

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Филиппова Вадима Леонидовича на тему «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОНТАКТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ В ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ХОЛИНХЛОРИДА», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 – Электрохимия

Меднение электроотрицательных металлов (железа, углеродистых и нержавеющей сталей) относится к классическим, но до сих пор не решенным до конца задачам прикладной электрохимии. В водных некомплексных электролитах на таких подложках неизбежно протекает реакция контактного обмена, в результате которой формируется рыхлый, плохо сцепленный с основой подслои меди. Традиционный способ подавления этой реакции (использование цианидных или пирофосфатных электролитов) сопряжен с серьезными экологическими и технологическими издержками, а в случае нержавеющей сталей задача дополнительно осложняется присутствием на поверхности пассивной оксидной пленки. Поэтому поиск альтернативных, экологически приемлемых сред, в которых можно было бы наносить прочно сцепленные медные покрытия непосредственно на сталь, представляет несомненный практический интерес.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) на основе холинхлорида в последние годы привлекают внимание исследователей во всем мире как недорогие, малотоксичные и технологичные среды для электроосаждения металлов. Высокое содержание хлорид-ионов обуславливает существование в них ионов меди в форме хлоридных комплексов, что принципиально изменяет термодинамику и кинетику процессов осаждения. Вместе с тем ГЭР представляют собой вязкие структурированные жидкости, свойства которых сильно зависят от природы донора водородной связи и содержания воды, а закономерности массопереноса в них остаются во многом дискуссионными. Систематических данных, связывающих состав ГЭР с их физико-химическими свойствами и скоростью электродных процессов, в литературе до настоящего времени практически не было. Все это делает тему диссертационной работы В.Л. Филиппова, сочетающей фундаментальную и прикладную составляющие, безусловно актуальной.

Диссертация построена традиционно и включает введение, литературный обзор (глава 1), описание объектов и методов исследования (глава 2), пять глав с изложением и обсуждением оригинальных результатов (главы 3–7), выводы, список сокращений и список литературы из 256 наименований. Работа изложена на 207 страницах, содержит 79 рисунков и 21 таблицу.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре последовательно рассмотрены

свойства ГЭР, особенности электроосаждения металлов в этих средах, а также немногочисленные работы по контактному осаждению и влиянию воды на электродные процессы. Обзор завершается выводами, из которых логично вытекает постановка задач диссертации.

Главное достоинство рецензируемой работы, на мой взгляд, состоит в ее последовательной систематичности. Автор не ограничился изучением отдельной системы, а построил исследование так, что каждый следующий этап опирается на результаты предыдущего: от электрохимической стабильности растворителей и равновесных потенциалов металлов в эталайне (глава 3) – к количественному изучению контактного обмена на модельной железной подложке (глава 4), затем – к промышленно значимым углеродистой и нержавеющей сталям (глава 5), к поиску режимов получения адгезионно-прочных покрытий на пассивной подложке (глава 6) и, наконец, к комплексному анализу влияния природы ДВС и воды на свойства ГЭР и кинетику электроосаждения меди (глава 7). Такая логика изложения делает работу цельной и завершенной.

В результате этого систематического подхода автором получен обширный массив экспериментальных данных, которого ранее в литературе не существовало. Сюда относятся сопоставимые данные об окнах электрохимической стабильности трех ГЭР на основе холинхлорида на электродах из разных материалов; потенциалы начала осаждения и растворения шести металлов в эталайне на четырех подложках; количественные данные о скорости контактного осаждения меди на железе и сталях, значения вязкости и коэффициентов диффузии ионов Cu(I) и Cu(II) в трех ГЭР при четырех уровнях содержания воды. Эти данные имеют самостоятельную справочную ценность и, несомненно, будут востребованы исследователями, работающими в области электрохимии ГЭР.

Среди полученных результатов, представляющих наибольший научный интерес, хотелось бы выделить установленный для эталайна ряд электрохимической активности металлов, заметно отличающийся от ряда стандартных потенциалов в водных растворах. Интересными и практически значимыми являются результаты исследования контактного осаждения меди из растворов Cu(I) и Cu(II) . Для нержавеющей стали автором предложен двухимпульсный потенциостатический режим с активирующим импульсом и перемешиванием, позволяющий получать покрытия, выдерживающие испытание на адгезию методом термоудара.

