

**Отзыв официального оппонента**  
**о диссертации Елисеева Дмитрия Сергеевича «Анодный синтез и**  
**фотоэлектрические параметры оксидных пленок на меди и  $\alpha$ -латунях»,**  
**представленной на соискание ученой степени кандидата химических**  
**наук по специальности 02.00.05 – электрохимия**

**Актуальность темы исследования.** Химические и физико-химические свойства меди и ее ценность как конструкционного материала в целом ряде случаев определяются свойствами поверхности, на которой самопроизвольно формируются оксидные образования либо их целенаправленно создают электрохимической обработкой. В одних случаях поверхностные оксиды играют негативную, в других – позитивную роль. Однако, кинетика формирования поверхностных оксидов меди –  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  изучена недостаточно глубоко, что не позволяет целенаправленно управлять процессами их формирования на материнской фазе или снятия с нее.

Представляет принципиальный интерес и изучение характера влияния фотооблучения на физико-химические свойства указанных поверхностных оксидов и кинетические характеристики их нарастания в процессе анодного окисления металлической меди. Именно изучению этих вопросов и посвящена рассматриваемая диссертация, в связи с чем она несомненно актуальна как в теоретическом, так и прикладном отношении, а ее цель и частные задачи, решению которых работа посвящена, указывают на возможность получения существенно новых научных результатов. Это же касается как разработки новых методов исследования, так и получаемых в

диссертации результатов. Таким образом, новизна и практическая значимость в рассматриваемой диссертационной работе также несомненны.

### Общая характеристика работы

Давая самую общую характеристику диссертации, отметим, что она изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка, 20 таблиц и список цитированных источников, составляющих 150 наименований. Ряд математических преобразований совершенно закономерно вынесен в приложения. Таким образом, математические процедуры не заслоняют физико-химическую и электрохимическую стороны решаемых задач.

Отметим, что из 150 цитируемых источников 67 представлены публикациями в ведущих международных журналах, что составляет почти 45% от общего числа работ. Это позволяет считать, что автор диссертации хорошо знаком не только со смежными работами отечественных авторов, в том числе и таких корифеев как И.К. Маршаков, В.В. Лосев и др., но и публикациями зарубежных исследователей.

Диссертация удачно и очень логично структурирована. Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором обобщены известные литературные данные по тематике диссертационной работы. В ней существенное внимание уделено термодинамике и кинетике оксидообразования на меди и цинке, как втором компоненте латуни. Обобщены существующие представления об особенностях избирательного растворения твердых растворов замещения вообще и  $\alpha$ -латуней в частности. Рассмотрены теоретические основы использования вращающегося дискового электрода с кольцом, возможности и ограничения метода. Отдельные параграфы I-й главы посвящены обобщению современных представлений о фотохимии металлоксидных границ раздела и соответствующих данных

касающихся характеристики поверхностных оксидных слоев. Глава I написана критично с четко выраженным собственным мнением автора.

Используемые многочисленные методы исследования полностью отвечают современному уровню подобных работ (глава II), а полученные посредством их результаты не вызывают сомнений. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами. Методы исследования полностью перечислены и рассмотрены в диссертации и автореферате, и мы не будем на них останавливаться.

Глава III диссертации посвящена не изложению, а, что особенно важно, выработке критериальных параметров для оценки природы и кинетики парциальных стадий процессов. Эти данные далее явились теоретической базой дальнейших экспериментальных исследований и интерпретации полученных результатов.

**Принципиально новым и важным** является следующее:

1. Учет автором химического растворения оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  и получение соответствующих аналитических зависимостей.
2. Используемая процедура оценки парциальных скоростей параллельных химических и электрохимических реакций формирования оксидов меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  и их возможного растворения.

Ключевым моментом, в частности, как справедливо указывает и сам автор, является обработка результатов измерений на ВДЭК, полученных в процессе поляризации кольца и после ее прекращения. Этот подход позволил дифференцировать результаты, обусловленные химическими и электрохимическими процессами, так как кинетика первых не связана с потенциалом электрода.

3. Детально представлены химический и аналитический (математический) анализ кинетических особенностей реакции химического растворения оксида меди (I).

4. Автором получены критериальные величины 2D-нуклеации, характеризующие природу лимитирующей стадии – собственно кинетику либо диффузионный массоперенос, причем отдельно на начальном и конечном этапах (диффузионная кинетика), т.е. в разные периоды роста оксидов, необходимые для интерпретации экспериментальных данных.

5. Существенно новым является развитый автором подход, связанный с учетом эффектов перекрывания зародышей новой фазы как фактора изменения нуклеации во времени.

