

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

СКНАР ЮРІЯ ЄВГЕНОВИЧА

“Електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту”,
що подана на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Актуальність теми дисертації і її зв'язок науковими програмами

Сталий розвиток сучасної промисловості передбачає використання матеріалів, що поєднують підвищені мікротвердість, зносо- і корозійну стійкість, каталітичні та магнітні властивості. Металам родини феруму притаманний цілий комплекс фізико-хімічних властивостей, що є передумовою для одержання сплавів та композитів на їх основі з розширеним спектром функціональних властивостей для задоволення потреб промисловості.

Електросинтез покриттів із прогнозованими властивостями потребує глибокого розуміння процесів, що відбуваються на межі електрод/електроліт та впливу складів електролітів та умов електролізу на склад, структуру, а отже, властивості покриттів. Незважаючи на багаторічні дослідження в області електроосадження металів родини феруму, наразі відсутнє єдине уявлення щодо механізму цього процесу та причини аномального співосадження цих металів у сплави. Крім того, з огляду на високий запит сучасного виробництва на композиційні матеріали нагальною задачею є встановлення механізму формування композитів та нанокомпозитів.

Поява в гальванотехніці нового типу електролітів на основі метилсульфонатних солей металів надає нові можливості створення нових вискоефективних технологій багатофункціональних сплавів та композитів на основі металів родини феруму. Висока розчинність метилсульфонатів та низька токсичність метилсульфонат-аніонів відкривають перспективи для широкого використання метилсульфонатних електролітів в гальванотехніці.

З огляду на вище зазначене, дисертаційна робота Скнар Ю.Є., яка спрямована на розв'язання важливої наукової проблеми встановлення принципів цілеспрямованої дії на основні фактори електроосадження металів родини феруму, сплавів і композитів на їх основі з метилсульфонатних електролітів, безсумнівно, є актуальною.

Дисертаційна робота Скнар Юрія Євгеновича є логічним продовженням робіт дніпровської електрохімічної школи під науковим

керівництвом доктора хімічних наук, професора Данилова Фелікса Йосиповича, основним напрямом досліджень якої є вивчення фундаментальних і прикладних аспектів впливу адсорбційних явищ на електрохімічну кінетику та створення наукових основ новітніх високоінтенсивних електрохімічних технологій продуктів з заданими властивостями.

Дисертаційна робота виконана в НДІ Гальванохімії та на кафедрі фізичної хімії ДВНЗ “УДХТУ” в межах держбюджетних науково-дослідних робіт: “Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів в системах з метансульфонатними електролітами, що містять добавки ПАР” (№0109U001259, 2009–2011pp.); “Закономірності електроосадження сплавів і композитів на основі перехідних металів із електролітів з органічними компонентами” (№0112U002061, 2012–2014pp.); “Електрохімічний синтез багатокомпонентних наноструктурованих покриттів: новітні методи та електроліти, електродна кінетика, властивості, перспективи використання” (№0115U003161, 2015–2017pp.); “Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів” (№0116U001490, 2016–2018 pp.).

Загальна характеристика роботи, її структура та зміст

Дисертація складається з анотації двома мовами, вступу, дев'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Робота викладена на 377 сторінках; містить 130 рисунків і 15 таблиць по тексту; список використаних літературних джерел із 572 найменувань; 3 додатки. Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації.

Основний зміст дисертації викладено чітко та послідовно.

У *вступі* обґрунтовано вибір теми дисертації, актуальність виконаного дослідження, визначені його мета і основні задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення результатів, одержаних в дисертаційній роботі. Описано об'єкти дослідження і використані методи, означено особистий внесок здобувача. Наведено перелік конференцій, на яких проведено апробацію результатів наукових досліджень дисертанта та показано зв'язок наукових досліджень з держбюджетними науково-дослідними роботами, які виконувались в НДІ Гальванохімії та на кафедрі фізичної хімії ДВНЗ “УДХТУ”.

У *першому розділі* автором проведено критичний аналіз відомих з огляду науково-технічної літератури відомостей про об'єкт і предмет дослідження, висвітлено здобутки вітчизняних та закордонних наукових

колективів щодо сумісного електроосадження металів родини феруму; проаналізовано основні погляди на механізми електроосадження цих металів; розглянуто основні моделі формування електрохімічних композиційних покриттів. Показано перспективність створення вискоефективних процесів електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі з електролітів нового типу – метилсульфонатних. Окреслено наукову проблему і запропоновано шляхи її розв'язання.

