

ПРОТОКОЛ № 4

заседания диссертационного совета 24.1.045.01
на базе Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

от 09 октября 2023 г.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: д. хим.наук, профессор Степанов Виктор Петрович, к. хим.наук Кулик Нина Павловна, д. хим.наук Архипов Павел Александрович, д. хим.наук Бронин Дмитрий Игоревич, д. физ.-мат.наук Галашев Александр Евгеньевич, д. хим.наук Дунюшкина Лилия Адиевна, д. хим.наук Елшина Людмила Августовна, д. хим.наук, доцент Закирьянова Ирина Дмитриевна, д. хим.наук Медведев Дмитрий Андреевич, д. хим.наук, профессор РАН Новоселова Алена Владимировна, д. хим.наук, профессор Останина Татьяна Николаевна, д. хим.наук, профессор Рудой Валентин Михайлович, д. хим.наук Смоленский Валерий Владимирович, д. хим.наук, доцент Тарасова Наталия Александровна, д. хим.наук Ткачева Ольга Юрьевна, д. хим.наук Филатов Евгений Сергеевич, д. хим.наук, профессор Хохлов Владимир Антонович, д. хим.наук Шкерин Сергей Николаевич – всего 18 человек из 27 членов совета.

СЛУШАЛИ: председателя комиссии диссертационного совета Ткачеву О.Ю. о диссертационной работе Трофимовой Тина-Тини Саулис Асули на тему «Структура электролитических никелевых пен и ее влияние на кинетику выделения водорода при электролизе раствора щелочи».

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств УрФУ и представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Руководитель д. хим.наук Останина Татьяна Николаевна.

Комиссия в составе членов диссертационного совета Ткачевой О.Ю., Елшиной Л.А. и Потапова А.М. ознакомилась с диссертацией и считает:

1. Тематика диссертационной работы, область и объекты исследования соответствует профилю совета, паспорту заявленной специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» и отрасли науки. Направление исследований отвечает следующим пунктам паспорта специальности: п. 1. «Теоретические основы электрохимических и химических процессов электроосаждения» пористых пен никеля и процесса выделения водорода при водно-щелочном электролизе; п. 3 «Электрохимические методы нанесения покрытий» при осаждении пористых слоев никеля.

2. Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментов, обработке и апробации их результатов, подготовке и оформлении научных публикаций и участии в постановке цели и задач исследования.

3. Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

Впервые проведена количественная оценка площади поверхности, на которой параллельно с разрядом ионов никеля протекает реакция выделения водорода, определяющая формирование динамической матрицы при осаждении пористого осадка. Показано, что при этом необходимо учитывать макропористость, обусловленную наличием каналов эвакуации водорода, и микропористость, которая представляет собой пространство между ветвями дендритов.

Установлено, что изменение доли макропор по толщине осадка никеля имеет максимум и может быть описано с помощью логнормального распределения. Максимальная доля макропор составила 0,20 и 0,37 для плотностей тока осаждения 0,3 и 1,2 А/см² соответственно. Показано, что при одинаковой толщине осадков доля макропор выше на пенах, полученных на никелевой основе, по сравнению с пенами на медной подложке.

На основе модельных представлений предложен способ расчета общей пористости, макро- и микропористости в зависимости от толщины осадка никеля. Численный эксперимент позволил установить, что микропористость никелевых пен, полученных при разных условиях электролиза, уменьшается с ростом толщины осадка.

Показано, что графическая зависимость величины деполяризации (разницы перенапряжения выделения водорода в растворе щелочи на пене и на гладком никелевом электроде) при габаритной плотности тока 0,3 А/см², при выделении водорода в растворе щелочи от толщины пен имеет вид кривой с максимумом, что коррелирует с изменением доли макропор. Повышение электрокаталитических свойств пен с ростом толщины осадка обусловлено увеличением площади поверхности, доступной для реакции выделения водорода, а снижение происходит вследствие экранирования поверхности в глубине осадка пузырьками газа.

4. Практическая значимость работы:

Получены количественные закономерности, описывающие процесс формирования системы макропор, которые позволяют прогнозировать структурные и электрокаталитические свойства металлических пен в зависимости от условий их синтеза.

Установлено, что пены, полученные при габаритной плотности тока 1,2 А/см² обладают высокой каталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода. Деполяризация выделения водорода в растворе щелочи на пенах, полученных при плотности тока 1,2 А/см², составляет 312 мВ при толщине 10-14 мкм, и увеличивается до 374 мВ при толщине 136 мкм.

