

## **Отзыв официального оппонента**

о диссертации Сапроновой Людмилы Викторовны  
«ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ АМИНОКАРБОНОВЫЕ И КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.05 – Электрохимия

Представленная диссертация является исследованием, актуальным как для практики осаждения гальванопокрытий, так и для детализации теоретических представлений в области электрохимического выделения металлов из растворов, содержащих комплексные ионы. В работе поставлена цель исследования кинетики электровосстановления таких ионов, а также начальных стадий электрокристаллизации никеля. Соответствующие этой цели задачи, связанные с расчетами состава и свойств электролитов, экспериментами по изучению кинетики процессов, включая получение и анализ потенциостатических транзиентов тока в первые секунды после включения поляризации, а также с изучением выхода основного процесса по току и характера получаемых покрытий, успешно решены с привлечением современных электрохимических методов – как экспериментальных, так и расчетных.

Диссертация содержит 170 страниц текста (из них 152 – собственно текст работы, включая 61 рисунок), 16 таблиц и 139 библиографических ссылок. Положения, выносимые на защиту, полностью соответствуют поставленной задаче. Отметим, что автором правильно выбраны основные объекты исследования – растворы никелирования, содержащие несколько различных (но в чем-то сходных) аминокарбоновых и карбоновых кислот.

Работа содержит подробный обзор литературных данных, в котором рассмотрены следующие вопросы: свойства и строение изученных органических кислот, включая их адсорбционные характеристики и комплексообразование с ионами никеля; буферная емкость растворов никелирования и рН гидратообразования; ряд особенностей кинетики восстановления комплексов; механизмы нуклеации и роста, в особенности

касательно выделения никеля из водных растворов. Обзор достоин высокой оценки; диссертанту удалось кратко и четко изложить все указанные темы.

Подробно изложена методика выполненных экспериментов. Очевидно, что подавляющая часть экспериментальной работы выполнена лично Л.В. Сапроновой. Представлены разнообразные методы изучения электролитов и полученных осадков, включая циклическую вольтамперометрию, хроноамперометрию, рентгенофазовый анализ осадков, определение выхода по току. Хорошая воспроизводимость результатов обеспечила достоверность представленных в работе данных и обоснованность сделанных выводов.

Продемонстрированные в диссертации результаты дают достаточно полное представление об объеме, уровне и значимости выполненной работы. Прежде всего, вычислен ионный состав всех изученных растворов. Далее, представлен ряд вольтамперограмм совместного выделения никеля с водородом и выделения водорода из аналогичных растворов, но без ионов никеля; это позволило установить вклад реакции выделения водорода в суммарный процесс. Проанализирована связь вычисленных кинетических параметров со свойствами и концентрациями кислот. На основании этих данных сделаны выводы о механизме процессов и о природе электроактивных частиц. Важным является вывод о том, что одновременно несколько типов частиц могут быть электроактивными, но основную роль все же играют гидратированные ионы никеля. На основании полученных данных вычислены кинетические характеристики процессов и показано, что коэффициент переноса (как и плотность тока обмена) существенно изменяется только в растворах с аспарагиновой кислотой. Следует согласиться с выводами о том, что при высоких концентрациях кислот может иметь место блокирование активной поверхности электрода и накопление высокопрочных комплексных частиц, а также и о том, что возможно наличие предшествующей (но не лимитирующей) химической стадии процесса.

Особо следует обратить внимание на ряд новых данных, относящихся к процессу нуклеации. Хотя в целом эта часть работы выполнена в ставших

уже традиционными представлениях Шарифкера – Хиллса, необходимо указать на использование методов оптимизации, что позволило грамотно выполнить учет параллельной реакции выделения водорода. Вычитание водородной кривой из суммарной отчетливо показало, что получаемая переходная кривая хорошо соответствует механизму мгновенной нуклеации. Найдены величины плотности активных центров и числа атомов в зародыше. Наконец, отметим вычисление коэффициентов диффузии ионов-реагентов, которые оказались в разных растворах сильно различными; к сожалению, диссертант этот интересный результат почти не обсуждает.