Другий розділ містить інформацію про матеріали та обладнання, методику проведення експериментальних досліджень, алгоритм обробки даних і розрахунків із зазначенням використаної технічної апаратури.

У *третьому розділі* представлені дані досліджень кінетики електровідновлення іонів металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів. Встановлено, що перенапруження виділення металів із метилсульфонатних та сульфатних електролітів визначається стійкістю ацидокомплексів відповідних металів і буферними властивостями електролітів. Встановлено, що електроосадження металів родини феруму в області низьких потенціалів відбувається переважно за участі їх гідроксокомплексів, а в області високих потенціалів – аквакомплексів. Запропоновано механізм електрохімічного відновлення іонів феруму (II), кобальту та нікелю, та рівняння катодної реакції.

Четвертий розділ присвячено встановленню кінетичних закономірностей сумісного електроосадження нікелю та кобальту, нікелю та заліза із метилсульфонатних електролітів. Електроосадження сплавів відбувається з пріоритетним виділенням менш благородного металу. Розглянуто термодинамічний і кінетичний аспекти електроосадження сплавів на основі металів родини феруму. Встановлено, що визначальним фактором, що відповідає за аномальне співосадження цих металів, є кінетичний. Показано, що адекватне пояснення одержаних закономірностей можливе при використанні концепції, яка допускає рівно доступне електровідновлення компонентів сплаву на каталітичних центрах, що утворюються при адсорбції з перенесенням заряду їх гідроксокомплексів на поверхні електрода. На підставі запропонованого механізму, розроблена кінетична модель, яка коректно описує особливості сумісного електроосадження металів родини феруму.

У *п'ятому розділі* досліджено основні закономірності формування композитів із суспензійних та істинних метилсульфонатних електролітів. Розглянуто механізм утворення композиційного покриття, заснований на уявленні про інкорпорацію частинок в металеву матрицю внаслідок різної швидкості електроосадження металу на вільній від неметалічних частинок і

на умовно зайнятій ними поверхнях електрода. Запропоновано фізично обґрунтовану математичну модель, що описує кінетику формування композиційного покриття, яка добре узгоджується з експериментальними даними. Встановлено, що низькі буферні властивості метилсульфонатних електролітів та висока розчинність метилсульфонатних солей металів дозволяє використовувати достатньо концентровані по іонам полівалентних металів електроліти з низькими значеннями рН, що необхідно для осадження нанокompatивів Ni/TiO₂ та Ni/Se з високими функціональними характеристиками. Запропоновано спосіб збільшення питомої кількості дисперсної фази на поверхні покриттів Ni/TiO₂ шляхом попереднього розвинення поверхні нікелевої основи при її електроосадженні з електроліту-суспензії нікелювання з карбонільним порошком нікелю. Встановлено основні закономірності сумісного осадження нікелю і фосфору із метилсульфонатного електроліту.

В *шостому розділі* визначено характер впливу сульфурвмісних органічних поверхнево-активних речовин та параметрів електролізу на морфологію, структуру та фізико-хімічні властивості покриттів нікелем та кобальтом, одержаних із метилсульфонатних електролітів. Встановлено, що для одержання гальванопокриттів нікелем з низькими внутрішніми напруженнями необхідно використовувати сульфурвмісні органічні добавки, при розкладанні яких на електроді відбувається впровадження сульфуру в покриття в кількості, максимально можливій для зниження внутрішніх напружень за рахунок утворення твердого розчину сульфуру в нікелі. Показано, що метилсульфонатний електроліт відрізняється від сульфатного більш сильною адсорбцією органічних добавок на поверхні покриття та розширеним діапазоном густин струму, в якому відбувається розкладання органічної речовини з включенням сульфуру в осад.

Сьомий розділ присвячено дослідженню впливу умов електролізу та сульфурвмісних органічних поверхнево-активних речовин на структуру і властивості сплавів на основі металів родини феруму. Встановлено, що сплави Ni-Co, одержані із метилсульфонатних електролітів, мають більш високі експлуатаційні характеристики, ніж сплави, осаджені із сульфатних електролітів, що пов'язано з більшими змінами в структурі покриттів, осаджених із метилсульфонатних електролітів. Показано, що дія органічних добавок на властивості сплаву Ni-Fe обумовлена включенням в покриття сульфуру і вуглеводневих продуктів їх розкладання.