Показано, что использование импульсного режима электролиза с амплитудой 0,3 А/см² для электроосаждения никелевых пен позволяет повысить их электрокаталитические свойства по сравнению с пенами, полученными в гальваностатическом режиме.

Установлено, что нанесение сплава NiFe-P на поверхность электролитических никелевых пен, обладавших максимальными электрокаталитическими свойствами, позволяет увеличить деполяризацию процесса выделения водорода до 440 мВ.

5. Основное содержание диссертационной работы отражено в 19 печатных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных РИНЦ, Scopus и

Web of Science и рецензируемых журналах из Перечня ВАК, 13 публикациях в материалах конференций.

6. Результаты работы апробированы на 13 научно-практических мероприятиях с международным участием в Екатеринбурге, Минске, Нальчике, Энгельсе, Воронеже.

7. Текст диссертации представляет собой самостоятельную научно-квалификационную работу. Степень оригинальности, определённая с помощью системы «АНТИПЛАГИАТ» (<https://users.antiplagiat.ru/report/full/3?v=1&c=1>), составляет 72,48%, самоцитирования – 9,42%, заимствования – 4,17%. На корректное цитирование работ приходится 13,93%.

8. Диссертация удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями на 18.03.2023) и может быть представлена к защите в нашем совете.

В качестве ведущей организации рекомендуется Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»). Область интересов сотрудников ФГБОУ ВО «КНИТУ» включает исследование процессов электроосаждения металлов (в том числе никеля) в компактной и дисперсной форме.

Список публикаций сотрудников ведущей организации, наиболее близких к тематике диссертации:

1. Калугин Л.Е., Дресвянников А.Ф. Кинетика гальванического выделения никеля на металлах подгруппы титана / Вестник технологического университета. 2023, т.26, в.3, с.17-20.

2. Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E., Ermolaeva E.A. Formation of a Heterogeneous Mixture of Metals during the Reduction of Ni(II) Ions on Titanium in Aqueous Solutions / Russian Journal of Physical Chemistry A. 2022, т.96, в.2, с.309-314.

3. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А. Особенности формирования гетерогенной смеси металлов при восстановлении ионов Ni(II) титаном в водных растворах / Журнал физической химии. 2022, т.96, с.215-221.

4. Калугин Л.Е., Дресвянников А.Ф. Кинетика контактного выделения металлического никеля на поверхности дисперсного титана / Бутлеровские сообщения. 2022, т.70, в.5, с.68-75.

5. А. Ф. Дресвянников, Л. Е. Калугин, М. М. Миронов, М. Ф. Шаехов. Влияние плазменного высокочастотного индукционного разряда на физико-химические свойства дисперсной системы Ti–Fe–Ni, полученной электрохимическим способом / Физика и химия обработки материалов. 2022, в.4, с.15-22.

6. Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф., Алексеев М.И. Электрохимическое выделение никеля (0) на частицах дисперсного титана / Вестник технологического университета. 2019, т.22, в.6, с.24-27.

В качестве официальных оппонентов рекомендуются:

Соловьева Нина Дмитриевна, профессор, доктор технических наук по специальности «02.00.05 – Электрохимия», профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического института (филиал)

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А». Область научных интересов – электроосаждение металлов и сплавов при различных режимах электролиза, и защитные свойства покрытий.

Список научных работ, наиболее близких к тематике диссертации:

1. Шпекина В.И., Коротков В.А., Соловьева Н.Д. Влияние ультразвука на кинетику электроосаждения диоксида свинца на стальную основу и свойства покрытия // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 139-146. DOI: 10.18500/1608-4039-2022-22-3-139-146.
2. Ченцова, Е.В., Почкина, С.Ю., Соловьева. Н.Д. Влияние содержания аминокислотной кислоты на электроосаждение сплава цинк-никель-кобальт // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Том 28, № 1. С.42-49. DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_1_42.
3. Ченцова Е.В., Почкина С.Ю., Соловьева Н.Д. Защитные свойства гальванических сплавов цинк-никель-кобальт // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 5. С. 37-40.
4. Chentsova, E.V., Pochkina, S.Y., Solovyova, N.D., & Lopukhova, M.I. Kinetics of electrodeposition of zinc-nickel alloy from sulfate-glycinate electrolyte // ChemChemTech. 2019. V. 62, № 4, P. 128-134. DOI: 10.6060/ivkkt.20196204.5833.
5. Ченцова Е.В., Соловьева Н.Д., Почкина С.Ю., Терин Д.В. Влияние параметров реверсивного режима электролиза на состав и свойства сплава цинк-никель-кобальт // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 3. С. 365-371. DOI: 10.31857/S0044461820030081.
6. Ялымова Т.Ю., Соловьева Н.Д. Электроосаждение цинковых покрытий в реверсивном режиме в присутствии ПАВ // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Том 28, № 1. С. 28-33. DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_1_28.
7. Ларионова М.П., Соловьева Н.Д., Савельева Е.А. Электроосаждение меди в ультразвуковом поле из отработанных травильных растворов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2020. Т. 63, № 11. С. 71-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6242.

