

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

ЦУРКАН Анни Вікторівни

«Електрохімічний синтез та властивості

композиційних покриттів Fe/TiO₂»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

I. Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок із науковими програмами

Раніше науковцями Українського хіміко-технологічного університету було доведено, що процеси електроосадження заліза з електролітів на основі сполук метансульфонової кислоти можуть бути серйозною альтернативою традиційним технологіям залізнення. Явною перевагою цих електролітів є висока розчинність солей металів в них та можливість отримання гальванічних осадів в широкому інтервалі катодних густин струму при одночасному збереженні високих значень виходів металу за струмом. Тому досить перспективним виглядає використання високопродуктивних та екологічно прийнятних метансульфонатних електролітів для отримання композиційних покриттів із залізною матрицею. Включення частинок неметалічної дисперсної фази може значно покращити функціональні властивості осадів.

Дисертаційна робота Цуркан А.В. присвячена встановленню основних закономірностей електроосадження композиційних покриттів на основі заліза із включенням дисперсної фази діоксиду титану. Аналіз літератури показує, що систематичні дослідження таких об'єктів раніше не проводились. Зважаючи на те, що TiO₂ має ряд досить унікальних фізико-хімічних властивостей, насамперед каталітичних, а також відносну дешевизну заліза як металічної матриці, дослідження процесу електросинтезу композитів Fe/TiO₂ та властивостей отриманих осаджень є без сумніву актуальним з

точки зору одержання нових потенційно ефективних каталітичних матеріалів.

Додатковим показником актуальності теми є її включення до держбюджетних тем науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України «Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів» (номер держреєстрації 0116U001490, 2016-2018 рр), «Електрохімічний синтез багатокомпонентних наноструктурованих покриттів: новітні методи та електроліти, електродна кінетика, властивості, перспективи використання» (0115U003161, 2015-2017 рр).

II. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених в дисертації. Їх достовірність та новизна

При виконанні роботи Цуркан А.В. використала комплекс сучасних експериментальних методів дослідження, включаючи циклічну вольтамперометрію, хроноамперометрію, метод електронного імпедансу, сканувальну електронну мікроскопію, енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію, рентгенофазовий аналіз, спектрофотометрію тощо. Це дозволяє стверджувати, що наукові отримані результати є достовірними, а основні положення, викладені в роботі, мають високий наукового обґрунтування.

Автором виконаний великий об'єм експериментальних досліджень. Це дозволило отримати низку результатів, які можна вважати такими, що характеризується безсумнівною науковою новизною. Серед отриманих результатів слід відзначити такі:

- комплекс експериментальних даних щодо впливу режиму електролізу та складу електроліту на хімічний склад, морфологію та властивості отриманих композитів Fe/TiO₂ для різних способів введення частинок дисперсної фази до робочого електроліту (у вигляді частинок титан(IV) оксиду P25 Degussa та у вигляді відносно кінетично стійкого синтезованого

золу TiO_2);

- встановлена автором можливість суттєвого покращення антикорозійних властивостей металічної матриці шляхом додаткової катодної обробки отриманих композиційних осадів у розчинах на основі сполук церію (III);

- експериментальні дані, що підтверджують можливість використання синтезованих КЕП у якості каталізаторів реакцій фотокаталітичного розкладення органічних барвників у лужних та нейтральних розчинах;

- експериментальні дані, що підтверджують застосовність моделі Гульєльмі (Guglielmi) та її модифікованого варіанту для опису кінетики електроосадження досліджуваних об'єктів.

III. Повнота викладення основних результатів дисертації

в наукових спеціалізованих виданнях

Результати дисертаційної роботи достатньо повно відображені в роботах, опублікованих за участю автора. Загальна кількість опублікованих за темою дисертації наукових праць складає 21 найменування, в тому числі 8 статей, 6 із яких входять до наукометричної бази даних Scopus та 2 статті, опубліковані в фаховому виданні. Дві публікації є розділами колективних монографій. Отримано 1 патент на корисну модель та опубліковано 10 тез доповідей та матеріалів конференцій міжнародного та всеукраїнського рівня. Слід відзначити, що згідно даних наукової мережі ResearchGate стаття, опублікована в Journal of Environmental Chemical Engineering у 2017 році, на момент написання цього відгуку вже має 5 цитувань. Все це свідчить про достатньо серйозну апробацію результатів дисертаційного дослідження та інтерес наукової спільноти до даної наукової проблеми.

Матеріал дисертації викладений на 155 сторінках, містить 50 рисунків та 19 таблиць, складається із вступу, 5 розділів, 4 із яких містять результати

експериментальних досліджень, висновків та списку використаних джерел із 157 найменувань.

Підтверджую, що зміст автореферату є ідентичним основним положенням, відбитих в дисертації.

