

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.
Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08; E-mail: dir@phyche.ac.ru; http://www.phyche.ac.ru
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИФХЭ РАН
член-корреспондент РАН
А.Ж. Буряк
«23» сентября 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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 и основное направление исследований. Гальванические покрытия сплавами цинк – никель, выделенные из водных растворов, являются одними из наиболее перспективных как для защиты металлов от коррозии, так и для получения пористых никелевых электрокатализаторов путем селективного растворения цинка. При этом для получения таких покрытий одними из наиболее широко применяемых являются хлоридно-аммонийные растворы с органическими добавками аминокислот. Для понимания и управления процессами получения таких сплавов, в особенности обогащенных цинком, а также для обоснованного выбора условий их осаждения, необходимы новые сведения о совместном катодном осаждении компонентов сплава – цинка и никеля.

Решение этой задачи затрудняется тем, что процесс идет в условиях так называемого аномального осаждения, и притом из-за низкой величины pH раствора имеет место параллельное выделение водорода. Дополнительные осложнения вносит присутствие в растворах органических компонентов.

В итоге, актуальность задачи определяется необходимостью установления кинетики сложного результирующего процесса, причем направление исследований состоит как в исследованиях собственно электрохимической кинетики, так и в рассмотрении процессов образования и роста кристаллических зародышей при формировании изучаемых осадков.

Структура диссертационной работы А.Е. Тинаевой традиционна. Она состоит из введения, обзора литературных данных, описания объектов и методов исследования, изложения и обсуждения собственных новых экспериментальных данных и заключения.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, вынесенные на защиту, и приведены данные о количестве публикаций и апробации результатов.

В первой главе содержится обзор литературы, относящейся к цинк-никелевым гальванопокрытиям, кинетике их выделения, роли органических веществ. Важное место занимает анализ процессов гетерогенной нуклеации при осаждении металлов и сплавов.

Во второй главе описаны объекты и методы исследований. Осаждение как индивидуальных никеля и цинка, так и сплавов выполняли из хлораммонийных растворов, а также из глицинсодержащих электролитов при рН около 3,5. Катодное выделение металлов и сплавов исследовали методом циклической вольтамперометрии, причем кривые регистрировались на золотом электроде в потенциодинамическом режиме с различными скоростями сканирования. Использовались также методы линейной вольтамперометрии и хроноамперометрии. Описаны также работы по выявлению роли глицина в кинетике процессов и по установлению причин аномального осаждения. Изложены методы определения коррозионной стойкости покрытий, морфологии их поверхности (сканирующая электронная микроскопия с микроанализом) и фазовой структуры методом рентгеновской дифракции. Кроме того, рассчитаны диаграммы распределения комплексных ионов. Методическую часть работы по ее уровню и разнообразию следует оценить очень высоко.

В третьей главе на примере осаждения бинарных систем цинк – никель из довольно концентрированных растворов определены интервалы потенциалов, где образуются сплавы, в том числе в присутствии глицина, который не влиял на фазовое строение покрытий, но способствовал увеличению содержания в них цинка, а также получению более гладких и коррозионностойких осадков. Установлено, что процесс осложнен объемно-диффузионным транспортом разряжающихся ионов к поверхности катода, причем кинетическая стадия является необратимой. Обнаружены особенности полученных кривых, характерные для нуклеационных процессов. Снижение скорости

восстановления никеля в присутствии цинка объяснено механизмом гидроксидного подавления, то есть образованием поверхностного гидроксида цинка (за счет увеличения рН приэлектродного слоя), который препятствует переносу ионов цинка к поверхности. Все приведенные данные представляются надежными и хорошо обоснованы.

Четвертая глава целиком посвящена процессам образования кристаллических зародышей при аномальном соосаждении компонентов сплава. Приведены транзитные кривые для атомной доли никеля (для времени осаждения до 500 секунд), учтена роль параллельной реакции выделения водорода. За основу анализа полученных данных взята известная модель Шарифкера – Хиллса с последующими уточнениями и более поздняя модель нуклеации и диффузионно-контролируемого роста в условиях параллельного выделения водорода. Автору диссертации удалось получить парциальные кривые для электрокристаллизации цинка и никеля как индивидуально, так и в составе сплава. Найдена также поверхностная концентрация центров нуклеации N (до 10^6 и более см^{-2}) и представлены парциальные токовые транзиты электроосаждения для времен от 0 до 200 с. Таким образом, речь идет о сравнительно медленных процессах. Время достижения максимума составило, судя по приведенным данным, 25 – 100 с при -0,88 В и 15 – 40 с при -0,90 В. Сообщается также, что при потенциалах до -1 В достигаются максимальные значения N для сплава, сопоставимые с соответствующими величинами для индивидуальных компонентов. Приведенные данные представляются нам разумными и соответствующими современным представлениям о подобных процессах. Следует положительно оценить попытку автора применить существующие представления для столь непростого процесса, осложненного как параллельным выделением водорода, так и выпадением посторонней фазы на поверхности электрода, не говоря уже о трудности разделения процессов нуклеации двух разных металлов. Работу в этом направлении мы рекомендовали бы продолжить.

В пятой главе для установления механизма действия глицина на кинетику аномального соосаждения выполнено потенциометрическое исследование рН прикатодного слоя в ходе процесса выделения сплава. Судя по представленному материалу, в процессе осаждения имеет место существенное подщелачивание прикатодного слоя, приводящее к выделению гидроксокомплексов. Показано, что введение глицина полезно тем, что стабилизирует рН, способствует образованию глицинатных комплексов и снижает скорость процессов образования гидроксокомплексов, способствуя возрастанию атомной доли никеля в осажденных сплавах.