У *восьмому розділі* досліджено вплив умов електролізу та природи дисперсної фази на структуру та властивості композитів, одержаних із суспензійних та істинних метилсульфонатних електролітів. Встановлено, що

фізико-хімічні властивості композитів визначаються вмістом в них дисперсної фази. Показано, що фотокаталітична активність композитів Ni/TiO₂, одержаних із метилсульфонатного електроліту на матриці з розвиненою поверхнею, в десять раз перевищує відповідну характеристику композиту, осадженого на електроді з гладкою поверхнею. Встановлено, що збільшення вмісту іонів церію (III) в метилсульфонатному електроліті, густини струму електроосадження та рН розчину сприяють підвищенню ступеню блиску, мікротвердості та внутрішніх напружень покриттів. Встановлено, що композити Ni/Ce проявляють електрокаталітичну активність по відношенню до реакції виділення водню. Встановлено, що композити Ni/TiO₂ та покриття Ni-TiO₂, осаджені із суспензійного електроліту, проявляють однакову фотокаталітичну активність при десятикратній відмінності в них дисперсної фази. Показано, що включення фосфору в осаді Ni-P викликає суттєві зміни структури покриттів, що позначається на їх ступені блиску, мікротвердості і внутрішніх напруженнях.

В дев'ятому розділі проведено узагальнення отриманих результатів.

В додатках наведено список публікацій здобувача, акт впровадження результатів роботи у виробництво, та акт впровадження в навчальний процес.

Наукова новизна дослідження та одержаних результатів

– виявлені кінетичні закономірності електровідновлення іонів металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів; на підставі порівняльного аналізу особливостей кінетики виділення металів родини феруму із метилсульфонатного, сульфатного і перхлоратного електролітів встановлено ключові характеристики, які визначають вплив на кінетику процесу;

– на основі експериментальних даних кінетики електроосадження металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів на твердому та ртутному електродах з'ясовано, що електроактивними частинками в області низьких потенціалів, переважно, є гідроксокомплекси металів, а в області високих потенціалів – аквакомплекси металів; запропоновано механізм електровідновлення іонів металів родини феруму;

– виявлено загальні закономірності співосадження металів родини феруму, які знаходять адекватне пояснення за умови, що електроактивними частинками в цьому процесі є гідроксокомплекси відповідних металів; запропоновано механізм співосадження металів родини феруму, який базується на концепції про рівну доступність активних центрів, що утворюються при електрохімічній адсорбції їх гідроксокомплексів на

поверхні електрода, для перебігу електровідновлення на них гідросокомплексів обох компонентів сплаву;

– запропоновано механізм формування композиційного покриття із суспензійних електролітів, який враховує різну швидкість електроосадження металевої матриці на вільній і на умовно зайнятій частинками поверхні електрода; розроблена математична модель утворення композиційного покриття, яка описує експериментальні дані формування покриттів Ni-ZrO₂ та Ni-TiO₂ із суспензійних метилсульфонатних електролітів;

– визначено реакційну схему утворення фосфору при електроосадженні сплаву Ni-P із метилсульфонатного електроліту; встановлено, що підвищення рН приелектродного шару внаслідок перебігу реакцій утворення фосфору призводить до збільшення концентрації електроактивних гідросокомплексів нікелю і зниження перенапруги виділення нікелю в сплав порівняно із чистим металом;

– запропоновано спосіб одержання нанокompозитів із істинних метилсульфонатних електролітів, що містять іони полівалентних металів, в якому утворення оксидно-гідроксидної дисперсної фази наномасштабного розміру відбувається безпосередньо під час електролізу за підвищення рН приелектродного простору внаслідок перебігу паралельної реакції виділення водню;

– встановлено, що кристалічна ґратка осадів, нанесених із метилсульфонатного електроліту, характеризується значною кількістю дефектів через включення в покриття надмірної кількості гідроксидних домішок, що обумовлює підвищені значення мікротвердості, коерцитивної сили металів родини феруму і їх бінарних сплавів;

– запропонований принцип керування фізико-хімічними властивостями покриттів, який полягає в тому, що в метилсульфонатний електроліт вводяться такі сульфурвмісні органічні сполуки, які забезпечують вбудовування сульфуру в кристалічну ґратку металу, або сприяють інкорпорації вуглеводневих продуктів розкладання добавки в міжкристалічний простір осадів;

– запропонований спосіб підвищення фотокаталітичної активності композитів нікелю з титан діоксидом шляхом осадження останніх на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею, яка формується електроосадженням із метилсульфонатного електроліту-суспензії з карбонільним нікелевим порошком як дисперсної фази.

