

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Джунгуровой Гиляны Евгеньевны «Электрохимическое модифицирование поверхности металлов с использованием фторсодержащих ионных жидкостей», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки)

Актуальность темы работы. Физико-химические основы процессов, происходящих при электрохимической обработке металлов в водных средах, изучались еще в трудах Якоби Б.С., поэтому к настоящему времени уже сложилась система представлений о таких процессах и их особенностях. Практическое приложение этой системы знаний очевидно – это гальваническая отрасль промышленности, занимающая одно из ключевых мест в современном мире. Тем не менее, в этой, на первый взгляд хорошо изученной области, возникло несколько интересных и новых научных направлений, связанных с потребностями «зеленой химии» и развитием науки о наноструктурированных материалах. Экологическая небезопасность гальванических производств сконцентрирована, главным образом, в составах электролитов и необходимости их утилизации после обработки. Поэтому поиск новых экологически безопасных электролитов является востребованной задачей. Однако при этом возникает необходимость изучения физико-химических закономерностей процессов, протекающих в таких средах и на этой основе выбора режимов процессов электрохимической подготовки или обработки металлов. Кроме того, направленное изменение параметров процесса обработки металлов может привести к формированию наноструктур, которые обладают перспективным строением для дальнейшего практического применения: системы нанонитей, трубок, пор регулярного строения и т.п. В свете этого, выбранная тема и цель диссертационной работы Г.Е. Джунгуровой является вполне актуальными.

Новизна результатов работы.

К несомненно интересным и новым результатам работы следует отнести определенные автором закономерности растворения металлов под действием постоянного тока в ионных жидкостях разной природы.

Автором установлены условия анодного растворения различных металлов в ионных жидкостях, приводящие к полированию поверхности.

Впервые изучены закономерности анодного растворения медного электрода в ионных жидкостях в зависимости от условий предподготовки его поверхности, доказано наличие ингибирующего действия воды на процесс растворения.

Найдены условия анодной обработки, при которых в ионных жидкостях происходит формирование упорядоченных наноструктур на поверхности некоторых металлов.

Полученные автором результаты позволили подобрать оптимальные условия для процесса электрохимического полирования нержавеющей стали, платины и ряда металлов 4 периода в ионных жидкостях, что имеет несомненную **практическую ценность**.

Структура работы. Диссертационная работа хорошо структурирована. Она состоит из трех основных разделов: обзор литературы (Главы 1-4), экспериментальная часть (Глава 5), Результаты и обсуждение (Главы 6-8). Кроме того, имеется введение, выводы, список сокращений, список цитируемых источников и два приложения. Работа изложена на 129 страницах, автореферат достаточно полно передает основное содержание диссертации. По работе опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в систему цитирования Web of Knowledge, что соответствует требованиям ВАК к публикации основных научных результатов работы, выдвигаемой на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Во введении автор обосновывает актуальность темы, цель и задачи работы, выделяет научную новизну и практическую значимость результатов исследования, а также

защищаемые положения. Показана апробация работы на международных и российских конференциях.

В обзоре литературы автор приводит имеющиеся в мировой литературе сведения о типах и свойствах ионных жидкостей, известные физико-химические закономерности процесса электрохимического полирования металлов и его особенности в ионных жидкостях. Кроме того, указываются сведения о механизмах образования различных наноструктур на поверхности металлов в водных растворах и в ионных жидкостях. На основании проведенного анализа литературы делается выбор объектов и методов исследования. В то же время, в списке цитируемой литературы основная доля работ приходится на период с 2002 по 2011 годы, тогда как работ, опубликованных после 2011 года, цитируется сравнительно мало, и автор почему-то не цитирует собственные работы.

В экспериментальной части автор подробно описывает аппаратуру и методологию экспериментов, связанных с электрохимической обработкой металлов, используемой в работе, характеризует исходные ионные жидкости и металлические электроды. Тем не менее, почему-то не приводятся сведения о способах синтеза, очистки и характеристики (доказательства) структуры полученных ионных жидкостей, что полезно было бы привести, например, в Приложении к работе.

Используемые методы, приборное оснащение, методы характеристики электродов и происходящих процессов соответствуют современному уровню исследований, полученные с их помощью экспериментальные результаты не противоречат аналогичным, известным из литературы, что позволяет сделать вывод о **достоверности** результатов, полученных в диссертационной работе.

