

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

Дисертаційна робота Скнар Юрія Євгеновича присвячена вирішенню важливої наукової проблеми сучасної електрохімії 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 електрокatalітичних властивостей із метилсульфонатного електроліту.

Актуальність теми дисертації. Питання розробки теорії електрохімічних процесів при електроосадженні металів з урахуванням структури та складу приелектродного шару стоїть зараз перед вченими-електрохіміками дуже гостро для розвитку нових перспективних електрохімічних технологій, пов'язаних з прогнозованим отриманням нових функціональних матеріалів, що визначаються зростаючими запитами практики.

Електроосадження металів родини феруму має ряд особливостей в порівнянні з іншими. Дослідження кінетики електроосадження металів родини феруму представляє великий науковий і практичний інтерес з точки зору інтенсифікації процесу.

Альтернативою традиційним розчинам електролітичного формування покриттів металами родини феруму можуть бути електроліти на основі метансульфонової кислоти. Вони є перспективним з огляду на високу розчинність солей металів, а також можливість інтенсифікації процесів, бо забезпечують широкий діапазон густин струму осадження та високі значення виходу за струмом.

Електроосадження покриттів сплавами та композиційними покриттями – це один з високоефективних способів модифікування поверхні конструкційних матеріалів, оскільки для таких покриттів характерні підвищенні твердість, зносостійкість, корозійна стійкість, магнітні, антифрикційні та каталітичні властивості. Твердість і міцність електролітичних сплавів металами родини феруму перевищує відповідні показники металургійних сплавів, що поряд з високою варіативністю управління процесом їх одержання, зумовило широке практичне застосування цих матеріалів в сучасному виробництві. Проблема контролю складу електролітичних сплавів при їх формуванні наразі залишається не вирішеною. Сумісне електроосадження металів родини феруму перебігає з переважним виділенням електронегативного компонента. Цей феномен протягом багатьох років викликає пильну увагу і науковий інтерес дослідників. Розвиток технологічних процесів електроформування таких систем все ще гальмується браком фундаментальних досліджень зв'язку електрохімічної кінетики та

структурочутливих властивостей осадів. До того ж, багатофакторність дії умов осадження дуже ускладнює прогнозований фінішний результат.

Робота з встановлення узагальнюючих принципів формування покриттів на основі металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів та визначення основних факторів впливу на їх склад і структуру на мій погляд, є дуже важливою для потреб сучасного виробництва, зокрема, енергетичної та хімічної галузей, електротехніки, MEMS-технологій, і, безсумнівно, є актуальною.

Метою дисертаційної роботи Скнар Ю.Є. є встановлення загальних закономірностей електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту, впливу складу електроліту та параметрів електролізу на їх склад, структуру, фізико-хімічні властивості та розробка узагальнюючих принципів цілеспрямованої дії на основні фактори електроосадження таких покриттів.

Дисертаційне дослідження Скнар Ю.Є. є логічним продовженням робіт електрохімічної школи, що була створена та розвивається вже багато років у Дніпрі, в Дніпропетровському хіміко-технологічному інституті (зараз Українському державному хіміко-технологічному університеті) під науковим керівництвом доктора хімічних наук, професора Данілова Фелікса Йосиповича.

Зв'язок роботи з державними науковими програмами, планами, темами. Актуальність дисертації підтверджується тим, що вона 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, 2009–2011рр.); “Закономірності електроосадження сплавів і композитів на основі перехідних металів із електролітів з органічними компонентами” (№0112U002061, 2012–2014рр.); “Електрохімічний синтез багатокомпонентних наноструктурованих покриттів: новітні методи та електроліти, електродна кінетика, властивості, перспективи використання” (№0115U003161, 2015–2017рр.); “Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів” (№0116U001490, 2016–2018 рр.).

Загальна характеристика роботи, її структура та зміст.

Дисертація написана за класичною схемою, викладена на 377 сторінках, містить 130 рисунків та 15 таблиць по тексту, складається зі вступу, 9 розділів із висновками, загальних висновків, списку використаних літературних джерел, що містить 572 найменувань, та трьох додатків. На початку дисертаційної роботи наведено українською та англійською мовами анотацію та список опублікованих праць за темою дисертації. Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації. Основний зміст дисертації викладено чітко та послідовно.

У *вступі* обґрутовано вибір теми дисертації, актуальність виконаного дослідження, конкретизовані його мета і основні завдання, висвітлено наукову новизну та практичну важливість питань, що складають предмет дослідження дисертаційної

роботи, а також надано загальну характеристику роботи. Описано об'єкти дослідження і використані методи, деталізовано особистий внесок здобувача. Подано перелік конференцій та симпозіумів, на яких оприлюднювались результати наукових досліджень дисертанта, показано зв'язок наукових досліджень з науковими планами НДІ Гальванохімії та кафедри фізичної хімії ДВНЗ “УДХТУ”.

Перший розділ присвячено критичному аналізу літератури за темою дисертаційної роботи, а саме особливостям електрохімічного осадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі. Основні акценти дисертантом зроблено на закономірностях електровідновлення іонів металів родини феруму із некомплексних електролітів. Викладено сучасні уявлення про механізми сплавотворення, проаналізовано наявні на цей час гіпотези. Проведено оцінку переваг та недоліків різних підходів формування композиційних покріттів, розглянуті суспензійні електроліти. Детально проаналізовано літературні дані з впливу умов електролізу та складу електроліту на структуру та властивості осадів. Показана доцільність і перспективність застосування метилсульфонатних електролітів для підвищення ефективності електрохімічних процесів осадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі. На основі проведеного аналізу окреслено коло проблем, актуальних до вирішення.