6. Принципиально новым явился учет характера возможных изменений тока на кольцевом электроде после отключения анодного тока.

7. Новым является и подход к хроноамперометрии кольца, при котором учитывается природа контролирующей парциальной реакции – химического растворения  $\text{Cu}_2\text{O}$  в ситуациях А (когда активность сформированной оксидной фазы равна 1) и Б (когда активность формирующейся оксидной фазы меньше 1), либо скоростью определяющей является объемная диффузия.

Для всех указанных случаев развит математический аппарат, получены условия линеаризации хроноамперограмм кольца и разработана соответствующая графическая интерпретация кинетики протекающих процессов.

8. Впервые детально рассмотрен процесс нуклеационного роста оксидной фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  и дифференцированы кинетические и диффузионные режимы.

Глава IV посвящена экспериментальной оценке величины парциальных токов параллельных процессов при анодном окислении меди и сплава ( $\alpha$ -латуни)  $\text{Cu}_{15}\text{Zn}$  в щелочной среде. Для интерпретации экспериментальных результатов используются критериальные величины, полученные и проанализированные в главе III в виде аналитических зависимостей.

**Принципиально новыми** в этом разделе являются следующие экспериментальные данные и их интерпретация:

1. Хроноамперограммы медного дискового электрода в широком интервале потенциалов при фиксированном потенциале кольца; линеаризованные зависимости, полученные в тех же условиях, позволяющие дифференцировать скорости анодного и потенциалнезависимого процессов оксидообразования, активного анодного растворения материнской фазы и оценить эффективную константу скорости химического растворения.

2. Разработанная автором методика оценки термодинамической активности оксидной пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  как функции величины потенциала дискового электрода и продолжительности поляризации меди.

3. Хроноамперограммы при использовании латуни  $\text{Cu}_{15}\text{Zn}$  в широком интервале потенциалов диска и фиксированном потенциале кольца, что позволило проследить те же закономерности, что и на меди, оценить и сопоставить соответствующие параметры на  $\text{Cu}$ - и  $\text{Cu}_{15}\text{Zn}$  – электродах.

4. Оценка кинетических параметров процессов с учетом степени заполнения поверхности оксидной фазой. Формулировка алгоритма расчетов и оценка параметров констант скоростей анодного оксидообразования (а), химического формирования  $\text{Cu}_2\text{O}$  (с) и его химического растворения (d). Причем качественно характер зависимости констант скоростей от потенциала близок (а и с) для случаев А и Б, определенных в отзыве ранее.

В главе V рассмотрены и обобщены экспериментальные данные анодного формирования оксидов меди и их фотоэлектрохимические параметры на  $\alpha$ -латунях со сверхравновесным вакансионным (дефектным) поверхностным слоем.

Автору впервые удалось оценить следующие принципиально **важные** показатели:

1. Мольную долю сверхравновесных вакансий на  $\alpha$ -латунях в широком интервале концентраций цинка (10 – 30 ат. %) как функцию потенциала избирательного растворения цинка, представляющего собой электрохимически более активный компонент, плотность заряда в ходе

избирательного растворения и протяженность диффузионной зоны в условиях твердофазной диффузии.

Показано, что концентрация вакансий при  $E = \text{const}$  сложно зависит от концентрации цинка, систематически возрастая с анодным сдвигом потенциала  $\alpha$ -латуней. Неожиданным является лишь снижение концентрации вакансий с повышением содержания цинка в  $\alpha$ -латунях с 20 до 30 ат. %. То же касается и ширины диффузионной зоны.

2. Впервые получены данные, характеризующие кинетику оксидообразования в условиях дефектного (по Zn) поверхностного слоя материнской фазы. Причем форма вольтамперограмм исходной и анодно-модифицированной материнских фаз практически тождественна и не зависит от концентрации вакансий при ее изменении на 4 порядка. Вновь показано наличие особенностей в поведении  $\alpha$ -латуни с 30 ат % цинка, когда вместо роста высоты пиков, характеризующих формирование оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , наблюдается их снижение.

3. Впервые получены экспериментальные данные, характеризующие емкость ( $C_{\text{спл}}$ ) на границе раздела  $\alpha$ -латуни как функции концентрации цинка до и после проведения процедуры избирательного растворения более электрохимически активного компонента. Причем  $C_{\text{спл}}$  слабо зависит от содержания цинка и многократного возрастания концентрации вакансий. Коэффициент возрастания емкости не превышает 1,8 ( $E = -0,1 \text{ В}$ ) и близок для сплавов  $\text{Cu}_{10}\text{Zn}$  и  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}$  как без, так и с проведением процедуры избирательного растворения. Следовательно, природа строения двойного электрического слоя при этом практически не меняется. Снижается толщина оксидной пленки при переходе от сплава  $\text{Cu}_{20}\text{Zn}$  к  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}$ , что принципиально важно, так как характеризует условия твердофазной диффузии атомов цинка.

