

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Тинаевой Алины Евгеньевны «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 диссертационной работы

Гальванические покрытия на основе сплавов системы цинк-никель, полученные электроосаждением из водных растворов, широко применяются для защиты от коррозии, а также являются перспективным исходным материалом для получения пористых никелевых электрокатализаторов методом селективного растворения цинка. Химический состав, структура и свойства цинк-никелевых покрытий, полученных катодным осаждением, взаимосвязаны с кинетикой процесса на этапе электрокристаллизации металлов, закономерности которого, в свою очередь, зависят от состава электролита и условий осаждения. Для целенаправленного получения сплавов с определенными физико-химическими и морфологическими характеристиками, а также обоснованного выбора условий электрохимического синтеза цинк-никелевых покрытий, заданного химического и фазового состава, необходимо знание кинетических закономерностей катодного совместного осаждения никеля и цинка.

Решение данной актуальной проблемы осложняется тем, что в хлоридно-аммонийных электролитах процесс протекает по механизму аномального соосаждения, при котором скорость выделения электроположительного компонента (никеля) оказывается ниже, чем электроотрицательного (цинка). Кроме того, из-за низкого значения рН в таких электролитах достаточно велик вклад побочного процесса катодного восстановления водорода, а сложный состав раствора осаждения, содержащего органические соединения, определяет возможность нестационарного адсорбционного накопления компонентов на поверхности электрода. Совокупность этих факторов существенно затрудняет как выделение парциальной скорости электрокристаллизации при совместном катодном осаждении цинка и никеля, так и установление механизма и диффузионно-кинетических параметров данного процесса.

Таким образом, актуальность темы настоящего исследования определяется необходимостью решения проблемы установления кинетики электрокристаллизации при аномальном электрохимическом осаждении цинк-никелевых сплавов, обогащенных цинком, из кислых хлоридно-аммонийных растворов в присутствии органических соединений.

Краткая характеристика основного содержания диссертации и автореферата

Диссертация имеет традиционную структуру. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, включает 45 рисунка, 16 таблиц, 206 библио-

графических ссылок и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ по теме диссертации и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, степень её разработанности, сформулированы цель и задачи исследований, изложена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор литературы, в котором дана общая характеристика гальванических сплавов цинк-никель, описана кинетика электроосаждения никеля, цинка и цинк-никелевых сплавов, подробно рассмотрена роль органических веществ в этом процессе, а также приведены основные модели гетерогенной нуклеации при электроосаждении металлов и сплавов.

Во второй главе приводится описание объектов и методов исследования.

В третьей главе показано, что введение глицина в раствор соосаждения не оказывает заметного влияния на фазовый состав Zn,Ni-покрытий, которые состоят преимущественно из γ -фазы, но способствует увеличению содержания никеля в покрытии.

В сравнении с осаждением цинка и никеля из индивидуальных растворов, токи их соосаждения лежат в интервале $Ni \gg Zn-Ni > Zn$, т.е. парциальная скорость процесса восстановления Ni сильно снижается в присутствии ионов цинка в электролите соосаждения. Это можно объяснить механизмом гидроксидного подавления, согласно которому увеличение pH в приэлектродном слое раствора электролита в ходе реакции выделения водорода способствует образованию гидроксида цинка, адсорбирующегося на катоде, что препятствует переносу ионов никеля к его поверхности. Следствием гидроксидного подавления является аномальное соосаждение Ni и Zn, при котором соотношение скоростей восстановления электроположительного (никеля) и электроотрицательного (цинка) компонентов, а значит и их атомных долей в получаемом покрытии, ниже отношения концентраций ионов Ni^{2+}/Zn^{2+} в растворе электролита.

