

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по организации научной и  
проектно-инновационной деятельности

Южного федерального университета

д.э.н., доцент

И.К. Шевченко

апреля 2016 года



### ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» о диссертационной работе 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

Диссертационная работа Сапроновой Л.В. является продолжением известных исследований, проводимых в Воронежском государственном университете и посвященных электроосаждению никеля из комплексных электролитов, модифицированных различными органическими добавками. Электроосаждение металлов из комплексных электролитов представляет весьма сложную задачу, так как присутствие в системе комплексных молекул и ионов различного состава и прочности накладывает дополнительные сложности при изучении кинетики и механизма электродного процесса. Чаще подобные системы применяются при электроосаждении «нормальных» металлов, характеризующихся низкими поляризациями при выделении из простых электролитов, для повышения рассеивающей способности, улучшения качества и свойств покрытий. Однако и при получении покрытий т.н. «инертных» металлов, к которым относится никель, использование комплексных электроли-

тов является перспективным для расширения токовых интервалов, формирования мелкокристаллических никелевых осадков с разнообразной структурой, морфологией и свойствами.

В качестве лигандов в электролитах никелирования исследованы анионы органических кислот, которые, как известно, способствуют увеличению буферной емкости растворов и рН гидратообразования никеля, что актуально в связи с протеканием на поверхности электрода побочной катодной реакции выделения водорода. Выбор добавок логически обоснован: они нетоксичны, доступны, а процессы, протекающие в электролитах с их участием, приводят к формированию комплексных частиц различного состава и прочности в зависимости от природы и концентрации кислоты, что оказывает существенное влияние на кинетику катодного процесса, состав и структуру осадков. Накопление экспериментального материала по кинетике и механизму процессов, протекающих в объеме электролита и на электродной поверхности, дополненное математическими расчетами, будет способствовать разработке научно обоснованного подхода к решению проблемы прогнозируемого ведения процесса электролиза, обеспечивающего получение катодных осадков с заданным комплексом свойств. В связи с этим, диссертационная работа Сапроновой Л.В. имеет как фундаментальное, так и вполне практическое значение: изучить взаимосвязь “состав электролита – характеристики покрытий”.

Научную новизну темы диссертационной работы Сапроновой Л.В. определяют следующие основные моменты:

– автором **впервые** исследована кинетика нуклеации и роста никелевых частиц в электролитах, содержащих аминокарбоновые и карбоновые кислоты;

– установлен механизм зародышеобразования, рассчитаны основные кинетические характеристики процесса, построены парциальные кривые осаждения металла и выделения водорода;

– установлено влияние природы органической кислоты на токовую эффективность процесса осаждения, структуру и морфологию никелевых осадков.

В качестве основных результатов диссертационной работы, новизна которых не вызывает сомнений, выделим следующие:

1. Кинетические характеристики процесса электроосаждения никеля определяются константами устойчивости комплексов никеля, содержащих amino- и карбоновые кислоты. 2. Процесс электрокристаллизации никеля описывается моделью множественного зародышеобразования и роста 3D кристаллитов в условиях лимитирующей объёмной диффузии и параллельно протекающей реакции выделения водорода.

3. Природа органической кислоты оказывает влияние на такие параметры нуклеационного процесса, как плотность числа активных центров, коэффициент диффузии ионов никеля, скорость зародышеобразования, но не влияет на размер критического зародыша.

4. Максимальные значения рН гидратообразования достигаются при определенном соотношении концентраций кислоты и ионов никеля, когда в растворе присутствуют комплексы с максимальным числом лигандов, и зависят от константы их устойчивости.

5. Электроосаждение никеля из электролитов, содержащих карбоновые кислоты, характеризуется высокой токовой эффективностью, практически не зависящей от природы кислоты и величины катодного потенциала, но ограниченной значением потенциала, при котором достигается величина максимального рН гидратообразования никеля.

Структура диссертационной работы традиционна. Она состоит из введения, 6 глав, в которых представлено основное содержание исследования, выводов и списка цитируемой литературы из 139 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Автореферат и публикации в полном объеме отражают содержание диссертационной работы. Выводы логически следуют из текста работы.

В качестве замечаний и пожеланий хотелось бы отметить следующее:

1. Большинство графиков в работе демонстрируют зависимость различных параметров от концентрации кислот, по-видимому, они строились по точкам, но точки нанесены не на всех рисунках (№№ 3.6, 3.8, 3.10, 3.11).

2. В работе делаются предположения об адсорбции компонентов электролита, в первую очередь, карбоновых кислот на никелевом электроде, что, по мнению автора, существенно осложняет катодный процесс, но отсутствуют данные, которые могли бы подтвердить эти предположения, например, измерения емкости электрода в фоновом растворе и в присутствии ПАВ.

3. Не корректно изображены структуры комплексов  $Ni^{2+}$  на рис. 3.1-3.4: разные по характеру образования связи (ковалентные и координационные) желательно по-разному обозначать на схемах, а не унифицировать их все стрелками, как на рис. 3.1, или линиями, как на рис. 3.3. По этим схемам получается, что никель то одно- (рис. 3.4а и 3.4г), то двух- (рис. 3.4б-в), то трехвалентен (рис. 3.2а) и т.д.

4. В таблице 3.1 приведены константы устойчивости комплексов никеля с фрагментами изученных кислот, которые взяты из литературных источников и, несомненно, важны для понимания того, какие электроактивные частицы могут принимать участие в электродных реакциях. Отсутствует сравнение их с константами устойчивости аквакомплексов никеля, которые, как известно, весьма прочны [61] и должны конкурировать с другими комплексами в растворе. Тем более, что в конце работы (на стр.108) делается вывод, что именно ионы  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  вносят наибольший вклад в кинетику процесса.

5. В работе проведено глубокое систематическое исследование не только кинетики и механизма процесса электроосаждения никеля, но и параметров осадков: их микроструктуры, шероховатости и т.д. В связи с этим, желательно было бы высказать определенные практические рекомендации по составу и режиму работы эффективного электролита для формирования никелевых покрытий с оптимальным набором полезных свойств.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не затрагивают сути работы, которая оставляет весьма благоприятное впечатление.

Результаты диссертационного исследования достаточно полно опубликованы, обсуждены на международных и всесоюзных конференциях.

Диссертационная работа Сапроновой Людмилы Викторовны «Электроосаждение никеля из водных растворов, содержащих аминокарбоновые и карбоновые кислоты» соответствует требованиям п.п. 9 - 11 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в ней решена актуальная задача, имеющая существенное значение для электрохимии сопряженных электродных реакций, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв подготовлен к.хим.н.(02.00.05 электрохимия), доцентом кафедры электрохимии химического факультета Южного федерального университета Скибиной Лилией Михайловной (344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7.тел.:+7 (863) 297-51-51, e-mail: skibina@sfedu.ru).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры электрохимии Южного федерального университета 11 апреля 2016 года, протокол №154.

Доктор химических наук, доцент,  
зав. кафедрой электрохимии  
химического факультета  
Южного федерального университета

Бережная  
Александра Григорьевна

Подпись, дата

20.04.2016

344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7.  
Тел.:+7 (863) 218-40-00 доб. 11486,  
e-mail: ber@sfedu.ru

