

## 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**

Електроосадження нікелевих покриттів є високо затребуваним процесом гальванообробки поверхонь конструкційних матеріалів різного призначення. Електролітичні нікелеві осадки знаходять широке застосування в якості захисно-декоративних, зносостійких, жаротривких та корозійностійких покриттів, використовуються в гальванопластиці та електроніці, є перспективним матеріалом в електрокаталізі тощо. Різноманіття цінних функціональних властивостей нікелевих гальванопокриттів зумовило інтенсивний науково-технічний пошук технологічних рішень проблеми одержання осадів із заданими характеристиками. Запропоновано прості і комплексні електроліти нікелювання в широкому діапазоні концентрацій основних компонентів електролітів та параметрів електролізу. Проте, постійно зростаючі вимоги до експлуатаційних характеристик нікелевих гальванопокриттів, екологічності та ефективності технологій потребують створення екологічно толерантних електролітів з підвищеною продуктивністю, що не можливо без ґрунтового наукового аналізу процесу електроосадження нікелю. Отже, дослідження особливостей хімічних та електрохімічних стадій електровідновлення аквакомплексів нікелю та їх монозаміщених форм є актуальною науково-практичною задачею.

### **2. Зв'язок роботи із державними науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі фізичної та неорганічної хімії хімічного факультету Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара у рамках завдань держбюджетних НДР МОН України «Розвиток теорії взаємодіючих стадій електроосадження і розчинення металів з участю електрондонорних поверхнево-активних речовин» (ДР № 0106U000783), «Фізико-хімічні процеси в наноструктурованих електрохімічних системах» (ДР № 0109U000125), «Поліядерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (ДР № 0112U000185).

### **3. Наукове і практичне значення отриманих результатів**

Результати теоретичних і експериментальних досліджень є науковою основою створення нових технологій електроосадження нікелевих покриттів підвищеної чистоти із низькоконцентрованих високопродуктивних електролітів нікелювання.

Застосування вдосконаленого дисертантом алгоритму обробки хроноамперограм дає можливість з високою точністю визначити константу швидкості проміжної

хімічної реакції у електрохімічних процесах із двостадійним перенесенням електронів і включеною хімічною стадією.

Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі факультету рудопідготовки та обробки металів ДВНЗ «Криворізький національний університет».

#### **4. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність і новизна**

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, є добре обґрунтованими. Достовірність наукових положень і результатів забезпечена застосуванням неемпіричного квантово-хімічного моделювання з використанням DFT-методів у комплексі із сучасними методами досліджень (фізико-хімічними та фізичними), точністю вимірювання, відповідністю експериментальних даних головним положенням теорії електрохімічних процесів. Обґрунтованість наукових положень і висновків підтверджена актом впровадження їх у навчальний процес.

У загальних висновках викладені важливі наукові положення, що в цілому забезпечують розв'язання наукового завдання з встановлення основних закономірностей впливу природи лігандів на хімічні та електрохімічні стадії процесу електровідновлення монозаміщених аквакомплексів нікелю(II), що дозволить науково обґрунтовано оптимізувати склад електроліту нікелювання та збільшити діапазон густин струму осадження нікелю, вільного від включень гідроксидно-оксидних сполук нікелю.

Наукова новизна у повній мірі підтверджена результатами теоретичних і експериментальних досліджень. До нових результатів, що одержані особисто здобувачем, слід віднести:

- визначення локалізації електронів при електровідновленні гексааквакомплексів нікелю на внутрішньосферних молекулах води, яка сприяє їх електровідновленню;
- встановлення загальної схеми електровідновлення монозаміщених аквакомплексів нікелю, яка включає паралельні проміжні стадії дегідратації та гідроксидоутворення за участю перехідних частинок;
- виявлення і експериментальне підтвердження того, що елімінування реакції електровідновлення внутрішньосферних молекул води в аквакомплексах нікелю можна досягти за використання у якості заміщуючого ліганду аніонів органічних кислот, які здатні акцептувати на своїх орбіталях додатковий електрон, зокрема – аніонів акрилової кислоти;
- розробку нового алгоритму обробки хроноамперограм, який дозволяє безпосередньо, без залучення додаткової інформації, визначати кінетичні параметри проміжної хімічної реакції у електрохімічних процесах із двостадійним перенесенням електронів і включеною хімічною стадією.

#### **5. Повнота викладу наукових положень дисертації в опублікованих працях**

Матеріали дисертації достатньо повно відображено у 17 публікаціях, з них: 4 статті у фахових виданнях України, 2 статті у закордонних наукових фахових

виданнях, 1 стаття у збірнику наукових праць «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво». Найважливіші положення та висновки дисертації доповідались і обговорювались на науково-технічних конференціях міжнародного та вітчизняного рівня і висвітлені у 10 тезах доповідей. Аналіз опублікованих праць дає підстави вважати, що вони повністю відбивають основні положення дисертації.

Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації, викладеної на 116 сторінках, яка складається з вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаної літератури (123 найменування на 13 сторінках), 5 додатків (на 6 сторінках). Робота містить 39 рисунків та 28 таблиць по тексту.

Основний зміст дисертації викладено послідовно – від аналізу відомих з огляду літератури відомостей про об'єкт та предмет дослідження, через квантово-хімічне моделювання електронної будови монозаміщених аквакомплексів нікелю, встановлення кінетичних закономірностей їх електровідновлення та розробки на основі одержаних даних загальної схеми електровідновлення монозаміщених аквакомплексів нікелю, експериментальну перевірку впливу різних чинників на склад, структуру, морфологію і зовнішній вигляд покриттів нікелем до практичного підтвердження ефективності використання акрилової кислоти для розширення діапазону робочих густин струму та формулювання висновків.

Дисертацію написано українською мовою, текст викладено загалом логічно, та грамотно; вона є завершеною працею, яка містить нові наукові результати.

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

## 6. Зауваження

До дисертаційної роботи є наступні зауваження:

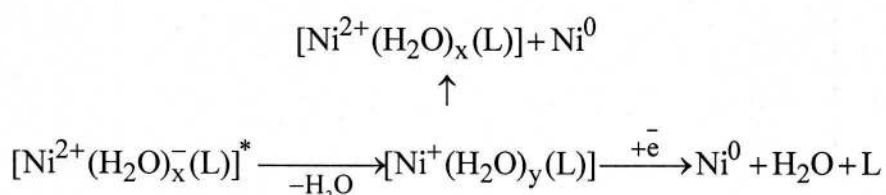
1. При постановці задачі дослідження (с. 23) дисертант вказує на те, що згідно літературних даних іон одновалентного нікелю може виступати в якості відновника води та окисника водню. Проте, в літературному огляді дисертації інформація про окиснення водню відсутня, за винятком помилково записаної реакції в схемі (1.21). При розробці цієї схеми автори джерела [32] (Рагаускас Р. А. та ін.) висловили припущення тільки про відновлення води іонами одновалентного нікелю до атомарного водню. На думку авторів, в подальшому «... удаление образовавшегося химическим путем водорода с поверхности палладий-никелевого катода возможно в основном двумя путями: 1) проникновением в Pd-Ni-мембрану, 2) ионизацией водорода в обратном направлении реакции, т.е. за счет увеличения анодной составляющей реакции  $H^+ + e \rightarrow H$ ». Крім того, в цій схемі дисертант помилково вказав негативний заряд гідроксокомплексу нікелю замість позитивного. Щодо джерела [33] (E. Gomez та ін.), на яке також посилається дисертант при обговоренні зазначеної схеми, то автори цієї статті не розглядають можливість окиснення водню одновалентними іонами нікелю. Для пояснення, одержаних експериментальних даних, вони використали ідею про диспропорціонування одновалентних іонів нікелю та відновлення ними води, запропоновану авторами [32].

2. Теза про те, що процес електровідновлення внутрішньосферних молекул води є небажаним, потребує уточнення в якому саме випадку. Оскільки відомо, що в некомплексних електролітах нікелювання при рН розчину близько чотирьох спостерігається значне зменшення перенапруження виділення нікелю (роботи Березіної, Соловйової, Матуліса, Павлова, Памфілова і т.д.). Тобто, електровідновлення нікелю із утворюваного за цих умов гідросокомплексу нікелю відбувається значно легше, порівняно із аквакомплексом.

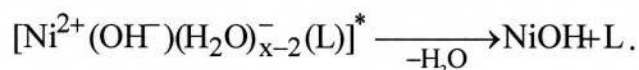
3. На рис. 4.1 (с. 75) показана вольтамперограма виділення водню на золотому електроді із перхлоратного розчину при рН 3, яка суттєво (близько 100 мВ) відрізняється від тієї ж залежності, представленої на рис. 4.2 (с. 76). Наприклад, для залежності, наведеної на рис. 4.1, густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  відповідає потенціал електроду  $-1,3 \text{ В}$ . Тій самій густині струму виділення водню для залежності, наведеної на рис. 4.2, відповідає потенціал електроду  $-1,4 \text{ В}$ .