В четвертой главе установлена кинетика нуклеации при аномальном соосаждении цинка и никеля из кислых хлоридно-аммонийных растворов, осложненном побочным процессом выделения водорода, а также выявлено влияние глицина на механизм и основные диффузионно-кинетические параметры процесса. Аномальный характер потенциостатического катодного соосаждения никеля и цинка подтверждается данными прямого измерения локального химического состава поверхностного слоя осаждаемого покрытия методом РСМА. Действительно, содержание никеля в покрытии, полученном как из раствора без глицина, так и с его добавлением, ниже значения 0.67, отвечающего отношению концентраций ионов Ni^{2+}/Zn^{2+} в растворе, равному двум.

Анализ парциальных кривых для реакции выделения водорода и значений констант скорости РВВ показывает, что скорость данного побочного процесса близка для цинка и покрытий Zn-Ni и, как и следовало ожидать, невелика по сравнению с каталитически активным никелем.

Введение глицина в раствор соосаждения не изменяет тип активации центров зародышеобразования, который остается непрерывным, однако в присут-

ствии глицина и с ростом его концентрации существенно снижается скорость процессов нуклеации/роста при соосаждении Zn и Ni.

В пятой главе для установления механизма действия глицина на кинетику аномального соосаждения цинка и никеля в хлоридно-аммонийных растворах проведено потенциометрическое измерение рН приэлектродного слоя в ходе катодного процесса. Показано, что в процессе электролиза в отсутствие глицина происходит заметное увеличение рН раствора до значений, близких к 7 при наиболее отрицательном потенциале. Это подтверждает возможность реализации аномального осаждения Zn,Ni-сплава по механизму гидроксидного подавления, когда подщелачивание приэлектродной области в ходе реакции выделения водорода приводит к образованию гидроксида цинка, блокирующего разряд ионов Ni^{2+} . На основании результатов хроноамперометрии, вольтамперометрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, а также диаграмм распределения ионных форм с учетом рН приэлектродного слоя раствора предложена схема процессов, протекающих в исследуемых хлоридно-аммонийных и хлоридно-аммонийно-глицинатных растворах соосаждения цинка и никеля. В ходе электролиза в хлоридно-аммонийном растворе без добавления глицина из-за повышения рН приэлектродного слоя вследствие протекания побочной реакции выделения водорода меняется комплексный состав электролитов и увеличивается доля гидроксокомплексов в растворе. Введение глицина в хлоридно-аммонийный раствор осаждения способствует поддержанию рН приэлектродного слоя относительно постоянными, что способствует снижению доли гидроксокомплексов, препятствующих разряду ионов никеля, и приводит к увеличению содержания никеля в покрытии.

В заключении автором приведены обоснованные выводы по результатам представленной исследовательской работы. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертационной работы. В нём отражены основные результаты исследования, представлены выводы и приведен список основных публикаций автора.

Научная новизна исследования

В представленной работе получен ряд важных результатов в области кинетики электрокристаллизации цинка и никеля при катодном соосаждении из глицинсодержащих хлоридно-аммонийных электролитов, а именно:

1. Установлено, что в хлоридно-аммонийных электролитах независимо от концентрации основных компонентов (хлоридов цинка, никеля и аммония) и наличия глицина, кинетика катодного соосаждения цинка и никеля является смешанной диффузионно-электрохимической, при этом стадия переноса заряда протекает необратимо.

2. По данным мониторинга элементного состава цинк-никелевых покрытий в ходе их электроосаждения получено функциональное соотношение, описывающее изменение атомной доли никеля в гальваническом осадке во времени, которое позволяет корректно учесть количественное изменение состава биметаллического покрытия при установлении кинетики электрокристаллизации в условиях аномального соосаждения цинка и никеля.

3. В рамках расширенной модели гетерогенной нуклеации Шарифкера-Мостани, модифицированной с учетом вкладов реакции выделения водорода и адсорбционных процессов на поверхности электрода, а также изменения химического состава цинк-никелевого покрытия во времени, с применением регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм рассчитаны парциальные транзисты тока и диффузионно-кинетические параметры электрокристаллизации (константа скорости активации и плотность центров зародышеобразования) при аномальном соосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийных растворов.

