



УТВЕРЖДАЮ:

Директор ИМЕТ УрО РАН,

член-корреспондент РАН

*А.А. Ремпель* А.А. Ремпель

«14» сентября 2018 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Никитина Вячеслава Сергеевича по теме «ФОРМИРОВАНИЕ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА ПРИ СТАЦИОНАРНЫХ И НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Широкое использование металлических порошков в различных областях промышленности, и в том числе для получения композиционных материалов, ставит задачу поиска новых путей воздействия на процесс электроосаждения с целью получения порошков с различными свойствами. Большие возможности для регулирования формы и размера частиц порошка открываются при использовании нестационарных (импульсных, реверсивных и т.д.) режимов электролиза.

Работа Никитина В.С. посвящена решению важной научной задачи: сравнительному исследованию процессов электроосаждения рыхлых осадков цинка при различных режимах электролиза и обоснованию параметров нестационарных процессов для получения порошков с заданными свойствами и морфологией частиц.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Никитина Вячеслава Сергеевича выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Диссертация изложена на 133 страницах текста, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 113 наименований, содержит 60 рисунков и 8 таблиц.

Во введении обоснована актуальность тематики, степень разработанности проблемы, цель, задачи исследования, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. В первой главе представлен подробный анализ литературных источников по вопросам, касающимся условий кристаллизации металла в форме рыхлого осадка и особенностей электроосаждения таких

осадков при различных режимах электролиза. Во второй главе описаны объекты и методы исследования, а также способы статистической обработки результатов измерений. Третья глава посвящена описанию предлагаемой автором методики измерения площади поверхности рыхлых осадков металлов с помощью электрохимических методов. В четвертой главе изложены результаты исследований процесса электроосаждения рыхлых осадков цинка при стационарных и импульсных режимах электролиза. Отдельные главы между собой логически связаны, каждая глава завершается заключением. В конце диссертации представлены выводы по работе.

По объёму, структуре, содержанию, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации к диссертациям, представляемым на соискание учёной степени кандидата наук.

#### Актуальность темы исследования.

Металлические порошки широко используются в промышленности и в зависимости от области применения должны обладать различными свойствами, в частности большое значение имеют форма и размер частиц порошка. Методом электролитического осаждения можно решать важную научно-техническую проблему – получение металлических порошков с требуемыми характеристиками. В качестве рычагов влияния на структуру рыхлых осадков, как правило, используют состав раствора, температуру, введение добавок, изменение величины тока или потенциала. Широкие возможности для регулирования свойств рыхлых осадков предоставляет применение нестационарных, импульсных режимов электролиза. Однако в настоящее время информации об этом в литературе очень мало. Основные характеристики металлических порошков формируются в процессе электролиза, поэтому большое значение имеет исследование динамики роста и разработка достоверных методов оценки свойств рыхлых осадков непосредственно на электроде. Диссертационная работа, целью которой является установление количественных закономерностей формирования рыхлых осадков цинка в процессе стационарных и импульсных режимов электролиза, безусловно, актуальна.

#### Научная новизна.

К наиболее значимым результатам диссертационной работы следует отнести методику измерения площади поверхности электрода с рыхлым осадком цинка *in situ* методами хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии, а также полученные зависимости изменения плотности, пористости и удельной поверхности рыхлых осадков в процессе электроосаждения при стационарных и импульсных режимах электролиза.

Научная новизна полученных соискателем результатов заключается в следующем: показано, что разрешающая способность электрохимических методов измерения определяется толщиной диффузионного слоя; получено скейлинговое соотношение, которое позволяет прогнозировать величину удельной поверхности порошка цинка; доказано, что при импульсных

режимах электролиза формируются рыхлые осадки с большей плотностью, чем при стационарных, вследствие периодических изменений концентрации у поверхности электрода; предложены и обоснованы критерии, характеризующие влияние параметров импульсных режимов на морфологию и свойства рыхлых осадков цинка.

#### Научная и практическая ценность работы.

Результаты, полученные в диссертационной работе, внесли существенный вклад в понимание важных электрохимических процессов. Например, установлено, что, при импульсном задании потенциала скорость роста постоянна, а плотность рыхлого осадка увеличивается монотонно в течение всего процесса. Показано, что уменьшение скорости роста и изменение плотности рыхлых осадков цинка в импульсных режимах, по сравнению с электролизом при постоянном токе или потенциале, связано со снижением диффузионных ограничений вследствие периодических изменений концентрации разряжающихся ионов у поверхности и в глубине рыхлого осадка. Практическая ценность работы состоит в том, что разработана методика, позволяющая определять площадь электрохимически активной поверхности высокоразвитых пористых электродов *in situ* для оценки их эффективности. Предложенные в работе критерии позволяют прогнозировать условия получения рыхлых осадков заданной структуры и свойств при интенсивных импульсных режимах электролиза.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается использованием современного сертифицированного оборудования, достоверных и аттестованных методик выполнения измерений, использованием математико-статистических методов для расчета погрешностей при оценке адекватности экспериментальных данных теоретическим положениям, сравнением полученных результатов с литературными данными.

