

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Джунгуровой Гиляны Евгеньевны по теме «Электрохимическое модифицирование поверхности металлов с использованием фторсодержащих ионных жидкостей», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Работа Джунгуровой Г.Е. посвящена анодной электрохимической обработке ряда металлов с использованием фторсодержащих ионных жидкостей. Ионные жидкости (ИЖ) используют вместо традиционных растворителей, поскольку они обладают разными полезными свойствами, в том числе и с точки зрения экологической безопасности. Данные электролиты хорошо проявляют себя в процессах электрополирования, электроосаждения металлов и сплавов и получения наночастиц металлов.

Работы, в которых применяются ИЖ не слишком многочисленны, поэтому тема диссертации, относящаяся к упомянутым выше исследованиям интересных в прикладном отношении металлов (Pt, Cu, Ni, Ti, нержавеющая сталь) вполне актуальна в научном и практическом отношении.

Достоверность результатов диссертации не вызывает сомнений, поскольку в работе вполне квалифицированно использовался комплекс современных методов исследования, данные измерений подробно проанализированы, изложены достаточно ясно и убедительно.

Диссертация состоит из 8 глав, изложена на 129 стр., содержит 233 литературных ссылки. Главы 1-4 – обзор литературы, главы 5 – экспериментальная часть, главы 6-9 – обсуждение результатов. В работе использованы пять ионных жидкостей, в состав которых входили в качестве катионов производных имидазолия, а в качестве анионов СГ **BmimCl**, бис(трифторметилсульфонил)имид **BmimNTf₂**, гексафторфосфат **BmimPF₆**, тетрафторборат **BmimBF₄**, тетрафторборат **HmimBF₄**.

Автором проведены исследования в трех направлениях:

1. Электрохимическое полирование поверхности платины, меди, никеля, титана и нержавеющей стали с использованием различных ИЖ.
2. Электрохимическое модифицирование меди с применением гидрофобной ИЖ **Vmim NTf₂**.
3. Формирование наноструктур в процессе электрохимической обработки никеля, титана и нержавеющей стали.

В работе подробно описаны операции, выполнявшиеся в процессе полирования платинированной платины. В опытах использовались различные ИЖ; изменения истинной площади поверхности Pt определяли с помощью потенциодинамических кривых, применявшихся для определения количества электричества, необходимого для окисления адсорбированного водорода. Определялась зависимость истинной площади поверхности от времени полирования. Было установлено, что скорость анодного полирования платины описывается уравнением Аврами-Ерофеева, с помощью которого определяли порядок реакции и эффективную константу скорости реакции. Это уравнение описывало реакцию для всех ИЖ, порядок реакции оказался первым, а значения константы скорости зависели от соответствующей ИЖ. Данное исследование выполнено впервые, его результаты представляют не только существенный научный, но и практический интерес, поскольку были найдены условия полирования других металлов (Cu, Ni, Ti, нержавеющая сталь): $S = 1 \text{ см}^2$, сила тока 20mA, время 10- 15 мин. Результаты изменения морфологии поверхности после полирования иллюстрировали фотографиями микроструктуры поверхности образцов Pt, Ti, Ni и нержавеющей стали, полученными методом растровой электронной микроскопии. С помощью рентгенодисперсионного микроанализа и рентгенофлуоресцентного анализа определяли элементный состав осадка в случае нержавеющей стали после обработки ИЖ **VmimBF₄**. Установлено, что наилучшей полирующей способностью обладает ИЖ **VmimNTf₂**. В ряде случаев наряду с полированием происходило травление и

пассивация образцов. Данная часть работы также отличается научной и практической ценностью.