Значення одержаних результатів для науки та практики

Практична цінність роботи полягає у створенні наукових основ електрохімічних технологій осадження металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів, що містять сульфурвмісні органічні добавки, які забезпечують нанесення осадів із низькими внутрішніми напруженнями за значної товщини в широкому діапазоні густин струму електроосадження.

Запропоновані метилсульфонатні електроліти, які забезпечують осадження покриттів нікелем з внутрішніми напруженнями 2–3 МПа, мікротвердістю 330–390 кг/мм² та ступенем блиску близько 50 % та покриття кобальтом з внутрішніми напруженнями 20–25 МПа та мікротвердістю 290–320 кг/мм².

Запропоновані метилсульфонатні електроліти для електроосадження сплавів на основі металів родини феруму, які дозволяють осаджувати покриття Ni-Co з вмістом кобальту 42–44 мас. %, мікротвердістю близько 400 кг/мм² і коерцитивною силою близько 30 Е, та покриття сплавом Ni-Fe з вмістом заліза ~20 мас. %, які характеризуються внутрішніми напруженнями 2–8 МПа та мікротвердістю 470–500 кг/мм².

Створені наукові основи нових технологій електроосадження композиційних покриттів прогнозованого кількісного та дисперсного складу із суспензійного і істинного метилсульфонатних електролітів.

Запропоновані істинні метилсульфонатні електроліти, що містять іони церію (III) або титану (IV), які забезпечують формування нанокompозитів з електрокаталітичними та фотокаталітичними властивостями, відповідно. Електроосадження покриттів Ni-TiO₂ на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею дозволяє збільшити їх фотокаталітичну активність в десять разів.

Науково-технічна новизна розробок підтверджена 4 патентами України на винахід.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертації, їх достовірність

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, є добре обґрунтованими. Наукова новизна у повній мірі підтверджена результатами теоретичних і експериментальних досліджень.

Розроблені та запропоновані рекомендації базуються на аналізі комплексу системних експериментальних досліджень.

Достовірність наукових положень і результатів дисертації підтверджується взаємно узгодженими результатами експериментів, виконаних із застосуванням сучасних фізичних, фізико-хімічних і хімічних методів досліджень, а також точністю вимірювання, великим обсягом

експериментальних даних та їх відповідністю головним положенням теорії електрохімічних процесів, системністю в обробці даних, апробацією дослідження на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Переконливим доказом обґрунтованості наукових положень і висновків є практична реалізація творчого доробка автора, яка засвідчена актами впровадження результатів роботи.

Загальні висновки виважені, ґрунтуються на одержаних дисертантом результатах комплексних теоретичних і експериментальних досліджень, віддзеркалюють наукову новизну і практичну значущість роботи та містять важливі наукові положення.

Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Матеріали дисертації викладено у 84 наукових роботах, з яких 27 статей у провідних фахових виданнях України та закордонних періодичних фахових виданнях відповідно до вимог МОН, серед яких 12 – у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, а також 53 тез і матеріалів конференцій. Результати дисертації доповідались на 22 міжнародних та 14 всеукраїнських науково-технічних конференціях. У повному обсязі дисертаційна робота доповідалась на засіданні наукового семінару Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України (Київ, 2017) та на міжкафедральному семінарі ДВНЗ “УДХТУ” (Дніпро, 2018).

Основна частина матеріалу дисертації опублікована у статтях журналів наукометричної бази Scopus, зокрема таких високо рейтингових – Applied Surface Science, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, що вказує на визнання праць Скар Ю. Є. у науковому світі.

Опубліковані праці повністю відбивають основні положення дисертації.

Оцінка мови, стилю та оформлення дисертації та автореферату

Дисертацію написана державною мовою. Текст викладено грамотно, логічно і послідовно.