4. Пояснення другої хвилі на сумарній вольтамперограмі (рис. 4.3, с. 77) виділенням водню за участі іонів нікелю є не аргументованим. Посилання на те, що при потенціалі початку другої хвилі  $-1,0 \text{ В}$  на золотому електроді у фоновому розчині з помітною швидкістю йде електровідновлення молекул води (рис. 4.1) є недоречним, оскільки значення перенапруження водню на золоті і золотому електроді, поверхня якого покрита нікелем, відповідно до першої хвилі вольтамперограми, відрізняються. Для підтвердження свого припущення дисертант мав би одержати парціальні залежності досліджуваних процесів.

5. Схема електровідновлення монозаміщених аквакомплексів нікелю (с. 78) та (с. 9 автореферату) представлена без дотримання матеріального балансу, що ускладнює її аналіз. Так, використано дві змінні «x» та «y»: спочатку, в результаті дегідратації перехідної частинки з вивільненням однієї молекули води, кількість внутрішньосферних молекул води змінюється з «x» на «y», далі, в результаті диспропорціонування, кількість внутрішньосферних молекул води знову дорівнює «x»:



При електровідновленні комплексу одновалентного нікелю, який містить «y» молекул води, вивільняється лише одна молекула води. Інші загубились. Так само довільно дисертант поводить із внутрішньосферними молекулами води комплексів, які утворюються за іншим маршрутом перетворень проміжної частинки  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})]^*$ . При запису дегідратації іншої проміжної частинки також не дотримано матеріального балансу:



6. При виведенні рівняння (4.5) (с. 80) та рівняння (7) (с. 9 автореферату), дисертант скористався роботою [113] (Alberts G. S., та ін.). Згідно з цією статтею відношення добутку струму на квадратний корінь часу до того ж добутку за умови нескінченно великого значення константи швидкості хімічної реакції, призведе до появи в чисельнику передекспоненційного множника величини  $n_2$ , тобто кількості електронів, які приймають участь в електрохімічному процесі за участі продукту проміжної хімічної реакції. Натомість, дисертант наводить величину  $n_1$ , яка відповідає кількості електронів, які приймають участь в електрохімічному процесі з утворенням вихідного реагенту проміжної хімічної реакції. В представленій роботі значення  $n_1$  дорівнює  $n_2$  і на кінцевий результат це не вплинуло. Проте, в загальному випадку такий запис є помилковим.

7. Твердження про компенсацію кристалізаційної складової перенапруження при розряді цистейнатних комплексів нікелю внаслідок зменшення перенапруження проміжної хімічної реакції (с. 86) є хибним. У випадку досліджуваних дисертантом електрохімічних процесів із двостадійним перенесенням електронів і включеною хімічною стадією швидкість кристалізації не впливає на кінетику електроосадження нікелю.

8. В літературному огляді зустрічаються некоректні посилання, які не відповідають суті викладеного предмету.

В посиланні [31] (Никифорова А. А. Рассмотрение механизма реакций, протекающих в процессе химического никелирования / А. А. Никифорова, Г. А. Садаков // Электрохимия. – 1967. – Т. 3, № 10. – С. 1207–1210) кінетика і механізм електровідновлення іонів нікелю(II) не розглядається, як стверджує дисертант.

Посилання [28] (Ротинян А. Л. Образование гидроокисей при электролизе растворов хлористого никеля / А. Л. Ротинян, В. Я. Зельдес, Э. Ш. Иоффе // Журнал физической химии. – Т. 28. – 1954. – С. 73) є не точним. Назва статті зовсім інша: Потенциалы выделения никеля и теория замедленного разряда ионов. Перелік авторів не повний, в дійсності це: А. Л. Ротинян, В. Я. Зельдес, Э. Ш. Иоффе, Е. С. Козич. В їх роботі не йдеться про стадійне електровідновлення іонів нікелю(II) з хлоридних розчинів з лімітуючою стадією переносу першого електрона, як вказує дисертант.

Джерело [30] (Рейзер А. В. Механизм катодного процесса электроосаждения никеля / А. В. Рейзер, А. И. Фишер // Журнал физической химии. – 1950. – Т. 24 – С. 876–891) у зазначеному журналі відсутнє.