4. Впервые количественно оценены потенциалы плоских зон и концентрация носителей заряда в оксидах  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  на  $\alpha$ -латунной

подложке как функция потенциала избирательного растворения и изменения концентрации цинка в сплаве.

5. Определены фототоки и фотопотенциалы на  $\alpha$ -латунях как функция содержания цинка, предварительного избирательного растворения более активного компонента и продолжительности последствия.

6. Изучена зависимость фототока от толщины оксидной пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\lambda = 0,4$  мкм и  $\Phi_0 = 3 \cdot 10^{15}$  фотон/с·см<sup>2</sup>) и АСМ – структура  $\text{Cu}_2\text{O}$  на сплавах  $\text{Cu}_{15}\text{Zn}$  и  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}$  после минутной анодной поляризации, ведущей к избирательному растворению цинка.

Таким образом, все задачи, поставленные при выполнении диссертационной работы, решены, а ее цель достигнута. Основные результаты отражены в положениях и выводах, обоснованность которых подтверждается согласованностью полученных в работе экспериментальных результатов с известными литературными данными. Вместе с тем, имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Величина коэффициента улавливания кольца может существенно зависеть от толщины ( $L$ ) оксидной пленки, что отмечает и сам автор (уравнение 3.126), тем более что  $L$  может достигать 0,1 мкм и быть соизмеримой с толщиной тефлоновой прокладки между диском и кольцом. Последняя величина вообще не указана. Это следует проанализировать.

2. Автор рассматривает поверхностную оксидную пленку как энергетически равноценную, хотя это может быть и не так. Тогда следовало бы учесть фактор энергетической неоднородности. Очень интересна точка зрения автора на этот вопрос.

3. Не ясно, почему после уравнения (3.22) идет (3.25) – стр. 67 и лишь потом (3.24), а (3.23) нет вообще. Это видимо технический сбой?

4. Следовало бы пояснить появление уравнения (3.32) или дать ссылку на источник.

5. Иногда выражения, используемые автором не конкретны. Например, на стр. 82 «...величина параметра  $a$  может быть довольно значительна».

6. Не ясно, почему с переходом к  $\alpha$ -латуни  $\text{Cu}_{30}\text{Zn}$  происходит изменение характера влияния концентрации цинка на ряд важных характеристик поверхностного оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  – концентрацию вакансий, толщину диффузионного слоя? Хотелось бы знать точку зрения автора.

Указанные замечания, по существу, являются постановочными и не влияют на общую оценку диссертации. На большинство их, видимо, сегодня нет ответа. Но у соискателя, несомненно, есть свои взгляды на эти проблемы, либо возможные пути их решения в будущем. Хотелось бы знать его подходы.

### Заключение

В целом, представленная к защите диссертация оставляет очень хорошее впечатление по глубине и новизне подходов к теоретическому анализу решаемой в ней проблемы, формулированию критериальных параметров для оценки кинетики параллельных реакций и вкладу каждой из них в суммарную реакцию, состоящую из сложного клубка процессов, скорость которых может лимитироваться различными факторами (глава III). Причем каждый из критериальных параметров эффективно используется далее при анализе экспериментальных результатов (главы IV и V).

Диссертация написана очень грамотным научным русским языком, практически без технических сбоев за очень малым исключением. Она полностью соответствует паспорту специальности 02.00.05 – Электрохимия. В ней решена важная задача кинетики роста оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  на поверхности меди и  $\alpha$ -латуней в различных условиях избирательной ионизации цинка, фотополяризации и др. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Рассматриваемая диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности, новизне результатов и их практической значимости полностью соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней № 842 от 24 сентября 2013 г. и



последующим нормативным документам ВАК РФ, а ее автор, Елисеев Дмитрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - Электрохимия.

03.05.2017

Официальный оппонент:

доктор химических наук (05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии), профессор, профессор кафедры химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» Шель Наталья Владимировна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет»

392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106

Тел. 8-902-726-65-72

e-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)

Подпись д.х.н., профессора

Натальи Владимировны Шель заверяю

Ученый секретарь Ученого совета ФГБОУ ВО

«Тамбовский государственный технический университет»



Г.В. Мозгова

03.05.2017г.