В заключительной части диссертации приведены данные о кинетике выделения водорода из растворов органических кислот и о составе, структуре и морфологии полученных никелевых покрытий, а также о выходе металла по току. Здесь наиболее интересным, с нашей точки зрения, является резкое измельчение субзерен в осадках, полученных в присутствии аминокислот (в сравнении с ацетатными и сукцинатными растворами).

Всё перечисленное дает основания считать, что диссертация содержит достаточно материалов, чтобы считать ее достойной присуждения ученой степени кандидата химических наук. При всем этом необходимо указать и на несколько погрешностей (в последующий список включены и пожелания).

1. Мне не удалось найти в тексте указаний, на каком электроде изучалось выделение водорода из растворов кислот. Это желательно было делать на свежесажленном никеле, чтобы приблизить данные к данным по совместному разряду.
2. Было бы интересно сопоставить гравиметрические данные о выходе по току с данными, полученными независимо по разряду водорода из кислот.
3. Наряду с кривыми, полученными при развертке потенциала (кстати, 50 мВ/с это довольно много), желательно было бы получить стационарные или квазистационарные поляризационные кривые.

4. Стоило бы дополнительно уточнить вывод о том, что «все частицы являются электроактивными» (с. 104): это бывает редко.
5. Было бы интересным попытаться связать данные о размерах субзерен с результатами исследования скоростей нуклеации и роста в соответствующих растворах, а о коэффициентах диффузии – с составом растворов по комплексным ионам.
6. Выход по току в нескольких местах именуется на английский манер «токовой эффективностью»; в русской литературе этот термин не принят.
7. Литературные данные об адсорбции аминокислот относятся не к никелю, а к другим металлам, и не всегда эти данные можно переносить на никель.
8. Наличие в осадках до 6% углерода и 4% кислорода говорит о том, что исследовались только поверхностные слои: основная масса осадков вряд ли содержит менее 99% никеля. В этом желательно было убедиться с помощью традиционного химического анализа.
9. Не уверен, что можно непосредственно связывать скорость разряда с константой устойчивости комплекса (с. 104).
10. Есть несколько мелких замечаний: этанол не стоит именовать этиловым спиртом, атомную массу никеля лучше взять 58,7 а не 59, константа Шеррера это, по-моему, 0,94, а зависимость ее от разных факторов – это уже относится не к константе, а скорее к дополнительным множителям, обозначение  $\Phi$  для функции закомплексованности не вынесено в список обозначений, а только введено в тексте задолго до того места, где эта величина вычисляется. Формулы (4.3) в книге (126) найти не удалось, наверное, имелась в виду ссылка (129). Замечено также несколько опечаток.

Оценивая работу в целом, можно отметить, что указанные недостатки вполне исправимы и не мешают сделать вывод о том, что данная диссертационная работа соответствует тому уровню требований, который

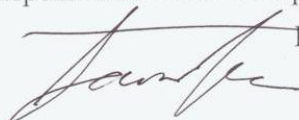
предъявляется к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а также соответствует заявленной специальности «Электрохимия».

Автореферат отражает все основные результаты диссертации. Эти результаты опубликованы в виде статей в рецензируемых журналах и неоднократно доложены на конференциях, в том числе с международным участием.

Диссертация Л. В. Сапроновой является законченной научно-квалификационной работой, которая соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Автор диссертации Л. В. Сапронова заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук.

Ведущий научный сотрудник Института  
физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
д. х. н., профессор Гамбург Юлий Давидович



12 мая 2016 года

Москва, Ленинский просп. 31, тел. 8-495-4236390, e-mail j\_gamburg@mail.ru

Подпись Ю. Д. Гамбурга заверяю.  
Ученый секретарь Института, канд. хим. наук

И. Г. Варшавская