Высокий уровень экспериментальной работы подтверждается тщательным контролем содержания воды в растворителях, работой в инертной атмосфере, учетом диффузионного сдвига потенциала электрода сравнения при добавлении воды, а также привлечением наряду с электрохимическими методами ИСП-МС, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Отдельно хочется отметить качество изложения. Диссертация написана ясным, грамотным научным языком, материал изложен логично, обсуждение результатов ведется аргументированно и с опорой на литературные данные, иллюстративный материал подобран удачно. Текст диссертации производит впечатление написанного автором самостоятельно, что свидетельствует о высоком личном вкладе соискателя в выполнение работы и ее оформление.

В целом работа В.Л. Филиппова оставляет очень благоприятное впечатление. Достоверность и новизна полученных результатов сомнений не вызывают. Вместе с тем по работе можно сделать следующие замечания и задать вопросы, носящие в основном дискуссионный характер.

1. Цель работы сформулирована как установление влияния состава раствора и материала подложки на термодинамику, механизмы и скорость процессов осаждения меди, однако из текста не вполне ясно, какие именно механизмы изучены и какие выводы о них сделаны. Кроме того, положение о том, что ширина окна электрохимической стабильности определяется главным образом материалом электрода, само по себе не является принципиально новым; ценность этой части работы заключается скорее в получении систематических данных для трех ГЭР, что стоило бы точнее отразить в формулировках научной новизны.
2. Различия в электрохимическом поведении металлов в ГЭР и водных растворах объясняются комплексообразованием, однако в работе не приводятся константы устойчивости комплексов и количественные оценки обусловленных комплексообразованием сдвигов равновесных потенциалов. В связи с этим представляется не вполне корректным сопоставление в таблице 3.6 потенциалов хлоридных комплексов в эталоне со стандартными потенциалами свободных аква-ионов; сравнение с хлоридными комплексами в концентрированных водных растворах хлоридов позволило бы точнее оценить, в какой мере ГЭР как среда отличается от обычных концентрированных хлоридных электролитов.
3. При обсуждении влияния добавок воды основное внимание уделено снижению вязкости и росту коэффициентов диффузии, тогда как увеличение электропроводности растворов, снятие омических ограничений и возможное изменение вклада миграции не обсуждаются. Между тем форма вольтамперограмм на рис. 6.2 позволяет предположить, что уменьшение вязкости в значительной степени снимает именно омические затруднения.
4. Не вполне понятно, на каком основании процесс контактного осаждения рассматривается как контролируемый диффузией. В водных средах диффузионный контроль обосновывают по зависимости скорости от гидродинамики и температуры

либо через диаграммы Эванса; было бы интересно узнать, какие из этих критериев применимы к исследованной системе.

5. При анализе механизма нуклеации по модели Шарифкера-Хиллса не обсуждается применимость ее исходных допущений к изученным системам, что особенно существенно для металлов триады железа, осаждение которых сопровождается восстановлением компонентов растворителя.

Сделанные замечания не затрагивают существа основных положений, выносимых на защиту, и не снижают общей высокой оценки выполненного исследования. В работе получены новые, ценные в научном и практическом отношении результаты, на основании которых сделаны обоснованные выводы. Результаты диссертации докладывались на российских и международных конференциях и опубликованы в ведущих электрохимических журналах. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Филиппова Вадима Леонидовича является завершенной научно-квалификационной работой, соответствует паспорту специальности 1.4.6 – Электрохимия и требованиям, установленным в пп. 9–11, 13 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Филиппов Вадим Леонидович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 – Электрохимия.

Официальный оппонент:

Старший преподаватель

Сколковского института науки и технологий

кандидат химических наук (спец. 02-00-05)

Никитина Виктория Андреевна

«26» сентября 2026 г.

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», г. Москва, территория Инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, д. 30, стр. 1; e-mail: v.nikitina@skoltech.ru

Юлия Викторовна Никитина
Руководитель отдела
Кадрового администрирования
ГУК О.С.

