

Проректор по науке,
инновациям и цифровизации

наук, доцент

«31» августа 2026 года



на диссертационную работу

на тему: «Электрохимическое и контактное осаждение меди в глубоких эвтектических растворителях на основе холинхлорида» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.6 Электрохимия

Электроосаждение меди является весьма востребованным процессом в различных отраслях промышленности, при этом использование данного процесса для меднения электрохимически отрицательных подложек, включая стальные, в значительной степени затруднено. Существенный вклад реакции контактного обмена, характерной для водных некомплексообразующих электролитов, обеспечивает формирование пористого подслоя меди с крайне низкой адгезией, при этом переход к комплексным системам повышает экологические и эксплуатационные риски; в случае нержавеющей стали дополнительной проблемой является наличие оксидного пассивного слоя на поверхности. В этой связи значительный интерес представляют глубокие эвтектические растворители (ГЭР), в том числе на основе холинхлорида (ХХ), которые зачастую сочетают высокую ионную проводимость, электрохимическую стабильность и способность растворять оксиды, а главное – способствуют комплексообразованию с участием ионов меди, что определяет термодинамическую основу для подавления нежелательного процесса контактного обмена. Однако систематические данные о том, как именно состав таких альтернативных

растворителей и природа подложки влияют на механизмы и кинетику одновременного протекания контактного и электрохимического осаждения, до сих пор фрагментарны, а особенности ГЭР как вязких структурированных сред недостаточно учтены в существующих моделях. Диссертационное исследование Филиппова В.Л. направлено на решение этих актуальных проблем, поскольку целью работы является, согласно тексту диссертации, «установление закономерностей контактного и электрохимического осаждения меди в ГЭР на основе ХХ и определение влияния состава раствора и материала подложки на термодинамику, механизмы и скорость этих процессов».

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций.

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые научные результаты, наиболее значимые из которых следующие.

Для различных электродных материалов (платина, стеклоглерод, никель) впервые установлено, что определяющим фактором формирования интервала потенциалов, в котором растворитель является электрохимически стабильным, в случае глубоких эвтектических растворителей на основе холинхлорида (эталайна, глицелайна и релайна) выступает не природа донора водородной связи, а каталитическая активность подложки и осаждаемого металла.

Выявлена специфика электрохимического ряда активности металлов в эталайне ($Ni > Cu \sim Co > Sn > Fe > In$) по сравнению с известным для водных растворов, которая обусловлена комплексообразованием с участием глубокого эвтектического растворителя и определяет термодинамическую возможность контактного меднения железа и сталей, а также никелирования меди и олова в среде эталайна.

Впервые установлены особенности механизма контактного осаждения меди в эталайне, определяющие скорость формирования, структуру и морфологию медного осадка на Fe-содержащих подложках в зависимости от состава исходного раствора меднения и материала подложки.

В рамках комплексного исследования роли природы донора водородной связи и содержания воды в значениях вязкости, коэффициентов диффузии ионов меди и скорости гальванического меднения в глубоких эвтектических растворителях на основе холинхлорида установлено, что увеличение содержания воды способствует снижению вязкости и соответственно повышению коэффициентов диффузии ионов меди, что в итоге приводит к существенному ускорению осаждения металла и, как

следствие, формированию морфологически более развитых осадков, при этом степень проявления данных эффектов существенно зависит от природы донора водородной связи.

Практическая значимость для развития электрохимического и контактного осаждения металлов

Практическая значимость работы состоит в научном обосновании и реализации электрохимического меднения железа, углеродистых и нержавеющей сталей в эталайне без использования токсичных электролитов, в условиях замедленности контактного осаждения и с образованием плотных адгезионно-прочных покрытий. Показана принципиальная возможность меднения сталей в гигроскопичном эталайне в атмосферных условиях, а также выявлено ускорение процесса с сохранением качества формирующегося медного осадка в присутствии воды (до 5,3 М), что в совокупности способствует упрощению и снижению стоимости технологии электроосаждения металлов в среде ГЭР.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений.

Достоверность полученных данных обеспечена комплексным применением независимых взаимодополняющих методик, включая электрохимические измерения (циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, хронопотенциометрия), методы масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Статистическая обработка результатов выполнена с использованием стандартных математических методов анализа. Элементом методической новизны является впервые применённый в данной области метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для количественной оценки скорости контактного осаждения меди в ГЭР, обеспечивающий высокую точность определения микроколичеств осаждённого металла.

Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электрохимического и контактного осаждения металлов.

По материалам диссертационного исследования опубликовано 18 научных работ, из которых 4 статьи – в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертаций, и 14 тезисов докладов конференций.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом.

