

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Савчук Олександри Олександрівни**
«Електросинтез нанокompозитів на основі нікелю із метилсульфонатних
електролітів»,

що подана на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Актуальність теми дисертації

Останнім часом дослідження матеріалів, що мають в своєму складі компоненти нанорівня, набули особливо швидкого розвитку у зв'язку з можливістю їх застосування у багатьох технологічних галузях: електроніці, каталізі, магнітному збереженні даних. Формування наноструктур можливе різними способами, які реалізуються або шляхом подрібнення речовини, або формуванням нанооб'єктів з окремих атомів або молекул. В електрохімічних системах можливо реалізувати обидва способи – шляхом травлення або розмірної обробки формувати отвори та пази складної форми, шляхом електроосадження отримувати порошки або покриття. Привабливість електрохімічного синтезу наносистем полягає у відносній простоті обладнання та хорошій керованості процесом.

Композиційні електрохімічні покриття на основі нікелю є досить поширеними, але в основному вони є структурами, отримуваними з суспензійних електролітів, в яких частинки дисперсної фази мають мезо- та мікрометрові розміри. Перехід до нанокompозитних покриттів безумовно потребує нових досліджень. Вони також необхідні з огляду на використання екологічно привабливого метилсульфонатного електроліту.

Тому комплекс питань, піднятих в дисертаційній роботі Савчук О.О., а саме: системне дослідження закономірностей одержання нанокompозитів на основі нікелю із суспензійних та істинних метилсульфонатних електролітів, встановлення факторів, що дозволяють цілеспрямовано впливати на структуру, склад та властивості цих покриттів, безумовно є актуальним науковим і практичним завданням.

Додатковим показником актуальності теми дисертації є включення роботи до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Електрохімічний синтез багатокомпонентних наноструктурованих покриттів: нові методи, властивості, перспективи використання» (2015–2017 рр., номер держреєстрації 0115U003161). «Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів» (2016–2018 рр.; номер держреєстрації 0116U001490).

Наукова новизна та практичне значення результатів роботи

Наукова новизна полягає в проведенні досліджень з електрохімічного синтезу нанокompatитів на основі нікелю із суспензійних та істинних метилсульфонатних електролітів, які дозволили встановити залежність значень радіусів частинок дисперсної фази від часу витримки суспензійного електроліту та розрахувати кінетичні параметри фотодеструкції органічного барвника на поверхні композиту Ni-TiO₂ з урахуванням перебігу сторонніх процесів отруєння каталізатору та розкладання барвника під дією ультрафіолету.

Вперше визначено умови електролізу, що дозволяють одержувати нанокompatити на основі нікелю із метилсульфонатних електролітів, які містять водорозчинні прекурсори дисперсної фази, та запропоновано механізм формування нанокompatитів Ni/TiO₂ та Ni/CeO₂, заснований на положенні про утворення оксидно-гідроксидних сполук прекурсорів у приелектродному шарі.

Новими є дані про кінетичні закономірності та механізм сумісного електроосадження нікелю та фосфору із метилсульфонатних електролітів, відповідно до якого фосфор потрапляє в покриття внаслідок електрохімічного відновлення H₂PO₂⁻ – аніону та його диспропорціонування. Вперше одержано залежності фізико-хімічних, фото- та електрокаталітичних властивостей нанокompatитів на основі нікелю від складу метилсульфонатних електролітів та умов електролізу.

Практичне значення роботи пов'язане з тим, що встановлені параметри електролізу метилсульфонатних електролітів, які дозволяють формувати нанокompatити на основі нікелю з заданими властивостями. Такі матеріали можуть бути використані при синтезі фото- та електрокаталізаторів з певним складом та функціональними характеристиками.

Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень та висновків

Дисертація Савчук О.О. складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури і додатків. Робота містить великий об'єм експериментального матеріалу, отриманого з використанням різноманітних методів дослідження. Це такі методи аналізу, як комплексометричний (визначення складу електролітів та покриттів); седиментаційний (визначення гранулометричного складу дисперсії TiO₂ в електроліті); диференціальний фотоколориметричний (визначення вмісту фосфору в покриттях Ni-P); рентгенофлуоресцентний та енергодисперсійний (аналіз складу покриттів); вольтамперометричний (визначення кінетичних закономірностей електрохімічних процесів). Для вазначення структури та властивостей отримуваних покриттів застосовано методики випробування на твердість за Віккерсом (визначення мікротвердості композитів); гнучкого катоду (визначення внутрішніх напружень композитів); вимірювання відбивної здатності покриттів (визначення ступеню блиску композитів); визначення фотокаталітичної активності нанокompatитів (оцінка фотокаталітичних властивостей); рентгенівської дифракції (визначення структури композитів); растрова електронна мікроскопія (дослідження морфології поверхні покриттів).

