

Отзыв

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

Вопросы, связанные с разработкой процессов электроосаждения различных по своим качественным характеристикам медных покрытий, представляют повышенный интерес с практической и научной точек зрения. Это связано с тем, что данные технологические процессы играют определяющую роль в микроэлектронике, а также при формировании функциональных (в том числе защитных) покрытий на разных по природе металлах и сплавах. Здесь следует обратить внимание на тот факт, что ряд обладающих необходимыми свойствами медных покрытий для конкретного использования получают из цианидных или пирофосфатных водных электролитов, которые имеют существенные, в первую очередь с точки зрения экологической безопасности и практической реализации, недостатки. В этой связи существенный интерес для фундаментальной науки и практики представляют теоретические исследования, направленные на выяснение особенностей кинетики и механизма электроосаждения медных покрытий из неводных и относительно дешевых электролитов, которые могут быть перспективной альтернативой известным водным электролитам.

В рецензируемой работе в качестве основы таких электролитов рассматриваются глубокие эвтектические растворители (ГЭР), которые представляют собой новый класс жидких сред, состоящих из эвтектической смеси компонентов, способных образовывать водородные связи. Эти растворители обладают достаточно высокой ионной проводимостью, электрохимической стабильностью и, что очень важно, способностью растворять соли и оксиды

большого числа разных металлов. Перечисленные характеристики ГЭР позволяют рассматривать их в качестве перспективных сред с точки зрения возможностей эффективной реализации в них электрохимических реакций осаждения металлов и сплавов. Таким образом, можно утверждать, что тематика диссертационной работы В.Л. Филиппова является актуальной и перспективной.

Диссертация имеет традиционное построение, состоящее из следующих разделов: Введение, 1. Литературный обзор, 2. Объекты и методы исследования, (3. – 7.) 5 глав, в которых излагаются основные результаты выполненного исследования, Выводы, Список сокращений и условных обозначений и Список литературы (256 наименований). Работа изложена на 207 страницах и включает в себя 79 рисунков и 21 таблицу.

Во Введении, текст которого во многом совпадает с начальными разделами автореферата, четко изложены цель работы, состоящая в установлении закономерностей контактного и электрохимического осаждения меди в ГЭР на основе холинхлорида и определения влияния состава раствора и материала подложки на термодинамику, механизмы и скорость этих процессов, и основные задачи, которые необходимо было решить автору диссертации для достижения поставленной цели.

Следует специально остановиться на представленном в диссертации подробном литературном обзоре, посвященном описанию термодинамических свойств различных ГЭР, их сольватационных характеристик, областей потенциалов («окон») электрохимической стабильности, а также влиянию воды на эти и другие характеристики. Здесь рассмотрены также основные опубликованные работы, посвященные электроосаждению (включая контактное осаждение) меди и других металлов и сплавов из растворов на базе различных ГЭР. В этом разделе, занимающем примерно треть диссертации, процитированы, проанализированы и обобщены результаты из почти 200 литера-

турных источников. На мой взгляд, именно глубокое изучение литературы позволило автору ясно и конкретно сформулировать цель и задачи проведенного исследования. В этой связи, учитывая тот факт, что в нашей стране исследования электрохимических процессов в растворах на основе ГЭР развиваются пока недостаточно активно, считаю целесообразным рекомендовать автору, используя накопленный материал, подготовить и опубликовать в одном из отечественных журналов обзор по данной тематике.

Следует отметить высокий уровень экспериментальных исследований. Об этом свидетельствует описанное в разделе, посвященном методическим вопросам, использование в работе, наряду с широким спектром традиционных электрохимических методов, нескольких современных независимых электрофизических методов, включающих энерго-дисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDXS), масс-спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), сканирующую электронную (STM), атомно-силовую (AFM) микроскопию и др. Привлечение указанных независимых методов позволило получить важную дополнительную информацию о составе и структуре получаемых медных покрытий и, таким образом, существенно повысить степень обоснованности сделанных автором выводов о кинетике и механизме электрохимического осаждения этого металла из исследованных растворов. О современном уровне экспериментальных исследований свидетельствует также тот факт, что надежные и хорошо воспроизводимые электрохимические данные были получены автором в ячейках с экстремально малым объемом растворов 1.8 – 1.9 мл.

Оригинальные результаты экспериментальных исследований, описание методов их обработки, анализа и сопоставления с литературными данными представлены в 5-ти главах диссертации. В настоящей рецензии остановимся более подробно на некоторых из этих результатов. Так, на наш взгляд, в качестве одного из наиболее важных и интересных с научной точки зрения ре-

зультатов рассматриваемой работы следует выделить впервые полученные автором систематические данные о весьма высокой электрохимической стабильности в контакте с разными по своей природе электродными материалами трех ГЭР, представляющих собой смеси в соотношении 1:2 холинхлорида (ХХ) с разными донорами водородной связи (ДВС). В качестве последних диссертантом использовались этиленгликоль, глицерин и мочевины, а получаемые ГЭР были названы: эталайн, глицелайн и релайн, соответственно. Эти данные показывают, что указанные растворители (относительно недорогие, по сравнению с ионными жидкостями), действительно, могут рассматриваться в качестве перспективных сред для проведения ряда важных реакций электрохимического синтеза.