Представленная диссертационная работа, изложенная на 207 страницах, состоит из введения и 7 глав, включает обобщающие выводы и список литературы из 256 наименований, содержит 79 рисунков, 21 таблицу.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сформулированы заключения.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Филиппова В.Л. представляет собой логично выстроенную, завершенную научно-квалификационную работу, посвященную установлению закономерностей и механизмов контактного и электрохимического осаждения меди в глубоких эвтектических растворителях на основе холинхлорида на различных электроотрицательных подложках.

Общие замечания и вопросы по диссертационной работе:

При чтении диссертации и автореферата возникают следующие замечания и вопросы:

1. Для оценки механизма нуклеации металлов в диссертации используется модель Шарифкера-Хиллса, которая в исходном виде не учитывает протекания побочных реакций, вероятность которых, как отмечает автор, достаточно велика, в частности, в случае осаждения кобальта и железа из эталайна. Использование модифицированной модели, учитывающей побочные процессы, позволило бы более точно выявить характер активации нуклеационного процесса. Кроме того, почему-то не приводятся количественные характеристики кинетики зародышеобразования (константа скорости активации и плотность центров нуклеации). Наконец, анализ транзиентов тока по Шарифкеру-Хиллсу позволил выявить интересный результат при изучении нуклеационной кинетики осаждения меди из растворов в эталайне: при увеличении концентрации воды с 0 до 5,3 М происходит смена механизма активации центров зародышеобразования с мгновенной на прогрессирующую, однако не обсуждаются возможные причины такого существенного изменения.

2. Обнаружено, что при осаждении олова на меди в эталайне после изначального снижения катодные токи непрерывно растут (Рисунок 3.11д), что автор связывает, прежде всего, со значительным увеличением шероховатости поверхности растущего металлического осадка, т.е. с сугубо геометрическим фактором роста его площади поверхности, однако выявленный эффект ускорения процесса может быть также электрокаталитическим, т.е. обусловленным и снижением перенапряжения разложения эталайна на дисперсном осадке.

3. При хроноамперометрическом изучении осаждения меди из растворов в эталайне выявлено увеличение катодной плотности тока с ростом концентрации воды, которое автор связывает исключительно «с увеличением скорости массопереноса», опираясь на «присутствие линейных участков на транзидентах тока, представленных в коттрелловских координатах». Однако при этом не принимается во внимание, что хроноамперограмма в критериальных для диффузионной кинетики $i, t^{1/2}$ -координатах в целом является нелинейной, и рост токов в области малых времен, вообще говоря, может свидетельствовать об увеличении скорости кинетической стадии процесса. В таком случае наблюдаемые изменения хроноамперограмм можно объяснить тем, что добавление воды способствует ускорению электрохимической стадии и уширению области времен, в которой лимитирующей стадией является диффузионный массоперенос, т.е. более быстрому переходу процесса осаждения из кинетического (или смешанного диффузионно-кинетического) в сугубо диффузионный.

4. Учтено ли при выборе уравнения (2.2) для расчета коэффициента диффузии по методу Рэндлса-Шевчика, что потенциал максимума на вольтамперограмме зависит от скорости сканирования (рис. 2.7а), что свидетельствует о необратимости стадии переноса заряда (с чем согласуется и нелинейность зависимости плотности тока максимума от корня из скорости сканирования, рис. 2.7г)?

5. В тексте диссертации встречаются немногочисленные опечатки и неудачные выражения (стр. 107: «метала»; стр. 120: в подписи к рис. 4.5 пропущено слово «выдержки»; стр. 183: «Выявлены (а не разработаны, развиты, сформулированы) научные основы управления процессами...»).

Отмеченные вопросы и замечания несколько не снижают общего высокого уровня выполненных Филипповым В.Л. исследований и могут быть использованы при развитии данного научного направления.

Заключение

Таким образом, диссертационная работа Филиппова Вадима Леонидовича является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной задачи электрохимии по установлению закономерностей контактного и электрохимического осаждения металлов в глубоких эвтектических растворителях, имеющей значение для развития фундаментальных представлений о термодинамических и транспортных свойствах жидких ион-проводящих систем, а также теории и приложений процессов осаждения металлов.

Диссертационная работа Филиппова Вадима Леонидовича «Электрохимическое и контактное осаждение меди в глубоких эвтектических растворителях на основе холинхлорида» соответствует паспорту специальности 1.4.6 Электрохимия и отвечает требованиям п.п. 9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Автор диссертационной работы, Филиппов Вадим Леонидович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 Электрохимия.

Диссертация обсуждена, отзыв одобрен на заседании кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (протокол № 1004-10 от 31 августа 2026 года).

Заведующий кафедрой физической химии

доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия),

доцент



Козадеров Олег Александрович

Подпись Козадерова О.А. заверяю

Ученый секретарь

Ученого совета ФГБОУ ВО «ВГУ»

Лопаетва Мария Артуровна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Сайт организации: <https://www.vsu.ru>

Электронная почта: ok@chem.vsu.ru

Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1

Телефон: +7 (473) 220-85-46