Тема дисертації відповідає паспорту спеціальності 02.00.05 – електрохімія.

Дисертація та автореферат оформлені відповідно до вимог ДАК України та наказу Міністерства освіти та науки України № 40 від 12.01.2017р.

Зауваження до дисертаційної роботи

1. Дослідження кінетики електровідновлення іонів металів родини феруму проведено в області рН електролітів від 1,5 до 4. Із тексту дисертації не зрозуміло, чим обумовлено вибір саме цього діапазону рН і чи описує запропонований механізм процес електроосадження цих металів поза наведеним діапазоном кислотності електролітів.

2. При електроосадженні сплаву Ni-Fe з метилсульфонатного електроліту для запобігання окиснення розчиненим киснем повітря іонів феруму (II) до іонів феруму (III) автор використовує аскорбінову кислоту концентрацією 0,02 моль/л, що є цілком виправданим. Проте, в роботі не обґрунтовано вибір саме такої концентрації аскорбінової кислоти та не наведено даних щодо часу її ефективної дії.

3. При обговоренні механізму формування наноконкомпозитів Ni/TiO₂ із електроліту, що містить водорозчинну сіль титану(IV), розглядається дві катодні реакції – виділення нікелю та водню. Проте, в роботі нічого не сказано про можливий перебіг реакції катодного відновлення іонів титану (IV) до іонів титану (III), стандартний потенціал якої становить 0,1 В.

4. Із тексту дисертації не зрозуміло, чи є принциповим при нанесенні покриття Ni-TiO₂ використання як матриці з розвиненою поверхнею саме нікелю з інкорпорованим нікелевим порошком, чи збільшення фотокаталітичного ефекту композиту можна досягти і при осажденні його на інший матеріал основи.

5. У тексті дисертації та автореферату зустрічаються окремі помилки та недоліки в оформленні. Наприклад: «іх» замість «ix» (с. 70); не в усіх рівняннях наведено одиниці вимірювання: рівнянні 2.15 (с. 85), 3.9 (с. 107), 5.13 (с. 157), 5.15, 5.17 (с. 158), 5.18 (с. 159), 8.2 (с. 251); відсутні пробіли між тире та пояснювальним текстом: «3 -1 М NiSO₄» (с. 96), «1 - 1 М Co(CH₃SO₃)₂» (с. 99), «i- густина» (с. 105.), «1 -1 моль/л» (с. 130), «4 - 200» (с. 237); замість дефісу використано тире «HSO₄⁻-іонів» (с. 96), «Fe²⁺-іонів» (с. 116); не дотримано правила, що під час запису багаторядкових формул знаки пунктуації, як і номер формули мають бути на рівні останнього рядка (формула 5.17, с. 158). Для кращого сприйняття матеріалу було б доцільно скористатись положеннями ДСТУ 3008:2015 «Інформація та документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура та правила оформлення», який може бути застосований під час оформлення дисертації, про те, що пояснювальні дані до рисунка мають бути поданими безпосередньо після графічного матеріалу перед назвою рисунка.

Зроблені зауваження не впливають на високий науковий рівень та практичну цінність дисертаційної роботи, яка справляє позитивне враження.

Загальні висновки

Дисертаційна робота Скнар Ю.Є. “Електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту” є завершеним науковим дослідженням. Одержані нові науково обґрунтовані результати, які в сукупності забезпечують розв’язання важливої наукової проблеми з встановлення узагальнюючих принципів цілеспрямованої дії на основні фактори електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі для одержання покриттів прогнозованого складу, структури, фізико-хімічних, фото- та електрокаталітичних властивостей із метилсульфонатного електроліту.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Скнар Ю.Є. відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, та всім вимогам МОН України до докторських дисертацій, а її автор **Скнар Юрій Євгенович** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент:

старший науковий співробітник
науково-дослідної лабораторії факультету
радіаційного, хімічного, біологічного захисту
та екологічної безпеки
Військового інституту танкових військ
Національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”,
доктор технічних наук (05.17.03)



I.Ю. Єрмоленко

Підпис I.Ю. Єрмоленко засвідчую:

Вчений секретар НТУ “ХПІ”
доктор технічних наук, професор




O.Ю. Заковоротний

Відрук надійшов до спеціалізованої вченої ради 13.03.2019р. Вчений секретар ради [Signature]