Публикации По материалам диссертации опубликовано 7 статей, из которых 3 в журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science (J. Electroanal. Chem, Russ. J. Non Ferr. Met, J. Anal. Chem) и 4 – в журналах, рекомендованных ВАК для публикации научных работ (Известия СПбГТИ (ТУ), Вестник технологического университета, Изв. Академии наук. Серия химическая, Электрохимия). Результаты работы доложены на 2 всероссийских и 6 международных конференциях.

#### Вопросы и замечания по диссертационной работе:

1) В главе 3 определена удельная поверхность цинкового рыхлого осадка методами хронопотенциометрии при постоянном токе и импедансной спектроскопии. Методами смачивания и БЭТ была определена удельная поверхность порошка, полученного после счистки рыхлого осадка с электрода. Отмечено, что удельные площади поверхности, найденные разными методами, существенно (на порядок) отличаются между собой. Указано, что причиной этого различия является разрешающая способность методов, зависящая от физико-химического процесса,

лежащего в его основе. Однако не сформулированы рекомендации, в каких случаях следует применять тот или иной метод.

2) В работе показано, что при токовых режимах электролиза плотность рыхлого осадка меняется по толщине. В чем смысл задания постоянного тока, если свойства осадка изменяются в процессе электроосаждения?

3) Как можно понять из работы, при электроосаждении свойства осадка меняются не только от режима, но и во времени. Как решается вопрос о продолжительности наращивания осадка при разных режимах для получения однородного по гранулометрическому составу порошка?

4) Для описания изменения физических свойств осадков автором используется термин «дифференциальный». При этом определение того или иного показателя (плотности, пористости или удельной поверхности) проводят с интервалом времени 5 минут. По-видимому, лучше говорить просто об изменении свойства во времени, а для оценки свойства на момент окончания электролиза называть его интегральным.

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку работы. В целом диссертационная работа Никитина В.С. является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной задачи – установление количественных закономерностей формирования рыхлых осадков цинка в процессе стационарных и импульсных режимов электролиза. Работа выполнена на высоком научном уровне, автором сформулирована актуальность и новизна результатов работы, научная и практически значимость полученных данных по проблеме управления процессом электроосаждения для формирования рыхлых осадков металлов с заданными свойствами. Все основные результаты диссертации опубликованы в центральных российских и международных журналах. Автореферат достаточно полно и правильно отражает основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных учреждениях, занимающихся исследованиями процессов электроосаждения с целью формирования осадков в виде металлических порошков с требуемыми свойствами. В частности, результаты исследования могут представлять интерес для Института металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), Института металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (г. Москва), Московского государственного университета, Уральского и Сибирского федеральных университетов, Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Московского института стали и сплавов (Национальный университет), Южно-Уральского государственного университета (Национальный университет) и др.

### **Заключение.**

Характеризуя диссертационную работу в целом, следует отметить, что она представляет собой законченную научно-квалифицированную работу и соответствует паспорту специальности

05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии». В соответствии с паспортом специальности, в диссертации рассмотрены теоретические основы процессов электроосаждения (п. 1) и технология электролиза (п. 5). Диссертационная работа Никитина В. С. вносит вклад в развитие теории электроосаждения рыхлых осадков при стационарных и импульсных режимах электролиза. По своему объему, актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа Никитина В.С. «Формирование рыхлых осадков цинка при стационарных и нестационарных режимах электролиза» отвечает требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года в редакции постановления Правительства РФ от 21.04.2016 №335, а ее автор Никитин Вячеслав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Диссертация обсуждена на заседании расширенного научного семинара лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов, протокол №66 от 11.09.2018. Участники семинара положительно оценили научную и практическую значимость диссертационной работы. Положительный отзыв на диссертационную работу Никитина Вячеслава Сергеевича от ИМЕТ УрО РАН в качестве ведущей организации рассмотрен и одобрен на заседании Ученого совета Института металлургии УрО РАН, протокол №1 от 14 сентября 2018 г.

Руководитель научного семинара, заведующий лабораторией порошковых, композиционных и наноматериалов ИМЕТ УрО РАН,  
доктор физико-математических наук

Борис Рафаилович Гельчинский

Секретарь научного семинара, инженер

Ольга Владимировна Романова

11.09.2018

620016, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН)

Тел.: +7 (343) 267-91-24. Факс: +7 (343) 267-91-86. E-mail: imet.uran@gmail.com

<http://imet-uran.ru>

Подпись Б.Р. Гельчинского и О.В. Романовой удостоверяю  
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН  
кандидат химических наук



Пономарев Владислав Игоревич