

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Цуркан Анни Вікторівни

"Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂",
що подана на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за
спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

1. Актуальність теми дисертації

Складне екологічне становище в Україні потребує розробки ефективних процесів, а, відповідно і матеріалів для каталітичної нейтралізації токсикантів різного походження при очищенні стічних вод, електрокаталізаторів для водневої енергетики тощо. Істотну перевагу в цьому сенсі віддають матеріалам, що не містять коштовних металів, але відрізняються одночасно значним ресурсом і універсальною каталітичною і фото каталітичною активністю. Одним із шляхів розв'язання задачі створення ефективних електро- і фотокаталізаторів вбачається керований синтез нових нанокристалічних плівок з матрицею на основі заліза, допованих нанорозмірним титану (IV) оксидом TiO₂. Керування складом, структурою, а, відтак, і властивостями матеріалу доцільніше здійснювати електрохімічним осадженням з метансульфонатних електролітів. Отже дисертаційна робота А.В. Цуркан, спрямована на встановлення основних закономірностей електрохімічного синтезу композиційних покриттів Fe/TiO₂ та визначення їх фото- та електрокаталітичних властивостей, безсумнівно є актуальною.

Важливість дисертаційної роботи віддзеркалює той факт, що вона виконувалась відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ "Дніпропетровський хіміко-технологічний інститут", завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: "Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів", № ДР 0116U001490 (2016–2018 рр.); "Електрохімічний синтез багатокомпонентних наноструктурованих покриттів: новітні методи та електроліти, електродна кінетика, властивості, перспективи використання", № ДР 0115U003161 (2015–2017 рр.).

2. Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій

Наукові положення і висновки, сформульовані в дисертації, є добре обґрунтованими. Кожний пункт наукової новизни достатньо підтверджений результатами теоретичних і експериментальних досліджень. Достовірність наукових положень і результатів забезпечуються застосуванням сучасних фізико-хімічних методів, точністю вимірювання, комп'ютерною та статистичною обробкою даних, порівнянням з практичними і теоретичними результатами вітчизняних та зарубіжних авторів. Переконливим доказом обґрунтованості наукових положень і висновків є реалізація творчого доробка автора у навчальний процес.

У загальних висновках викладені наукові положення і практичні досягнення, які в цілому забезпечують розв'язання наукової задачі обґрунтування принципів синтезу наноструктурованих композиційних покриттів Fe/TiO₂ з метансульфонатних електролітів.

3. Наукова новизна результатів роботи

До нових результатів, одержаних особисто дисертантом, слід віднести:

- кінетичні закономірності та механізм впровадження частинок TiO₂ у матрицю заліза, що відповідає моделі Гуглієльмі, в якій враховано вплив вмісту дисперсної фази на ступінь заповнення поверхні, а процес інкорпорації контролюється швидкістю переходу слабо адсорбованих частинок до сильно адсорбованого стану;
- підвищення корозійної стійкості композитів модифікуванням поверхні шляхом катодної обробки у розчині церію(III) метансульфонату;
- зростання мікротвердості композитів з фазою TiO₂(Sol) порівняно із допованих порошками TiO₂ (P25 Degussa);
- визначення впливу способу синтезу та іонів Ag⁺ на розподіл частинок дисперсної фази за розмірами, їх вміст у композиті і морфологію поверхні;
- з'ясування, що електрокаталітична активність Fe/TiO₂ (P25 Degussa) у процесах виділення водню та кисню у лужному середовищі обумовлена наявністю низки редокс систем TiO₂ – Ti₂O₃ – TiOH і перевершує покриття Fe/TiO₂ (Sol) внаслідок змінення модифікації допанта;
- оцінку фотокаталітичної активності наноконпозиційних покриттів Fe/TiO₂ у реакціях фотохімічної деструкції органічних барвників у різних середовищах.

4. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Матеріали дисертації викладено у 21 публікації, з яких 2 розділи у колективних монографіях; 1 патент на корисну модель; 6 статей у журналах, що індексуються базою даних Scopus; 2 статті у фахових виданнях; 10 тез доповідей і матеріалів конференцій. Положення дисертації доповідались і обговорювались на 9 наукових форумах, зокрема і міжнародних. Аналіз опублікованих праць дає підстави вважати, що вони повністю висвітлюють основні положення дисертації.

Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації, яка складається з вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку посилань та 2 додатків. Робота містить 50 рисунків та 19 таблиць. Список використаних джерел переважно за останні 15 років налічує 157 найменувань.

Основний зміст дисертації викладено послідовно – від аналізу існуючих електролітів і методів їх осадження покриттів залізом, зокрема і композитів, до дослідження закономірностей формування осадів заліза, допованих TiO₂, через визначення впливу складу електроліту і режиму осадження на хімічний і фазовий склад, морфологію і властивості матеріалів, їх каталітичну активність в модельних

реакціях виділення водню і кисню і фотокаталітичної деструкції барвників, до формулювання загальних висновків.

5. Значення одержаних результатів для науки та практики

Науковим і практичним внеском вважаю розробку основ електрохімічних технологій композитних покриттів Fe-TiO₂ та презентація їх електро- і фотокаталітичних властивостей, а також методика модифікації поверхні композитів церією (IV) оксидом. Практична новизна підкреслюється патентом України на корисну модель.

6. Зауваження

Втім, дисертаційна робота не позбавлена деяких недоліків, тому зауваження, які виникли, можна об'єднати у наступні групи.

1. Зауваження нормативного характеру:

1.1 Висновки по дисертаційній роботі не повністю відповідають поставленим задачам, наприклад, розв'язання першої задачі "виявити вплив умов електрохімічного синтезу (густина струму та концентрація дисперсної фази) на структуру та склад композиційних покриттів" не знайшло віддзеркалення у висновках в частині впливу густини струму. Крім того, перший висновок "Встановлені основні закономірності впливу умов електрохімічного синтезу композиційних покриттів..." є дещо декларативним і повторює преамбулу до висновків "полягає у встановленні основних закономірностей електрохімічного синтезу композиційних покриттів" без розкриття самих закономірностей. На мій погляд, він і мав би бути преамбулою.

1.2 У дисертаційній роботі не ставилась задача модифікації поверхні композитів і встановлення "закономірностей синтезу плівки CeO₂" або використання іонів Ag⁺ для стабілізації суспензії, але розділ 4 і висновок 3 присвячені саме цьому питанню.

1.3 Пункти наукової новизни, яка безсумнівно є у роботі, виглядають як анотація і не відповідають на питання, яким чином і за рахунок чого досягається ефект. Наприклад, "...дозволило виявити вплив розміру часточок дисперсної фази... на морфологію і комплекс властивостей...". На мій погляд, необхідно конкретизувати, який саме нано діапазон найбільш суттєво підвищує конкретні характеристики композитів, і який метод синтезу наночастинок дисертант рекомендує для подальшого використання.

2. Зауваження методичного характеру:

2.1 В дисертаційній роботі фотокаталітичну активність покриттів визначено у досить розведених розчинах барвників, змінення концентрації яких при фото деструкції є також на рівні мікромолів, втім у методиці немає жодної інформації про похибки вимірювань або точність експерименту.

2.2 Не дуже доречним виглядає використання одного символу C для позначення "концентрації TiO₂ в електроліті", "об'ємної частки часточок у суспензії", тим більше, що невідомо, яким чином визначений останній параметр.

2.3 В методиці зазначено, що "потенціал робочого електрода ... вимірювався відносно" аргентумхлоридного електрода, а чи перераховані наведені у дисертації потенціали за стандартним водневим електродом – невідомо.

2.4 Який фізичний сенс має мають від'ємні величини об'ємної частки дисперсних частинок у суспензії, які наведені на рис. 3.5 (с.47)?

2.5 Чи не є помилкою розмірність R_{ct} у таблиці 3 автореферату і 3.5 дисертації (с.60) $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$, оскільки в наступних таблицях розмірність становить $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$?

3. Зауваження та питання щодо аналізу результатів досліджень:

3.1 На підставі аналізу кількісного складу покриттів (с.50 дисертації) автор робить висновок, що "відношення Ti до O наближене до типового для стехіометричного складу TiO_2 ". Втім, якщо перерахувати дані табл.3.3 (табл.1 авторферату) у мольні відсотки, які є підставою для визначення співвідношення елементів у сполуці, то для ділянки 1, яка відповідає інкорпорованому TiO_2 , відношення $\text{Fe}:\text{Ti}:\text{O}$ становить 52,2:4,4:43,4. Якщо до складу покриття включається TiO_2 , то на 4,4 мол.% Ti має припадати 8,8 мол% O . Чим можна пояснити таку значну кількість кисню на ділянці 1?