9. В тексті дисертації та автореферату зустрічаються граматичні помилки: «сірчаноокислої солі» замість «сульфатноокислої солі» (с. 9), «сірковмісних речовин» замість «сульфурвмісних» (с. 16), «часток» замість «частинок» (с. 42–44, 50, 58, в авторефераті с. 12). В англійському перекладі анотації на с. 19 автореферату дисертант пише «densities of the stream» замість «current density». Парні союзи: «neither ...nor» в

англійській мові не треба відокремлювати комою. На с. 5 автореферату слово «будь – яких» записано через тире та відокремлено пробілами замість дефісу без пробілів. На с. 5 і с. 12 автореферату невірно складені речення «...що в максимальною мірою...» та «При підвищенні збільшення середній розмір часток...», відповідно. Не вірно вказано розмірність густини перхлоратної кислоти: «г/л» замість «г/см<sup>3</sup>» (с. 32), густини дислокацій: «см<sup>2</sup>» замість «см<sup>-2</sup>» (табл. 4.5 на с. 92). Відсутнє тире при запису числового інтервалу «в межах значень –0,15 –0,32 В» (с. 8). При скороченні слова «дисертація» російською мовою повинно бути дві букви «с»: дис. (джерело 72).

Зустрічаються невідповідності вимогам до оформлення дисертації та автореферату. Не дотримано постійності у використанні пробілу між чисельним значенням та символом проценту. В деяких випадках він наявний (с. 9, 72) в інших – ні (с. 21, 72, 96). Така закономірність спостерігається і при використанні пробілу між символом та значенням номеру в списку використаних джерел (джерела 18, 20 тощо, джерела 1–4 в авторефераті та джерела 1–7 тощо, джерела 5, 6 в авторефераті, відповідно). Вищезазначене стосується і використання пробілу між ініціалами авторів в списку використаних джерел дисертації.

Дисертант не завжди використовує пробіли там, де вони мають бути за правилами (наприклад: при запису цифр та розмірностей на с. 9: –0,14В, на с. 80, 87, 88: 0,1М тощо; символу та значення тому (джерела 7, 14, 36, 108, 109); символу та номеру сторінки (джерела 36, 39, 45, 81, 84, 117, в авторефераті джерело 11); між прізвищем та ініціалами автору (джерела 41, 100); перед або після тире (джерела 17, 27, 28 тощо). Подекуди дисертант навпаки ставить пробіли там, де їх не має бути (наприклад, на с. 77: рис. 4. 3; на с. 81: рис. 4.6 –4.9; на с. 84: розділ 3. 3. 4; на с. 87: 1 – 5 мкм тощо).

Відсутній абзацний відступ: на с. 24 «Питання ...»; с. 27 «Маса ...», «Вміст ...», «Похибка ...» тощо.

При поясненні символів рівнянь (2.1) та (4.4) значення кожного символу треба подавати з нового рядка та з абзацним відступом. Відсутній вільний рядок після рівняння 3.21 і перед рівнянням 3.30. Номер рівняння 1.21 не вирівняно по крайньому правому положенні рядку. Невірно зроблено перенесення при запису рівняння на с. 76. Перенесення слід робити після знака рівності (=) або після знаків плюс (+).

В списку використаних джерел присутні ще деякі відхилення від правил оформлення бібліографічного опису. Зокрема, на різних строках знаходяться символ, який позначає том (Т.) та його номер, ініціали та прізвище автора, або ім'я та по батькові автора (джерела 1, 2, 11, 14, 17, 24, 35, 36 тощо).

Після назви статті ініціали автора мають бути вказані перед прізвищем. В деяких джерелах цю вимогу не дотримано (джерела 33, 102, 103).

Джерело 112 подано не за правилами оформлення окремих розділів монографії.

В джерелі 113 відсутня назва статті та номер тому, а вказані сторінки є невірними (35 замість 1859).

## 7. Висновки

Дисертаційна робота Демчишиної О. В. «Електрохімічні властивості монозаміщених аквакомплексів нікелю» є завершеним науковим дослідженням, а зроблені зауваження не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому. Одержані в роботі нові науково обґрунтовані результати в сукупності є суттєвими для розвитку хімічної галузі науки в напрямку розробки високопродуктивних електролітів для електроосадження високочистих нікелевих покриттів.

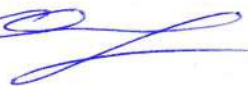
З урахуванням вищевикладеного, вважаю, що за змістом, рівнем виконання і новизною одержаних наукових результатів дисертаційна робота Демчишиної Оксани Вікторівни відповідає вимогам п.п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 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,  
доцент кафедри процеси, апарати  
та загальна хімічна технологія  
Державного вищого навчального закладу  
«Український державний хіміко-технологічний  
університет», к.х.н.



І. В. Скар

Підпис засвідчую  
Вчений секретар  
Державного вищого навчального закладу  
«Український державний хіміко-технологічний  
університет», к.т.н., доцент

О. В. Охтіна

*Відгуки надійшов до спеціалізованої  
вченої ради 05 травня 2016 року.*

*Вчений секретар ради  (В.С. Троценко)*