Аписаров Алексей Петрович, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории электродных процессов и гальванотехники ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. Область интересов – электроосаждение металлов и синтез покрытий в среде солевых расплавов.

Список научных работ, наиболее близких к тематике диссертации:

1. Isakov A.V., Apisarov A.P., Khudorozhkova A.O., Laptev M.V. Electrodeposition of silicon onto copper substrate from KF-KCl-KI-K₂SiF₆ melt // Journal of Physics: Conference Series. 2018. P.1085. DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012021.
2. Chernyshev A., Apisarov A., Shmygalev A., Pershin P., Kosov A., Grishenkova O., Isakov A., Zaikov Yu. Electrodeposition of Niobium from the CsBr-KBr-NbBr₃ Melt // Journal of the Electrochemical Society. 2021. V. 168, № 7. P.072501. DOI: 10.1149/1945-7111/ac0e50.
3. Chernyshev A.A., Arkhipov S.P., Apisarov A.P., Shmygalev A.S., Isakov A.V. Rhenium Electrodeposition and Its Electrochemical Behavior in Molten KF-KBF₄-B₂O₃-KReO₄ // Materials 2022. V.15. P. 8679. DOI: 10.3390/ma15238679.
4. Arkhipov S.P., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isakov A.V., Chernyshev A.A., Zaikov Y.P. Electrochemical nucleation and growth of rhenium on glassy carbon in the KF-KBF₄-B₂O₃-KREO₄ melt // Journal of the Electrochemical Society. 2019. V. 166, № 16. С. D935-D939. DOI 10.1149/2.0531916jes.

5. Chernyshev A.A., Apisarov A.P., Isakov A.V., Malkov V.B., Laptev M.V. Rhenium Electro winning in the $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$ melt // Journal of the Electrochemical Society. 2018. V.165, № 10. P. 427-431. DOI: 10.1149/2.0551810jes.

6. Apisarov A.P., Isakov A.V., Chernyshev A.A., Shmygalev A.S., Vorotilov I.A., Kashirtsev V. V., Rahmanova O. R., Zaikov Yu. P. Synthesis of Si-Y Coatings on Nb in Fluoride-Chloride Molten Salts // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V.1443, № 1. P.012019. DOI:10.1088/1742-6596/1443/1/012019.

7. Руденко А.В., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю. Способ измерения электропроводности оксидно-фторидных систем в коаксиальной ячейке // Расплавы. 2021. № 6. С. 627-637. DOI: 10.31857/S0235010621060086.

Комиссия рекомендует принять диссертацию Трофимовой Т.С. к защите в диссертационном совете Д 24.1.045.01 по специальности 2.6.9. «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

ПОСТАНОВИЛИ («за» - 18, «против» - 0, «воздержались» – 0):

– Принять диссертацию Трофимовой Т.С. к защите.

– Назначить официальными оппонентами:

1. **Соловьеву Нину Дмитриевну**, профессора, доктора технических наук по специальности «02.00.05 – Электрохимия», профессора кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А».

2. **Аписарова Алексея Петровича**, кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории электродных процессов и гальванотехники ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН.

– Назначить ведущей организацией по защите

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

– Утвердить дату защиты диссертации **13 декабря 2023 г., 13.00**

– Разрешить публикацию автореферата диссертации в количестве 100 экземпляров.

– Утвердить список адресов для рассылки автореферата.

Заместитель председателя
диссертационного совета д.х.н.
Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.



Степанов Виктор Петрович



Кулик Нина Павловна

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю

Заместитель директора по научным вопросам
ИВТЭ УрО РАН к.х.н.



Дедюхин Александр Евгеньевич
10.10.2023.