

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Демчишиної Оксани Вікторівни

“Електрохімічні властивості монозаміщених аквакомплексів нікелю»,
що подана на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

1. Актуальність теми дисертації.

Дисертаційна робота Демчишиної О.В. присвячена розробці теоретичних уявлень процесів електровідновлення нікелю, про що вже є велика кількість досліджень, але їх актуальність не знижується. Це зумовлено не тільки важливістю розвитку теоретичних положень для ефективного керування процесом електроосадження, а й широким практичним застосуванням гальванічних процесів нікелювання у виробництві.

Процес нікелювання є одним з найбільш поширених в гальванотехніці, що пояснюється цінними фізико-хімічними властивостями електрохімічно осажденного нікелю. В зв'язку з розвитком нанотехнологій зростає попит на особливі види гальванічних осадів (нікелеві дисперсії).

В залежності від призначення нікелевих осадів, для їх отримання використовують електроліти з добавками різноманітних речовин, як неорганічного так і органічного походження. Емпіричний характер вибору цих компонентів, недосконалість уявлень про механізм їх дії на окремі стадії процесу осаження нікелю, не дозволяють науково обґрунтовано оптимізувати склад електроліту та усунути наявні недоліки, головні з яких – низька швидкість осаження і включення в осад гідроксидно-оксидних сполук нікелю.

Саме тому дисертаційна робота Демчишиної О.В., що присвячена дослідженню особливостей хімічних та електрохімічних стадій електровідновлення аквакомплексів нікелю та їх монозаміщених форм, є актуальною.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у Дніпропетровському національному університеті імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України: «Розвиток теорії взаємодіючих стадій електроосадження і

розчинення металів з участю електронодонорних поверхнево-активних речовин» (2006–2008 рр., № держреєстрації 0106U000783); «Фізико-хімічні процеси в наноструктурованих електрохімічних системах» (2009–2011 рр., № держреєстрації 0109U000125); «Поліядерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (2012–2014 рр., № держреєстрації 0112U000185).

3. Наукове і практичне значення отриманих результатів.

Наукова новизна виконаної дисертаційної роботи полягає в наступному:

1. На основі результатів квантово-хімічних розрахунків авторами висловлено представлення про знаходження іону Ni^{2+} у складі гексааквакомплексів в електрохімічно інертному стані до катодного процесу. Внесення електрона до частинки $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ обмежується його локалізацією на внутрішньосферних молекулах води. Заміщення в гексааквакомплексах нікелю молекули води на типові для електролітів нікелювання ліганди (аніони Cl^- , F^- , деякі органічні кислоти) принципово не змінює характер локалізації електрона та електрохімічного процесу $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$.

2. В комплексах $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})]$ при їх відновленні електрон також локалізується на молекулах води і загальна схема включає дві паралельні проміжні стадії з участю перехідних частинок – дегідратації та гідроксидоутворення. При електровідновленні монозаміщених аніонами аквакомплексів нікелю утворюються здатні до диспропорціонування електронейтральні частинки інтермедіату $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3]$ та основні солі $\text{Ni}(\text{OH})(\text{L})$.

3. Виявлено і експериментально підтверджено, що для елімінування небажаної реакції електровідновлення внутрішньосферних молекул води в аквакомплексах нікелю у якості заміщуючого ліганда необхідно використовувати аніони органічних кислот, які здатні акцептувати на своїх орбіталях додатковий електрон, зокрема – аніони акрилової кислоти. Наявність спряженої системи подвійних $\text{C}=\text{C}$ і $\text{C}=\text{O}$ зв'язків дозволяє акрилат-іону утримувати додатковий електрон на π -орбіталях до повного завершення стадії трансформації перехідної частинки $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^{2-})]^*$ в інтермедіат $[\text{Ni}^+(\text{Ak}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$.