В результатах работы и их обсуждении приведены результаты исследований электрохимического полирования платины, меди, никеля и титана, а также нержавеющей стали. Обсуждены механизмы и кинетика растворения платины в ионных жидкостях. Описаны особенности процесса анодного растворения на меди, проведены модельные исследования механизма этого процесса в зависимости от способа подготовки поверхности медного электрода. Предположены механизмы пассивации меди в гидрофобной ионной жидкости с разным содержанием воды. Особое внимание уделено определению условий формирования упорядоченных наноструктур на поверхности металлов в ходе анодных процессов их обработки.

Приведенные сведения, установленные закономерности, использованные подходы для характеристики и описания системы, а также общий уровень работы позволяют заключить, что выводы, сделанные в работе, вполне **обоснованны**.

Тем не менее, по диссертационной работе возникает ряд **замечаний**, ни в коей мере не снижающих общую положительную оценку работы:

1. В диссертации не даны кривые изменения потенциала во времени при анодной поляризации электродов, особенно платинового. Возникает вопрос, к каким величинам отдрейфовывал потенциал при наложении на него токов в 20 мА или даже 2 мА. Из приведенной вольтамперограммы платины в BmimNTf_2 следует, что предложенные механизмы происходят области малых плотностей токов (порядка 2 микроампер) и средних диапазонах потенциала. С этой точки зрения следовало бы указать, какие процессы происходят при используемых автором для анодной полировки плотностях токов и как они соотносятся с механизмом растворения платины в BmimNTf_2 , предложенным автором на основе потенциодинамических испытаний.

2. При наложении высоких плотностей тока порядка 1-2 мА/см², как следует из кривых потенциал-время, приведенных в работе для никелевого электрода, напряжение отдрейфовывало в область очень высоких значений (порядка нескольких вольт). Необходимо пояснить, какова область электрохимической стабильности ионной жидкости и не наблюдал ли автор ее разложение. Следовало бы также обсудить возможность влияния продуктов разложения ионной жидкости на образующиеся на поверхности электродов наноструктуры.

3. Автор утверждает, что параметры электрохимического полирования, подобранные для платины, перенес на другие металлы, однако в действительности изменился как электролит (тип ионной жидкости), так и ток поляризации (на порядок). Следовало бы пояснить эти различия и писать о параметрах процесса, переносимых на другие металлы более аккуратно.

4. Термин «сухая» ионная жидкость, используемый автором для характеристики ионной жидкости, приведенной в равновесие с атмосферной влажностью, следует признать неудачным. Под сухими ионными жидкостями в электрохимии понимаются ионные жидкости со специально удаленной водой, прошедшие дополнительную очистку.

5. Механизмы, предложенные автором для описания реакций на поверхности медного анода, вызывают ряд вопросов. Прежде всего, не понятно, почему автор не учитывает возможность химического взаимодействия металла или продуктов его анодного растворения с растворенным в ионной жидкости кислородом (растворимость и содержание которого следовало бы привести в диссертационной работе). Далее, не ясно, почему для установления механизма реакций с участием ионов меди автор не исследует электрохимическое поведение медного электрода в этих растворах (в аэрированных и деаэрированных), что намного бы прояснило ему картину процессов, протекающих на поверхности электрода.

6. Следует отметить, что термин «топохимические реакции», использованный автором для описания кинетики полирования платинированной платины, использован не вполне корректно, поскольку растворение платины идет без образования новой твердой фазы. В описании кинетики анодного растворения следовало бы указать, что использовано уравнение, подобное уравнению Авраами-Ерофеева, описывающему зародышеобразование в кинетике гетерогенных топохимических реакций.

По своему объему, содержанию, обоснованности выводов, актуальности, научной новизне и достоверности результатов диссертация Джунгуровой Г.Е. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача: определены физико-химические закономерности поведения переходных металлов 4 периода и платины в ионных жидкостях при анодной поляризации, имеющая существенное значение для развития представлений о физикохимии процессов на межфазных границах.

Считаю, что диссертация Джунгуровой Г.Е. отвечает всем критериям, устанавливаемым Положением о присуждении ученых степеней ВАК РФ от 24.09.2013 г. для кандидатских диссертаций и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пп. 3, 7 и 11, а ее автор, Джунгурова Гиляня Евгеньевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Зав. отделом функциональных неорганических материалов
ФГБУН «Институт проблем химической физики РАН»
Доктор химических наук, профессор

Добровольский Юрий Анатольевич

142432, г. Черноголовка, пр-т. Академика Семенова, д.1
(49652)21657, dobr@icp.ac.ru

Подпись заверяю
Ученый секретарь ИПХФ РАН
Доктор химических наук

04.06.2014 г.



Б.Л. Психа