

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Сапроновой Людмилы Викторовны
«Электроосаждение никеля из водных растворов, содержащих
аминокарбоновые и карбоновые кислоты», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 –
Электрохимия

Актуальность темы исследования

Никелирование является одним из наиболее распространенных процессов в гальванотехнике. Для получения никелевых покрытий используются различные электролиты. Кинетические закономерности электрохимических процессов во многом определяются составом электролита. Следует отметить, что электроосаждение никеля из комплексных электролитов представляет собой сложный процесс, зависящий от множества факторов. Одним из них является природа лиганда комплексного иона, способная в значительной степени повлиять на кинетику электрохимического процесса, морфологические и структурные характеристики осадка.

В качестве лигандов представляют интерес анионы органических кислот, способствующие увеличению буферной ёмкости электролита и рН гидратообразования никеля. Это актуально в связи с протеканием на поверхности электрода побочной катодной реакции выделения водорода. В настоящее время известны электролиты, содержащие карбоновые, дикарбоновые, аминокрбоновые кислоты. При этом наблюдается большое разнообразие в их структуре, природе функциональных групп, влияющее на как на характеристики электролитов, так и на протекание электродных процессов на границе раздела фаз при катодной поляризации. К особенностям электролитов никелирования, содержащих органические кислоты, относятся их сложный ионный состав, включающий различные комплексные ионы, характеризующиеся соответствующими константами устойчивости. При этом ионный состав электролита может изменяться в ходе электрохимического процесса, что наряду с недостаточностью теоретических и экспериментальных знаний о кинетических закономерностях электровосстановления требует более детального изучения данных систем.

Диссертационная работа Л.В. Сапроновой, посвященная исследованию кинетики электровосстановления комплексных ионов никеля и начальных стадий электрокристаллизации никеля из слабокислых растворов, содержащих карбоновые и аминокрбоновые кислоты, несомненно, является актуальной.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Л.В. Сапроновой состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы, включающего 139 наименований публикаций российских и зарубежных авторов. Работа изложена на 170 страницах, содержит 61 рисунок и 16 таблиц.

Диссертация представляет собой завершённое научное исследование,

грамотно написанное и аккуратно оформленное. Рисунки, таблицы и список литературы соответствуют требованиям ГОСТ. По каждой главе и по работе в целом сделаны четкие обоснованные выводы.

Научная новизна полученных результатов

Автором в ходе выполнения диссертационного исследования получен ряд новых результатов, из которых наиболее значимыми являются следующие:

1. На основании данных термодинамического расчёта проведён сравнительный анализ равновесного ионного состава электролитов никелирования в зависимости от природы карбоновых и аминокарбоновых кислот, а также их концентраций при значении рН 5.5. Рассчитаны величины буферной ёмкости растворов, рН гидратообразования никеля и выявлены корреляции с ионным составом электролитов.
2. Проведён сравнительный анализ экспериментальных данных по кинетике электроосаждения никеля из комплексных электролитов с различными органическими кислотами в широком интервале концентраций и реакции выделения водорода из растворов этих кислот при рН 5.5. Предложены и обоснованы наиболее вероятные механизмы процессов.
3. Впервые методами вольтамперометрии и хроноамперометрии исследованы кинетика нуклеации и роста никелевых частиц в электролитах, содержащих аминокарбоновые и карбоновые кислоты. Установлен механизм зародышеобразования, рассчитаны основные характеристики процесса. Построены парциальные кривые осаждения металла и выделения водорода.
4. Установлено влияние природы органической кислоты на токовую эффективность процесса осаждения, структуру и морфологию никелевых осадков.

В целом, полученные в диссертационной работе результаты представляют собой новые знания в области электрохимии.

Практическая значимость результатов

Диссертантом получены данные о кинетических закономерностях процесса электроосаждения никеля из растворов, содержащих карбоновые и аминокарбоновые кислоты, которые могут служить основой для подбора условий проведения процессов нанесения никелевых гальванических покрытий с заданными свойствами из комплексных электролитов.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов обусловлены применением комплекса электрохимических методов исследования (циклическая и линейная вольтамперометрия, хроноамперометрия, метод вращающегося дискового электрода) и современных физических методов исследования структуры и морфологии покрытий (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия).

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается корректно принятыми допущениями и статистической обработкой

экспериментальных данных. Выводы по диссертации отражают основные результаты исследований автора. Обоснованность выводов обеспечена их согласованностью с достижениями современных зарубежных и российских научных школ в области электрохимии.

Результаты диссертации докладывались на международных и всероссийских конференциях. Они достаточно полно изложены в 18 печатных работах, среди которых 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Замечания по диссертационной работе

По тексту диссертации имеются следующие замечания:

1. Среди положений, выносимых на защиту, не очень чётко сформулировано первое положение. Необходимо точнее указать, как кинетические характеристики процесса электроосаждения никеля из электролитов, содержащих amino- и карбоновые кислоты зависят от констант устойчивости комплексов никеля.
2. Автор утверждает, что на катодных потенциодинамических кривых, полученных в электролитах никелирования (рис. 4.1) имеется максимум при потенциалах $-0.81 \dots -1.24$ В, соответствующий процессу восстановления ионов никеля. Однако, судя по рисунку, максимум располагается при потенциалах около $-0.95 \dots -1.10$ В.
3. В диссертации достаточно аргументированно обоснован смешанный диффузионно-кинетический механизм процесса электроосаждения никеля в исследуемых электролитах. В частности, установлено, что на зависимостях плотности тока осаждения никеля от скорости вращения дискового электрода (рис. 4.13) выделяются два линейных участка, отвечающих диффузионному и кинетическому протеканию процесса. Но вместе с тем, неясно, почему утверждается о преобладающем контроле стадии переноса заряда.
4. Автором изучена зависимость выхода по току никеля от катодного потенциала (рис. 6.2) и при этом не выявлено чёткой корреляции. Выход по току меняется в широких пределах, в зависимости от природы карбоновых и аминокарбоновых кислот. В работе делается ряд предположений, но не даётся однозначного объяснения этого явления.
5. В работе исследовано влияние природы лиганда на морфологию и структуру полученных никелевых осадков. Показано, что мелкие кристаллы никеля формируются в электролитах с аминокислотами, а наибольшие в растворах с уксусной и янтарной кислотами. Однако, подробно не анализируются причины данного влияния.

Сделанные замечания не умаляют достоинств диссертации и не сказываются на общей положительной оценке работы.

Заключение

Диссертация Л.В. Сапроновой является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне и содержащей решение задачи, направленной на установление кинетических закономерностей

процесса электроосаждения никеля из комплексных электролитов.

Диссертационная работа соответствует критериям Положения о присуждении учёных степеней от 24 сентября 2013 г. № 842 и паспорту специальности 02.00.05 – Электрохимия. Учитывая актуальность и научную новизну полученных результатов, большой объем экспериментальной работы, обоснованность и достоверность сделанных выводов, считаю, что Сапронова Людмила Викторовна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Заведующий кафедрой «Машины и аппараты
нефтегазовых, химических и пищевых производств»
Энгельсского технологического института (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
доктор технических наук, доцент

Целуйкин
Виталий Николаевич

10 мая 2016 г.

Подпись В.Н. Целуйкина заверяю
Секретарь Ученого совета
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
кандидат химических наук, доцент



10 мая 2016 г.


Т.О. Рябухова

Энгельсский технологический институт (филиал) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

413100 Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17

тел.: 8-8453-95-35-53

e-mail: tseluikin@mail.ru