4. Найдено, что 3D-нуклеация как индивидуальных металлов (никеля, цинка), так и цинк-никелевых сплавов при катодном потенциостатическом осаждении из хлоридно-аммонийных водных растворов протекает по механизму непрерывной активации центров зародышеобразования, а рост катодного биметаллического покрытия контролируется диффузией ионов к поверхности электрода.

5. Получены данные о количественном изменении ионного состава хлоридно-аммонийных электролитов в зависимости от потенциала осаждения, концентрации глицина, рН приэлектродного слоя в ходе потенциостатического осаждения сплавов цинк-никель, позволившие подтвердить, что подщелачивание приэлектродного слоя является основной причиной аномального осаждения Zn,Ni-сплавов, которое затрудняется в присутствии глицина и с увеличением его концентрации.

Теоретическая и практическая значимость исследования

Разработан новый подход к пониманию кинетики нуклеации металлов в условиях их аномального совместного потенциостатического осаждения, в основу которого положена модификация моделей 3D-нуклеации и роста новой фазы при диффузионно-контролируемом катодном выделении индивидуально-металла и бинарного сплава. Данный подход позволяет корректно определить парциальную скорость электрокристаллизации металлов при формировании биметаллического покрытия, осложненном побочными нестационарными процессами выделения водорода и адсорбционного накопления компонентов раствора на поверхности электрода.

Применение глицинсодержащего хлоридно-аммонийного электролита для осаждения цинк-никелевых покрытий на основе цинка с варьируемой морфологией позволило получить покрытия с повышенной противокоррозионной стойкостью в нейтральных средах. Последние являются перспективной основой для получения новых электродных материалов, в том числе электрокаталитически активных, на основе микро- и нанопористого никеля путем селективного растворения цинка из электроосажденных цинк-никелевых сплавов. Применение модифицированной модели электрокристаллизации при осаждении бинарного сплава позволяет с большей точностью прогнозировать химический состав и функциональные свойства покрытий сплавами, варьируя содержание глицина и условия соосаждения цинка и никеля.

Автором выполнен большой объем экспериментальной работы, продемонстрировано владение многими современными физико-химическими методами анализа и математическим моделированием.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность полученных данных основывается на применении современных физико-химических методов исследования, поверенных приборов, воспроизводимости экспериментальных данных, отсутствии противоречий с известными данными и подтверждается публикациями основных положений диссертации в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные базы данных. Содержание диссертационной работы Тинаевой А.Е. соответствует паспорту научной специальности 1.4.6. Электрохимия по направлениям исследований:

п.4. Динамика процессов на межфазных границах (кинетика элементарных стадий электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электродкатализ. Электрохимические процессы на пористых электродах, макрокинетика электродных процессов. Трехмерные проточные электроды;

п.5. Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электрохимико-химических процессов с участием неорганических, металлоорганических и органических веществ; синтетические приложения. Транспортные явления в жидких и твердых средах; диффузионный, миграционный и конвективный перенос; вынужденная и естественная конвекции; стационарные и переменноточные процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и микро/наноэлектроды. Развитие аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов;

п.8. Электрохимические аспекты коррозии и защиты от коррозии; пассивность. Теория и приложения процессов осаждения металлов, сплавов и др. неорганических материалов, образования и растворения фаз; процессы электроосаждения, травления электрополировки, электрохимического формообразования, микро- и наноструктурирование поверхности. Темплатные и безмасочные процессы локального электрохимического осаждения, растворения и оксидирования металлов и полупроводников.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. Пункт 5 Научной новизны. «Получены данные о количественном изменении ионного состава хлоридно-аммонийных электролитов в зависимости от потенциала осаждения,..». Состав электролита зависит от потенциала? Наверное, нужно говорить о составе приэлектродного слоя.
2. «Практическая значимость заключается в разработке нового глицинсодержащего хлоридно-аммонийного электролита для получения цинк-никелевых покрытий на основе цинка с варьируемой морфологией, характеризующихся повышенной противокоррозионной стойкостью в нейтральных средах.». Какой конкретно состав нового электролита? На него есть Патент?