4. Показано, що усунути гальмування процесу $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$ на етапі дегідратації проміжних частинок можна також за рахунок введення до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів нікелю лігандів, наприклад цистеїну, які здатні суттєво зменшувати кількість молекул води,

координованих центральним атомом. При електровідновленні комплексів $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cys}^{2-})]$ заряд молекул води практично не змінюється, а реакція дегідратації проміжних частинок стає енергетично вигідною навіть на першій стадії.

5. Використання комплексів $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^-)]$ у якості основного компонента електроліту нікелювання дозволяє одержувати осадни нікелю високого ступеня чистоти у широкому діапазоні робочих густин струму, що особливо важливо для рішення практичних задач нікелювання..

4. Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень та висновків

Наукові положення і висновки дисертаційної роботи достатньо обґрунтовані із використанням квантово-хімічного моделювання (для визначення структури та енергетики стабільних комплексів нікелю, інтермедіатів і перехідних форм), застосуванням методів дослідження: спектрофотометрія (для дослідження комплексоутворення у системі Ni^{2+} -цистеїн); вольтамперометрія у стаціонарному та динамічному режимах, хроноамперометрія, кулонометрія (для дослідження кінетики та механізму реакції електроосадження нікелю); хімічний аналіз (комплексометрія), растрова електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз (для дослідження складу та структури катодних осадів).

Достовірність одержаних результатів, отриманих здобувачем особисто, не викликають сумніву.

5. Повнота викладу наукових положень дисертації в опублікованих працях

Результати дослідження опубліковано в 4 статтях наукових фахових видань України, 2 статті у закордонних журналах, 1 стаття у збірнику наукових праць. У публікаціях відображено всі основні положення дисертаційної роботи.

Матеріали дисертації апробовано на всеукраїнських та міжнародних конференціях. Дисертація викладена українською мовою, структура роботи відповідає її меті.

Автореферат за змістом та формою відповідає чинним вимогам і містить усі основні положення дисертації.

Тема роботи, зміст дисертації та автореферату відповідають паспорту спеціальності 02.00.05 – електрохімія.

6. Структура та зміст дисертації.

Дисертація Демчишиної О.В. складається з вступу, 4 розділів, висновків, переліку використаних джерел, що містить 123 найменувань, п'яти додатків та Акта впровадження. Робота викладена на 116 сторінках, містить 39 рисунків та 28 таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано предмет, мету і задачі дослідження, вказано наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** надано аналітичний огляд літературних джерел, присвячених дослідженню електроосадження нікелю, зокрема механізму електровідновлення сполук Ni^{2+} та закономірностям впливу різноманітних добавок на цей процес. Зроблено висновок про доцільність застосування квантово-хімічного моделювання для уточнення механізму електровідновлення комплексів Ni^{2+} на основі відомостей про природу інтермедіатів і перехідних частинок. У завершальній частині розділу сформульовано основні завдання роботи.

У **другому розділі** наведено методики здійснення експериментальних досліджень та квантово-хімічного моделювання, а також методики приготування робочих розчинів і підготовки електродів.

Третій розділ присвячено теоретичному розгляду природи стадій, які супроводжують електронні переходи в системі $Ni^{2+}-H_2O-L$.

У **четвертому розділі** представлені результати експериментального дослідження процесу електровідновлення аквакомплексів нікелю у присутності різних лігандів.

Висновки по дисертації відповідають її змісту, висвітлюють основні наукові результати. Дисертація є закінченою науковою роботою, в якій отримані нові наукові результати, що мають теоретичну та практичну цінність.

7. Зауваження до змісту і оформлення дисертації

1. При моделюванні вихідних комплексних структур Ni^{2+} -іонів з поліфункціональними органічними кислотами актуальним є питання щодо характеру координації ліганда з центральним атомом. У випадку α -аміно- β -тіопропіонової кислоти (цистеїну) дисертант експериментально визначає дентатність, яку реалізує вказана кислота при взаємодії з іонами нікелю, та природу активних груп. Однак розгляд комплексів Ni^{2+} -іонів з амінооцтовою

кислотою (гліцином) обмежений структурою, у якій нікель координований лише з карбоксильною групою, без чіткої аргументації такого вибору.