С точки зрения фундаментальной науки очевидный интерес представляют полученные автором данные, позволившие впервые для растворов на основе эталайна построить ряд электрохимической активности металлов, который, как оказалось, существенно отличается от «ряда напряжений металлов» в водных растворах. Этот результат свидетельствует о влиянии эффектов комплексообразования ионов металлов с компонентами ГЭР и значительной роли адсорбционных взаимодействий компонентов ГЭР с поверхностью металлов в формировании равновесной границы раздела фаз.

В ходе исследования процесса контактного осаждения (КО) меди из Cu(I) и Cu(II) растворов в эталайне на различных железо-содержащих подложках (элементное железо, углеродистая и нержавеющая стали) были получены новые качественные и количественные результаты. Сопоставление этих результатов с аналогичными данными для водных растворов показывает, что скорости процесса КО меди на железе и углеродистой стали в растворах на основе эталайна существенно более низкие, чем наблюдаются в водных средах. В еще большей степени в данном ГЭР замедлена скорость КО меди на нержавеющей стали, что, очевидно, объясняется влиянием прочной пассив-

ной пленки на ее поверхности.

Среди большого числа приведенных в диссертации новых результатов следует отдельно остановиться на тех, которые, на наш взгляд, могут представлять интерес с практической точки зрения. К таковым относятся данные о влиянии добавок воды к ГЭР на скорость электрохимического осаждения меди. Показано, что относительно небольшие добавки воды в ГЭР практически мало влияют на кинетику этой реакции. Данный результат позволяет высказать предположение, что некоторые электрохимические процессы в течение длительного времени могут вполне успешно осуществляться в открытых для атмосферной влаги установках. Большие же добавки воды приводят к значительному росту скорости электрохимических процессов, что связано со снижением вязкости растворов на основе ГЭР (за счет разрушения водородных связей) и соответствующим увеличением в них коэффициентов диффузии разражающихся частиц.

В целом работа В.Л. Филиппова оставляет благоприятное впечатление. Надежность, хорошая воспроизводимость, достоверность и новизна экспериментальных данных не вызывают сомнений. Вместе с тем, по некоторым изложенным в диссертации материалам, связанным с интерпретацией полученных данных, следует высказать перечисленные ниже критические замечания:

1. В работе активно используется методика измерения циклических вольтамперных (ЦВА) кривых. Полученные зависимости используются автором для определения коэффициентов диффузии ионов Cu(I) и Cu(II) в рассматриваемых растворах, и полученные значения сопоставляются с аналогичными величинами, наблюдаемыми в водных растворах. При этом, как следует из приведенных в работе ЦВА зависимостей, наблюдаемые редокс процессы $\text{Cu(I)} + e = \text{Cu(0)}$ и $\text{Cu(II)} + e = \text{Cu(I)}$ не являются полностью обратимыми. В этих условиях вполне можно было бы провести расчеты (оценки) кинетических параметров указанных

процессов. Отсутствие такого рода информации в работе фундаментального характера трудно понять и объяснить.

2. Как известно, теоретическое моделирование механизмов редокс процессов позволяет интерпретировать (как минимум на качественном уровне) наблюдаемые ЦВА зависимости. К сожалению, в диссертации никак не поясняется, какой механизм редокс процесса $\text{Cu(I)} + e = \text{Cu(0)}$ может описать вид фиксируемых на практике ЦВА кривых.
3. Исследуя процессы контактного осаждения меди на железном электроде из растворов Cu(I) и Cu(II) в эталайне, было установлено, что в первых растворах имеет место более быстрое протекание процесса и формирование покрытий с большей шероховатостью, чем это наблюдалось во вторых растворах. На основе анализа данных о морфологии осадков меди автором высказано мнение о том, что указанные особенности связаны с реализацией более быстрого массопереноса Cu(I) ионов за счет их полусферической диффузии к отдельным кристаллитам меди, по сравнению с планарной диффузией Cu(II) ионов к однородному компактному осадку. Вместе с тем, отмеченную более низкую скорость КО меди из Cu(II) раствором можно связать и с более быстрым уменьшением площади поверхности железа при формировании однородного и компактного медного покрытия. Другими словами, предложенная интерпретация не является, по нашему мнению, однозначной.

Рассматривая работу в целом, считаю, сделанные замечания не снижают общей высокой оценки выполненного диссертантом исследования. В ней получены ценные в научном и прикладном отношении результаты, на основании которых сделаны обоснованные выводы. Ее результаты многократно докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях, опубликованы в 4-х статьях [причем 3 из них в высокорейтинговых (Q1) электрохимических журналах], индексируемых WoS, Scopus, РИНЦ и

входящих в перечень ВАК, и 14 тезисах докладов. Автореферат и указанные выше публикации полностью отражают содержание диссертации В.Л. Филиппова. Работа соответствует требованиям, установленным в п.п. 9-11, 13 и 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ № 355 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г., и паспорту специальности 1.4.6, по которой представлена к защите, а ее автор, Филиппов Вадим Леонидович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 – Электрохимия.

Официальный оппонент:
Главный научный сотрудник
химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор химических наук (спец. 02.00.05)
Сафонов Виктор Алексеевич

17.09.2026.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3; e-mail: safon@elch.chem.msu.ru; tel.: +7 (495) 939-53-75.