В заключении приведены общие выводы, позволяющие точно уяснить смысл и значение результатов диссертации в целом.

Научная новизна работы заключается в том, что установлен смешанный тип кинетики соосаждения никеля и цинка с необратимым переносом заряда, найдена зависимость состава сплава от времени осаждения, рассчитаны транзиенты тока (при включении) и параметры кристаллизационных процессов, доказано наличие механизма непрерывной активации центров кристаллизации и получены новые данные о количественном изменении ионного состава хлоридно-аммонийных растворов в зависимости от потенциала электрода и наличия глицина. Подтверждено мнение, что аномальное осаждение сплава вызвано выпадением гидроксидных соединений вследствие повышения рН приэлектродного слоя, и показана возможность ускорения выделения цинка в присутствии глицина.

Теоретическая и практическая значимость исследования состоит в разработке нового подхода к рассмотрению нуклеации металлов при аномальном соосаждении. Внесен определенный вклад в модификацию моделей трехмерно нуклеации и роста фазы в условиях осаждения сплава при побочном выделении водорода. При этом разработан новый глицинсодержащий раствор для получения покрытий сплавом на основе цинка с варьируемой морфологией и повышенной коррозионной стойкостью в нейтральных средах, причем покрытия перспективны в качестве основы для получения каталитически активного никеля.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов обеспечены использованием современного оборудования, надежными методами обработки результатов, а также хорошим согласованием результатов с ранее полученными литературными данными для других объектов.

Диссертация А. Тинаевой представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном и методическом уровне, её результаты представляют существенную значимость и могут быть использованы в работе ряда организаций, занимающихся процессами получения как коррозионностойких гальванических покрытий, так и новых материалов с электрокаталитическими свойствами для использования в новых электрохимических технологиях.

Замечания к диссертации А. Е. Тинаевой.

1. Скорость выделения водорода, согласно рис. 4.3.3а и 4.3.4а, только в случае раствора Р5 более или менее соответствует обычной электрохимической кинетике (возрастание скорости на порядок при смещении потенциала на 120 мВ). В остальных случаях зависимость от потенциала много слабее. Было бы важно выяснить причину этого.

2. По нашему мнению, плотность центров нуклеации определяется в данном случае, прежде всего, свойствами поверхности золотого электрода; в некоторых случаях, видимо, достигалась максимальная величина (почти 10^7 на кв. см), в других она не успевала быть достигнутой по тем или иным причинам. Для уточнения стоило бы в дальнейшем повторить данную серию экспериментов на других, например, платиновом и стеклоуглеродном электродах с разной подготовкой.
3. При выполнении рентгенофазовых исследований желательнее было бы получить значительно более толстые слои сплава, так как дифракционные пики от медной подложки оказались очень сильными и не позволяют с достаточной определенностью сделать выводы о структуре осадка.
4. Не удалось найти в тексте диссертации ссылку на работу [118].
5. В обзоре литературных данных, несмотря на его обширность (более 200 названий) не отражены многочисленные работы Т.Е. Цупак, которая много занималась исследованиями роли глицина при электроосаждении никеля. Ею же были выполнены работы по измерению рН приэлектродного слоя.
6. В пятой главе утверждается, что замедленный разряд глицинатных комплексов способствует повышению содержания никеля до 17 ат. %. Однако согласно рисунку 4.1.1 при повышении концентрации глицина атомная доля никеля в осадке превышала 50% в ходе соосаждения при -1000 мВ.

Высказанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы и не ставят под сомнение основные ее результаты и выводы.

Заключение.

Диссертационная работа А.Е. Тинаевой является завершённой научно-исследовательской работой, в которой решен ряд актуальных задач в области электроосаждения сплавов цинк-никель, в частности установлены кинетические закономерности и определены диффузионно-кинетические параметры гетерогенного зародышеобразования и роста новой фазы при аномальном электроосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита в присутствии глицина.

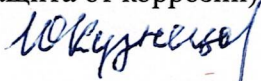
Диссертационная работа А.Е. Тинаевой соответствует паспорту специальности 1.4.6 Электрохимия (пп. 4, 8, 9), и полностью удовлетворяет требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени

кандидата наук, а её автор, Тинаева Алина Евгеньевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 Электрохимия.

Отзыв на диссертационную работу обсужден и утвержден на заседании секции при Ученом совете ИФХЭ РАН «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления» 23 декабря 2025 г., протокол № 9. Присутствовало на заседании 22 членов секции из 30, а также 14 сотрудников Института. Итоги голосования: «за» - 22 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Научный руководитель направления «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления»,

д.х.н., профессор (специальность 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии),



Кузнецов Юрий Игоревич

Заведующий лабораторией Строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН, к.х.н. (специальность 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии)



Поляков Николай Анатольевич

Ведущий научный сотрудник лаборатории Строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН, д.х.н. (специальность 02.00.05 Электрохимия), профессор



Гамбург Юлий Давидович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Тел.: +7 (495) 955 44 87

E-mail: dir@phyche.ac.ru

<https://phyche.ac.ru>

Подписи Ю.И. Кузнецова, Н.А. Полякова
и Ю.Д. Гамбурга заверяю
Секретарь Учёного совета ИФХЭ РАН, к.х.н.



И.Г. Варшавская

23 декабря 2025 г.