2. Для підвищення точності визначення константи швидкості хімічної стадії ЕСЕ-процесів дисертант пропонує використовувати логарифмічну форму рівняння Албертса-Шейна при двох фіксованих значеннях часу вимірів. Цей прийом дійсно дозволяє вилучити з розрахунків коефіцієнт дифузії реагента і, тим самим, – досягти високої точності вимірів k_1 , але, на жаль, платою за це є двозначність величини k_1 , оскільки функція $f(k_1, t) = -0,5 \ln \frac{t_1}{t_2} + \ln \frac{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_1)}{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_2)}$, за виключенням екстремуму в точці $df(k_1 t)/dk_1 = 0$, має два рішення. Чому вказане не враховано автором при проведенні вимірів константи швидкості дегідратації акрилатних комплексів нікелю?

3. Незрозуміло, чому при розробці практичних рекомендацій по використанню добавок, електроосадження нікелю проводилось з електролітів, які містили велику кількість цистеїну (співвідношення концентрацій іонів металу і добавки знаходилось на рівні 1:1)? В таких умовах в нікелеве покриття закономірно буде включатись багато сульфуровмісних компонентів. Останнє підтверджено методом їх термоекстракції у водному середовищі з подальшим електрофотометричним контролем?

У той же час, школа Дніпропетровських електрохіміків плідно розвивала ідею застосування мікрокількостей комплексонів для ефективного управління процесами електроосадження металів, що є технічно і економічно доцільним. Тому зроблений дисертантом висновок про неперспективність цистеїну, як можливого компонента електроліту нікелювання, вважаю недостатньо обґрунтованим.

4. Звертає на себе увагу певна розбіжність між результатами квантово-хімічного моделювання реакції $Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni^0$ у присутності акрилової кислоти і експериментальними даними. Теоретично обґрунтовано, що кінцевим продуктом досліджуваної електрохімічної реакції є π -комплекс $[Ni^0(H_2O)_2(Ak^-)]$. А на практиці з електроліту нікелювання з акриловою кислотою виділяється дуже чистий нікель (99,2 %). Пояснень з цього приводу у дисертації немає.

5. Через високу енергію гідратації електрон (\bar{e}) може прийти до молекули H_2O внутрішньої сфери гідросокомплексу $Ni(II)$ тільки у тому випадку, коли вона адсорбована на катоді. З урахуванням високої напруженості електричного поля у щільній частині подвійного електричного шару (ПЕШ) має місце повна дисоціація аквакомплексу, і у ПЕШ

адсорбованим буде тільки катіон Ni(II). Питання: як просторово координується молекула H₂O в ПЕШ, щоб вона отримала e⁻ (по реакції: NOH + e⁻ = OH⁻ + H)?

Висловлені зауваження не впливають на високу позитивну оцінку дисертаційної роботи.

8. Висновки.

Дисертаційна робота Демчишиної О.В. є цілісною, завершеною науковою працею, в якій отримані нові науково обґрунтовані теоретичні та експериментальні результати, які у сукупності розв'язують завдання встановлення закономірностей впливу природи лігандів на хімічні та електрохімічні стадії процесу електровідновлення монозаміщених аквакомплексів нікелю(II), що має істотне значення для електрохімії металів.

На підставі наведеного, вважаю, що дисертаційна робота Демчишиної Оксани Вікторівни на тему "Електрохімічні властивості монозаміщених аквакомплексів нікелю" відповідає вимогам пп. 9,11 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, та всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент:

доктор хімічних наук, професор

професор кафедри спеціальної хімії і хімічної технології

Національного університету

цивільного захисту України

В.Д. Калугін

Підпис засвідчую:

Вчений секретар

Національного університету

цивільного захисту України



Д.В. Кукуруза

Відгук надійшов до спеціалізованої вченої ради 6 травня 2016 року.
Вчений секретар ради Фр. (В.С. Троценко)