поверхности электрода в том числе с привлечением расчетов свободной энергии адсорбции;

б) работа фокусируется на начальных стадиях электроосаждения, однако с точки зрения практического применения важно знать, сохраняются ли достигнутые преимущества лучших из полученных покрытий при длительной эксплуатации или хотя бы при циклировании потенциала?

в) представляется важным более подробное рассмотрение вклада реакции выделения водорода в формирование микроструктуры и морфологии покрытия.

Сделанные замечания носят частный или рекомендательный характер и не затрагивают ключевые результаты и выводы работы. Часть из них следует рассматривать как предложения по углублению теоретического анализа и расширению экспериментальной базы, которые могли бы быть полезны при развитии данного направления исследований в будущем.

**Заключение.** Диссертация Тинаевой Алины Евгеньевны на тему «Кинетика электрокристаллизации цинка и никеля при катодном соосаждении из глицинсодержащих хлоридно-аммонийных электролитов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача по установлению кинетики гетерогенного зародышеобразования и роста новой фазы при аномальном совместном электроосаждении цинка и никеля из кислых хлоридно-аммонийных растворов в присутствии глицина.

Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пп. 1, 5, 7, а также требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор Тинаева Алина Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Выражаю свое согласие на обработку персональных данных, связанную с работой диссертационного совета.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), профессор, главный научный сотрудник химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Владимир Ефимович Гутерман

30 декабря 2025 г.



*Гутерман В. Е.*

старший  
Южного университета  
Мирошниченко О С

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»  
344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42  
Тел. +7-904-500-1050  
e-mail: guter@sfedu.ru