Всі без виключення висновки дисертації сформульовано на підставі експериментальних даних, отриманих здобувачем особисто з урахуванням аналізу відповідних літературних джерел. Враховуючи надійність використаних методів та методик дослідження, отримані результати цілком можна вважати достовірними та підтвердженими і обґрунтованими експериментально.

Зауваження до змісту і оформлення дисертації

1. В розділі 2 «Матеріали та методи досліджень» в таблиці 2.2 (с.46) наведено дані про склад електролітів, що містять водорозчинні прекурсори. Не зрозуміло, яким чином електроліт для нанесення покриття Ni/TiO₂, до складу якого не входить кислота, може мати рН = -0,5.
2. На с.78 у висновку 5 за розділом 3 вказано, що «Фотокаталітична активність композитів Ni-TiO₂, отриманих із метилсульфонатного електроліту на матриці з розвиненою поверхнею, в чотири рази перевищує відповідну характеристику композиту, осадженого на гладенькому електроді». В самому розділі 3 таких даних немає.
3. На с.88 (перший абзац) відмічено, що «склад композитів на матриці з розвиненою і гладенькою поверхнею близький» і не наведено ніяких даних, які підтверджують це.
4. На с.103 невдало використано вираз «перенапруження осадження нікелю». Термін «перенапруження» звичайно застосовується для певної окремої стадії електродного процесу.
5. Для визначення можливого маршруту електровідновлення гіпофосфіт-аніонів в умовах електроосадження нікелю запропоновано використовувати рівняння (5.9) та (5.10). Не пояснено, як отримуються величини сумарної та граничної густин струмів.
6. На рис.5.19, де наведені залежності намагнічування покриттів нікелю та Ni-P в залежності від напруженості зовнішнього магнітного поля, використано невдалий масштаб. Це призвело до того, що графіки не мають вигляду петель гістерезису, про які йдеться в поясненні до цього рисунку.
7. На с.123 у висновку 3 за розділом 5 стверджується, що «покриття Ni-P, осаджені із метилсульфонатного електроліту при рН 2 набувають парамагнітних властивостей та цим самим стають перспективними матеріалами, які можуть використовуватися в радіоелектронній техніці». Було б доцільно вказати більш конкретно сфери використання таких покриттів.
8. У висновку 6 загальних висновків (с.125) сказано «Збільшення концентрації натрій гіпофосфіту в електроліті та зниження рН електроліту призводять до збільшення вмісту фосфору в покриттях, підвищення густини струму впливає інакше» і не вказано, як саме інакше діє цей чинник.
9. Зустрічаються огріхи в оформленні матеріалу дисертації та її автореферату. Так, є певна кількість друкарських помилок, невірним шрифтом поставлено частину апострофів, використано невдалий вираз «зразок з гладенькою поверхнею», не вказана розмірність вмісту іонів нікелю в

метилсульфонатному електроліті (с.47), погано видно деякі позначення (рис.4.1, 4.10).

Висловлені зауваження не впливають, однак на позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому. Робота виглядає цілісною та логічною, має досить високу наукову та практичну цінність, оскільки отримані нові обґрунтовані наукові результати, які дозволили встановити закономірності електроосадження нанокompозитів на основі нікелю із метилсульфонатного електроліту та виявити зв'язок між умовами одержання та складом композитів, їх структурою, фізико-хімічними та каталітичними властивостями.

Основні результати дисертації Савчук О.О. достатньо повно відбиті в опублікованих за її участю наукових роботах в провідних фахових виданнях. Зміст автореферату є ідентичним основним положенням дисертаційної роботи.

На підставі оцінки змісту дисертації, аналізу опублікованих робіт здобувача вважаю, що дисертаційна робота Савчук О. О. «Електросинтез нанокompозитів на основі нікелю із метилсульфонатних електролітів» є завершеною науковою працею, яка задовольняє 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. Автор роботи Савчук Олександра Олександрівна заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент, кандидат хімічних наук,
доцент кафедри фізичної та неорганічної хімії
Дніпровського національного університету
імені О.Гончара

[Signature]
В.А.Полонський

Підпис доцента кафедри фізичної та
неорганічної хімії ДНУ Полонського В.А.
засвідчую:
Вчений секретар ДНУ



[Signature]
Т.В. Ходанен

*Відгук надіслав за спец. вченої ради
24 вересня 2018 р. Вчений секретар ради
[Signature] (Трухуріє Т.В.).*