Большой раздел диссертации посвящен изучению электрохимического поведения меди в связи с тем, что медь используется в различных химических источниках тока. В данной серии опытов изучали роль воды в составе гидрофобного ИЖ VmimNTf_2 , а также роль предварительного состояния поверхности меди на ее поведение в том же электролите. Процесс травления меди электролитом VmimNTf_2 подчинялся закону Фарадея и зависел от содержания воды. Скорость растворения меди с ростом содержания воды уменьшалась, что было объяснено конкурирующей реакцией окисления воды. Ингибирующее действие воды подтверждалось формой анодных ветвей первых циклов вольтамперограмм. Ингибирующее действие наблюдалось также в присутствии бензотриазола. Аналогичные результаты получены при травлении никеля тем же электролитом. Анодное поведение меди с участием того же электролита было исследовано для а) образца, покрытого оксидной пленкой в естественном состоянии, б) нагретого на воздухе до 700К с образованием цветов побежалости, в) электрохимически восстановленного ИЖ VmimNTf_2 , д) осажденного из водного раствора CuSO_4 . В первых двух случаях поверхность содержала оксиды CuO и Cu_2O и процесс анодного растворения протекал в несколько стадий с участием этих оксидов, была оценена толщина слоя Cu_2O . В двух последних случаях оксиды удаляются, процессы протекают с участием разложения воды и поверхность выравнивается. Отметим, что анодное растворение меди и никеля, а также участие оксидов меди в этом процессе исследованы впервые.

Формирование наноструктур было получено при анодной поляризации Ni , Ti и нержавеющей стали. Были определены значения плотности тока, потенциала и времени обработки, которые приводили к образованию ячеистой структуры на поверхности указанных металлов. В

этих опытах использовали ИЖ $VmimNTf_2$, с увеличением продолжительности анодного воздействия наблюдался рост «стенок» ячеек в высоту. При добавлении ИЖ $VmimCl$ и этиленгликоля происходил рост трубок на основе ячеек, полученных в случае Ni, Ti и нержавеющей стали. По данным электронной микроскопии и анализа состава в случае титана состав трубок - TiO_2 , длина 200нм, внешний диаметр 50 нм, внутренний – 20нм. Автор провел расчет, показавший, что условия эксперимента соответствуют значению параметра неустойчивости, который можно рассчитать по формуле (8,9) на стр.103, предложенной в работе Yuzhakova и др. [207]. В этой части работы по существу предложен новый подход к образованию наноструктур на поверхности металлов с использованием ИЖ.

Укажем на некоторые недостатки работы.

1. Автор не объясняет, почему в работе использованы указанные выше ИЖ, а не какие-либо другие.
2. Для подтверждения того, что уравнение Авраами-Ерофеева лучше описывает кинетику полирования платины, чем графическое дифференцирование кинетической кривой, следовало бы обе зависимости представить в линейных координатах и сравнить коэффициенты корреляции R^2 .
3. В спектре РФЭС для пиков Cu 3s, Cu 2p, Cu 3p следовало бы указать заряды (рис.37, стр.73).
4. Из рис.42 на стр.79 более определенно следует говорить не о трех, а о двух участках потери массы.
5. В формуле (8,9) стр.103 присутствует длина Дебая δ_E , которая равна
$$\delta_E = 2 \cdot 10^{-10} (\epsilon T)^{1/2} \Gamma^{-1/2} \text{ см}$$
 (В.В.Скорчеллетти, Теор. Электрохимия, 1959,с.111) автор не приводит числовых значений для диэлектрической

проницаемости- ϵ и для ионной силы I , поэтому не вполне ясно, попадет ли коэффициент неустойчивости в требуемый диапазон 0,57 – 0,68?

Указанные недостатки имеют второстепенный характер и не влияют на общую полностью положительную оценку диссертации. Гиляна Евгеньевна Джунгурова выполнила большое по объему и ценное по содержанию исследование. Многие результаты работы получены впервые, они представляют существенный теоретический и практический интерес. Диссертация удовлетворяет всем необходимым квалификационным требованиям. Автореферат и публикации полностью соответствуют содержанию диссертации.

Считаю, что Гиляна Евгеньевна Джунгурова вполне заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук.

27 мая 2014

Официальный оппонент

д.х.н. , профессор

В.Д.Ягодовский

Подпись профессора В.Д.Ягодовского заверяю.

Ученый секретарь Ученого совета Российского университета дружбы народов



профессор

В.М.Савчин