3.2 На с.52 розділу 3 дисертант наголошує, що "області потенціалів $<1,2$ В відповідають реакції виділення водню". На мій погляд, втрачено знак "-", або це твердження є занадто загальним. Крім того, при обговоренні процесів, що відбуваються при анодній поляризації в інтервалі потенціалів $-0,6\dots-0,4$ В, дисертант приписує піки на залежностях процесам окиснення/відновлення Ti(III)/Ti(IV) . Виникає закономірне питання – а чому не $\text{Fe/Fe(OH)}_2/\text{Fe(OH)}_3$?

3.3 Підвищення струмів реакцій виділення водню (рис. 3.10, с.55) і кисню (рис. 3.14, с.64) на хроноамперограмах автор пояснює каталітичною дією титану (IV) оксиду, істотно маючи сенс. Але чому при цьому не звертається увага на розвинення і зростання площі поверхні внаслідок інкорпорації другої фази, що і може бути істинною причиною підвищення струму, тим більше, що інкорпорація TiO_2 не змінює механізм реакції?

3.4 Дещо сумнівним виглядає запропонований у дисертації механізм утворення церію (IV) оксиду. Не зовсім зрозуміло, чому у прикатодному шарі при катодній поляризації кисень має окиснювати Ce(III) за реакціями 4.6, 4.7 (с.70)?

3.5 Взагалі при аналізі процесів електроосадження композитів на основі заліза з TiO_2 зі суспензійних електролітів слід було б навести будову колоїдних частинок, зародком яких є наночастинки оксидів титану, і визначити зарядотвірні іони і протиіони, а також вплив іонів Fe^{2+} , Ce^{3+} , Ag^+ на склад гранул, як і роль останніх в одержанні цільових матеріалів.

3.6 Викликає подив той факт, що потенціали корозії заліза та його композитів є позитивними величинами, як це наведено у табл.4.2 (с.76).

3.7 На мій погляд, при обговоренні середнього розміру частинок дисперсної фази у золі слід надавати інтервали величин, оскільки розміри 18 і 48 нм тощо (с.89) є

дивними з огляду на методику їх визначення і відсутність інформації щодо похибки експерименту.

4. Зауваження щодо оформлення роботи:

4.1 В цілому дисертація написана грамотно, але в тексті присутні не досить вдалі формулювання та вирази, застаріла номенклатура.

4.2 Для позначення логарифму у формулах і на координатних осях (рис. 3.4 с. 46 дисертації і далі), на мій погляд, слід використовувати ідентичні символи, або загальноприйняті \lg , або поширені за кордоном \log , оскільки одночасне застосування обох не є доречним.

4.3 Не ідентифіковано залежності 1, 2, 3 на рис. 4.10 дисертації і рис.10 автореферату, що ускладнює розуміння матеріалу.

Втім, зроблені зауваження носять дискусійний характер і виглядають, здебільшого, як побажання.

7. Оцінка дисертації

Дисертаційна робота Цуркан А.В. "Електрохімічний синтез та властивості композиційних покриттів Fe/TiO₂" є завершеним науковим дослідженням, а зроблені зауваження не впливають на високий науковий рівень та практичну значущість роботи, яка загалом справляє позитивне враження. Одержано нові науково обґрунтовані результати, які в сукупності забезпечують розв'язання важливого наукового завдання електрохімічного синтезу електро- і фотокаталітичних покриттів заліза, допованих титан (IV) оксидом.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Цуркан А.В. відповідає вимогам пп. 9 та 11 „Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, та всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент,

професор кафедри загальної та неорганічної хімії

Національного технічного університету

"Харківський політехнічний інститут"

доктор технічних наук, професор

М. В. Вєдь

Підпис проф. Вєдь М. В. засвідчує

Вчений секретар НТУ "ХПІ"



О. Ю. Заковоротний

*Відрук надійшов до мене. Вчений секретар 5
15 червня 2018 р. Вчений секретар проф.
Діж (Трушчина Т. С.)*