IV. Зауваження опонента щодо змісту дисертаційної роботи

1. Автором роботи встановлено, що для досліджуваних об'єктів спостерігається зменшення вмісту дисперсної фази при підвищенні густини струму осадження. Причини цього ефекту, однак, дисертант не обговорює, а лише обмежується тезою про те, що він є характерним для багатьох типів КЕП і може бути поясненим у межах «запропонованих кінетичних моделей електрохімічного синтезу композиційних покриттів». Але для переважної більшості електролітів, що використовуються для отримання композитів, є характерним суттєве зниження виходу металу за струмом і відповідне зростання виходу водню при підвищенні катодної густини струму. Підвищення швидкості газовиділення сприяє видаленню колоїдних частинок з поверхні електроду та, як наслідок, знижує вміст дисперсної фази в осаді. Для метансульфонатного електроліту, навпаки, характерне збільшення виходу заліза за струмом при підвищенні катодної густини струму. Тому причини знайденого ефекту зменшення частки TiO_2 в матриці металу при використанні метансульфонатного електроліту потребують більш змістовних пояснень.

2. Не пояснені детально причини збільшення мікротвердості покриттів при переході від «чистого» металу до композиту. На думку дисертанта цей ефект є очевидним і пояснюється з точки зору концепції так званого дисперсійного зміцнення. Такий висновок можна робити лише на підставі результатів додаткових досліджень мікроструктури осадів. Судячи з тексту дисертації, такі дослідження не проводились.

3. В роботі приймається апіорі, що частинки TiO_2 в метансульфонатному електроліті мають позитивний заряд, що сприяє їх впровадженню в негативно заряджену поверхню в процесі осадження. Але в роботі опонент не знайшов будь-яких даних про результати виконаних дисертантом електрокінетичних вимірювань ζ -потенціалу частинок дисперсної фази в досліджуваних електролітах.

4. Запропонований в роботі спосіб підвищення корозійної стійкості залізної матриці шляхом додаткової катодної обробки композитів у розчинах метансульфонату церію (III), безперечно, заслуговує уваги і є одним із позитивних моментів дисертаційної роботи. Однак залишається неясним декілька моментів, а саме: а) чи доведено, що пасивна плівка, утворена на поверхні, дійсно утворена діоксидом CeO_2 (за даними табл. 4.1 такий однозначний висновок зробити навряд чи можливо)?; б) наскільки ефективним є гальмування плівкою корозійних процесів при довготривалій експлуатації композиційних покриттів, адже дисертант наводить дані вимірювань стаціонарних потенціалів, фотокаталітичної активності та імпедансних вимірювань, які можна віднести лише до періодів часу, що відповідають можливим початковим стадіям корозійного руйнування.

5. Відомо, що гідродинамічні особливості конвективного масопереносу частинок дисперсної фази до електродної поверхні можуть бути одним із важливих чинників, що впливають на формування композиційного осаду. На жаль, у даній роботі не досліджувався вплив режиму перемішування на склад і структуру осаджуваного композиту.

6. В роботі зустрічаються деякі недоліки оформлення, пов'язані з поданням графічного матеріалу. Наприклад, рис. 6а і рис. 6б були б більш інформативними, якщо б на них для порівняння були наведені зображення та спектри поверхні «чистого» Fe-покриття. Значення стаціонарних потенціалів електродів у 3%-ному розчині NaCl, наведених на рис. 4.3, не відповідають значенням, зображеним на рис. 4.4. В схемі (4.9) (див. стор. 70 дисертації) не дотриманий баланс зарядів та баланс за атомами Оксигену.

Висловлені зауваження не піддають сумніву основні принципові положення дисертаційної роботи та не впливають на загалом позитивну її оцінку. Опонент висловлює надію, що незважаючи на його суб'єктивну думку викладені зауваження можуть бути враховані при плануванні подальших досліджень, перспективність яких є очевидною.

Висновки

Дисертація Цуркан Анни Вікторівни є завершеною науковою працею, що містить низку нових наукових результатів, які в сукупності вирішують актуальну наукову задачу керованого електросинтезу композиційних матеріалів на основі залізної матриці, які можуть використовуватися в якості каталізаторів.

Вважаю, що дисертаційна робота Цуркан А. В. «Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂» відповідає вимогам пп. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, та всім вимогам МОН України, що висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 - електрохімія.

Офіційний опонент, кандидат хімічних наук
(спеціальність 02.00.05 – електрохімія), доцент,
зав. кафедри фізичної та неорганічної хімії
Дніпровського національного університету
імені Олеся Гончара

КОРОБОВ В. І.

Підпис доц. Коробова В. І. засвідчую
Вчений секретар ДНУ ім. Олеся Гончара

ХОДАНЕН Т. В.



*Відгук надіслано до вченої ради
14 червня 2018 р. Вчений секретар ради
(Григорієв Т. В.)*