

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Никитина Вячеслава Сергеевича «Формирование рыхлых осадков цинка при стационарных и нестационарных режимах электролиза», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертационная работа Никитина В.С. выполнена на кафедре технологии электрохимических производств ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в соответствии с планами вуза. По объему, структуре, количеству публикаций по теме диссертации (7 статей в журналах из перечня ВАК, в т.ч. входящих в базы данных WoS и Scopus, 7 тезисов докладов российских и международных конференций) работа соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям.

Актуальность темы

Разработка методов и критериев, позволяющих в процессе электроосаждения эффективно управлять структурой и свойствами осадков, является актуальной задачей современной электрохимии. Это относится и к электролитическому способу получения рыхлых осадков цинка, пригодных для изготовления широко востребованных в ряде отраслей промышленности порошков цинка заданного гранулометрического состава. Работа Никитина В.С., направленная на установление количественных закономерностей роста рыхлых осадков цинка в различных режимах электролиза, создает научную базу для решения этой проблемы, поэтому ее актуальность не вызывает сомнения.

Обоснованность методов исследования

Автором были использованы как электрохимические (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хроноамперометрия, импедансная спектроскопия), так и физические (методы БЭТ и определения маслосемкости, волюмометрические

измерения, сканирующая электронная микроскопия) методы исследования. Применение этих методов соответствовало конкретным экспериментальным задачам по определению диффузионных параметров, площади электрода с рыхлым осадком, объема выделившегося водорода, а также морфологии осадков цинка, полученных в гальваностатическом, потенциостатическом и импульсных режимах электролиза.

Достоверность результатов

Совокупность использования сертифицированного современного оборудования и надежных методик подготовки и проведения измерений позволила получить воспроизводимые экспериментальные результаты. Погрешность экспериментов оценивали на основе стандартных методик статистической обработки данных.

Достоверность полученных значений коэффициентов диффузии, фрактальной размерности, а также зависимостей физических свойств осадков от времени и толщины осадка обоснована использованием корректных методов расчета. Достоверность результатов импедансной спектроскопии обеспечивается расчетом по адекватным эквивалентным схемам.

Научная новизна

Научная новизна заключается в том, что:

- показана возможность определения площади рыхлых осадков посредством электрохимических методов без удаления осадка с электрода, определена разрешающая способность предложенных методик;

- найдено скейлинговое соотношение, позволяющее рассчитать фрактальную размерность рыхлых осадков металлов;

- в рамках единой схемы проанализированы изменения скорости роста, морфологии и характеристик рыхлого осадка цинка в интенсивных импульсных режимах длительного электролиза в широком интервале продолжительностей импульсов и пауз (от 1 до 30 с).

- объяснены изменения динамики роста и плотности рыхлых осадков цинка в импульсных режимах по сравнению с гальвано- и потенциостатическими условиями.

- предложены критерии, характеризующие влияние параметров импульсных режимов на морфологию и свойства рыхлых осадков цинка.

Обоснованность моделей и применения математического аппарата

Уравнения для расчета параметров осадка, интегральных и дифференциальных характеристик электрохимического процесса, модели импеданса электрода применены обоснованно. Феноменологическая модель, использованная автором для расчета структурных характеристик рыхлых осадков цинка, позволила примерно оценить число вершин дендритов и их диаметр в различных режимах электроосаждения.

Степень обоснованности выводов

Выводы, сделанные в диссертации Никитина В.С., резюмируют общее содержание работы, обоснованы и непротиворечивы.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций

Значимость работы состоит в установлении закономерностей и критериев, позволяющих прогнозировать условия получения рыхлых осадков заданной структуры и свойств при интенсивных импульсных режимах электролиза. В практическом плане также весьма полезны предложенные методики определения площади электрохимически активной поверхности рыхлых осадков металлов.

Наличие внутреннего единства работы

Работа обладает внутренним единством: полученные результаты соответствуют поставленным целям и задачам, содержание автореферата – основным идеям и выводам диссертации, текст работы – опубликованным Никитиным В.С. статьям и тезисам, а тема диссертации – заявленной научной

специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата

Работа, в целом, написана грамотно, логично, выдержана в научном стиле. Претензий к оформлению автореферата нет. В тексте же диссертации имеются опечатки (например, в некоторых предложениях на с.12, 37, 39 “ток” следует заменить на “плотность тока”; с.13, абз.3 “влияние на дисперсность влияет”; с.16, абз.2 “в малых области перенапряжений”; с.18, абз.4 “авторы наблюдали было замечено соблюдение”; с.99, абз. 2,3 вместо (4.10) должно быть (4.8) и т.д.) и неудачные выражения (например, с.11, абз.2 “с одновременным уменьшением” следует заменить на “при снижении”; с.37, абз.1 “разных по природе” следует заменить на “ряда других”; с.38, абз.2 должно быть “ $24\pm 1^\circ\text{C}$ ” и т.д.). В уравнениях (1.3), (3.1), (3.5) не все обозначения расшифрованы; в (1.19) должно быть A_{Me} вместо M , в (3.2) $2\sqrt{D_i t}$, в (3.7) $A - BI / S$, в (4.14) V_{Me} ; не пояснен принцип расчета по уравнению (4.15). На рис. 3.5 по оси ординат не $\ln\tau$, а $(\ln\tau)/2$; на рис. 3.10, 3.12, 3.13 не хватает точки пересечения на эквивалентной схеме; на рис. 4.20-4.26, 4.29-4.34, 4.36, 4.37 вместо “ $\tau_{имп_}\tau_{п}$ ” должно быть “ $\tau_{имп}/\tau_{п}$ ”. В таблицах: 3.3 – не приведена средняя емкость двойного слоя на электроде без рыхлого осадка, что противоречит указанному на с.66, 6 стр. снизу; 4.1 – пропущен режим 1/1. Раздел 2.2 недостаточно четко структурирован.

Вопросы по сути работы

1. На основании чего сделаны выводы о том, что размер линейных деталей рельефа, доступных для метода хронопотенциометрии ~ 7 мкм (с.62), и что “поверхность рыхлого осадка сохраняет фрактальные свойства вплоть до масштаба 10 нм” (с.70)?
2. В каких случаях и как можно использовать предложенное в работе скейлинговое соотношение (3.14)?

3. Чем обусловлен выбор коэффициента истощения ($K_i=6$)? На какую область токов (по крайней мере, качественно) можно распространить сделанные в работе выводы о влиянии режимов электролиза на морфологию и свойства рыхлых осадков?
4. Чем обусловлена точность расчета структурных характеристик рыхлых осадков по модели, предложенной в работе [66] для гальваностатических условий, в случае других режимов электроосаждения?
5. Почему рассчитанный начальный диаметр вершин дендритов, образовавшихся в режиме импульсного потенциала ($\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}} = 30/30$, $E = -0.38$ В) значительно больше значений этого параметра для других режимов, в том числе и для потенциостатического при $E = -0.38$ В (рис. 102)?
6. Автор пишет, что критерием возможности получения на электроде рыхлого осадка будет выполнение условия $k > 1$ (с.108). Для режима $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}} = 1/15$ это условие также выполняется (табл. 4.2), но в эксперименте был получен компактный осадок (с.108). Значения k , приведенные в табл. 4.2 рассчитаны как отношение времени импульса к переходному времени на гладком электроде ($\tau = 0.9$ с), в то же время на с.111 упоминается об изменении τ из-за развития поверхности рыхлого осадка. Прокомментируйте эти противоречия.
7. Можно ли дать конкретные рекомендации по выбору режима и параметров электролиза для получения рыхлых осадков с заданными свойствами?

Заключение

Сделанные замечания не снижают общую высокую оценку диссертационной работы Никитина В.С., которая, в целом, может быть охарактеризована как научно-квалификационная работа, содержащая решение актуальной задачи по выявлению закономерностей формирования рыхлых осадков цинка в различных режимах электролиза. Работа имеет перспективы в плане практического применения для развития технологий, позволяющих управлять структурой и свойствами рыхлых осадков. Содержание диссертации соответствует п.1 (теоретические основы процессов электроосаждения) и п.5

(технология электролиза) паспорта специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Таким образом, диссертационная работа Никитина В.С. “Формирование рыхлых осадков цинка при стационарных и нестационарных режимах электролиза” соответствует критериям раздела II постановления Правительства РФ № 842 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” от 24 сентября 2013 г. с изменениями постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор, Никитин Вячеслав Сергеевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент

Гришенкова Ольга Владимировна

кандидат химических наук,

научный сотрудник лаборатории электродных процессов

Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

(620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, тел: +7(343)3623061,

e-mail: o.grishenkova@ihte.uran.ru)

Гриши Гришенкова О.В.
21.09.2018

Подпись к.х.н. Гришенковой О.В. заверяю

Ученый секретарь
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
кандидат химических наук



Кодинцева

Кодинцева А.О.