3. Теоретическая и практическая значимость исследования. «Применение модифицированной модели электрокристаллизации при осаждении бинарного сплава позволяет с большей точностью прогнозировать химический состав и функциональные свойства сплавных покрытий, варьируя содержание глицина и условия соосаждения цинка и никеля». Какие конкретно функциональные свойства?
4. Положения, выносимые на защиту, пункт 3. «Введение глицина в хлоридно-аммонийный водный раствор для электрохимического выделения цинк-никелевых сплавов затрудняет аномальное соосаждение цинка и никеля за счет изменения рН и ионного состава приэлектродного слоя и образования глицинатных комплексов, что способствует снижению константы скорости нуклеации, увеличению содержания никеля и сглаживанию поверхности биметаллического покрытия, А также С. 116 «Соответственно происходит замедление катодного соосаждения, формируется более гладкое покрытие с относительно более высокой атомной долей никеля». Нет количественных данных о шероховатости поверхности.
5. С чем связано, что катодный процесс в присутствии глицина, протекает с меньшей поляризацией, чем без глицина? (рис. 3.1).
6. В чем причина уменьшения содержания никеля при осаждении при потенциале -900 мВ? (табл. 3.1).
7. С. 60. «Увеличение V приводит к сдвигу потенциала максимума в положительную сторону (рис. 3.2б). Рис. 3.2 б - это зависимость плотности тока максимума. Потенциал максимума - на рис 3.2 а - с ростом скорости развертки смещается в область отрицательных значений. «В то же время отрезки, отсекаемые прямыми в координатах Рендлса-Шевчика (рис. 3.2 а) на оси ординат, имеют различную величину для разных растворов (16 мА/см^2 для случая без добавки глицина и 11 мА/см^2 для случая с добавкой глицина). Плотность тока приведена на рис. 3.2 б.
8. Рис. 4.3.2. Почему такие разные интервалы времени?
9. Таблица 4.3.1. «Найденные значения DZn^{2+} и DNi^{2+} , как и их небольшой рост при увеличении катодного потенциала». При изменении потенциала на 40 мВ коэффициент диффузии ионов цинка меняется больше, чем в 10 раз.
10. Рисунок 5.3. рН = 6, это меньше чем 7.
11. Уравнение (5.11). Химическая реакция не уравнена. Должно быть $2H^+$.
12. Не соблюдается равенство зарядов в правой и левой частях уравнений химической (5.13) и электрохимических реакций (5.15), (5.16).

Приведенные выше замечания и вопросы не являются критичными, не уменьшают ценность рассматриваемой работы, ее практическую и научную значимость и не снижают положительную оценку диссертации в целом, выполненной на высоком уровне. Поставленные автором задачи решены полностью и цель достигнута.

Диссертация Тинаевой Алины Евгеньевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований, заключающихся в установлении кинетических законо-

мерностей и определении диффузионно-кинетических параметров гетерогенного зародышеобразования и роста новой фазы при аномальном электроосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита в присутствии глицина, изложены новые научно-обоснованные данные, имеющие существенное значение для развития электрохимии в области электрокристаллизации цинка и никеля при катодном соосаждении.

По совокупности представленных материалов и уровню их обсуждения, по научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности и обоснованности результатов и выводов диссертация Тинаевой А.Е. «Кинетика электрокристаллизации цинка и никеля при катодном соосаждении из глицин-содержащих хлоридно-аммонийных электролитов» отвечает требованиям п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Тинаева Алина Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, доцент
(научная специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии), профессор кафедры технологии керамики и электрохимических производств, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

153000, г. Иваново, проспект Шереметевский, 7
+7 961 246 77 97
ruslanfelix@yandex.ru

Я, Шеханов Руслан Феликсович, даю свое согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

_____/Шеханов Руслан Феликсович/

08.12.2025