У *другому розділі* наведено опис матеріалів та обладнання, методів досліджень та обробки даних. Для дослідження електрохімічної кінетики було використано класичні методи – вольтамперометрію з лінійною розгорткою потенціалу та потенціостатичні, отримували парціальні вольтамперограми, хроноамперограми, проводили виміри на ртутному капаючому електроді. Осадження проводили в гальваностатичному режимі електролізу. Формування композитів проводили в умовах примусової конвекції.

Для вимірювання концентрації іонів металів в досліджуваних електролітах застосовували комплексоно- та фотоколориметричний методи. Комплексоутворення іонів металів з метилсульфонат-аніонами вивчали спектрофотометричним методом, а дисперсійний аналіз суспензійних розчинів методом седиментації в гравітаційному полі. Визначення кількісного вмісту компонентів в гальваничних покріттях проводили рентгенофлуоресцентним методом.

Для дослідження структури та морфології отриманих покріттів використовували метод скануючої електронної мікроскопії, рентгенівську дифрактометрію та рентгенівський мікроаналіз. За стандартними методиками було досліджено також фізико-хімічні та механічні характеристики отриманих матеріалів – мікротвердість, ступінь блиску, магнітні параметри. Для композитів Ni-TiO₂ за зміною забарвлення метил-оранжевого оцінювали фотокatalітичну активність.

Таким чином, дисертантом було використано великий комплекс сучасних методів дослідження – електрохімічних, фізико-хімічних, фізичних, математичних, тощо.

У *третьому розділі* запропоновано та обґрунтовано механізм електродних процесів на основі дослідження кінетики електровідновлення іонів металів родини феруму з метилсульфонатного електроліту.

Встановлено, що за зростанням перенапруження електровідновлення іонів Ni(II), Co(II) та Fe(II) на твердому електроді у різних розчинах - метилсульфонатному, сульфатному та перхлоратному електролітах, досліджені аніони можуть бути розташовані в ряд: $\text{ClO}_4^- < \text{CH}_3\text{SO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$. У тафелевських координатах оброблено кінетичні залежності, отримані на твердому та ртутному електродах, та показано, що при електровідновленні на твердому електроді відбувається зміна кутового коефіцієнта з $-0,044\text{ В}$ на $-0,132\text{ В}$, одночасно зменшується порядок реакції по іонам металу від 2 до 1. Проаналізовано роль підлуження приелектродного шару у кінетиці електрохімічних реакцій. Запропоновано і модельно обґрунтовано механізм електровідновлення іонів металів родини феруму, що включає два паралельних маршрути. В області низьких перенапружень превалює реакція електровідновлення гідроксокомплексів металів, що характеризується значною залежністю швидкості процесу від потенціалу і концентрації електроактивних частинок. При високих перенапруженнях переважає безпосередній розряд аквакомплексів металів, швидкість якого слабкіше залежить від потенціалу і концентрації частинок, що розряджаються. Наведено узагальнену схему процесу.

В *четвертому розділі* проведений аналіз результатів дослідження кінетичних закономірностей сумісного електроосадження нікелю і кобальту та нікелю і заліза із метилсульфонатних електролітів. Розглянуто термодинамічний і кінетичний аспекти електроосадження сплавів на основі металів родини феруму. Встановлено причину аномального співосаждення цих металів в сплав, а саме - кінетичний фактор.

Так, для нікелю і кобальту, особливістю їх співосаждення в сплав є те, що, згідно даних парціальних вольтамперограм, потенціали осаждення металів в сплав значно зміщені в позитивну сторону порівняно з осажденням чистих металів (особливо для кобальта). Сумісне електроосадження нікелю і заліза також відбувається з пріоритетним виділенням менш благородного металу.

Висунуто концепцію рівнодоступного електровідновлення компонентів сплаву на каталітичних центрах, що утворюються при адсорбції з перенесенням заряду їх гідроксокомплексів на поверхні електрода. Розроблено кінетичну модель, яка коректно описує особливості сумісного електроосаждення металів родини феруму.

П'ятий розділ присвячено дослідженню основних закономірностей електроосаждення композитів на основі нікелю із суспензійних і істинних метилсульфонатних електролітів. Досліджено колоїдно-хімічні властивості метилсульфонатного електроліту для осаждення композитів Ni-ZrO_2 та Ni-TiO_2 .

При порівнянні із сульфатним електролітом виявлено підвищенну агрегативну стійкістю дисперсної фази в метилсульфонатному електроліті, тому розмір агломератів в ньому є меншим. Встановлено, що збільшення часу витримки суспензійного метилсульфонатного електроліту перед проведенням дисперсійного аналізу сприяє досягненню рівноважних розмірів частинок дисперсної фази. Показано, що склад композитів досягає постійних значень при товщині покриття більшій 6 мкм. Для вмісту дисперсної фази в композиційних покриттях виявлено пряму кореляцію з концентрацією TiO_2 або ZrO_2 в суспензії, і обернену з густиною струму осаждення.

Запропоновано механізм і підібрано математичну модель утворення композиту, що враховує інкорпорацію частинок в металеву матрицю, яка відбувається через різницю у швидкостях електроосадження металу на вільній поверхні електроду і на умовно зайнятій неметалічними частинками. Наведено схему утворення композиційного покриття.

Розроблено новий спосіб електролітичного формування нанокомпозиційних покріттів на основі нікелю шляхом їх осадження з метилсульфонатних розчинів, що містять іони полівалентних металів, зокрема титану(IV) та церію(III). Умова утворення композитів - формування дисперсної фази в приелектродному шарі, pH якого вище ніж в об'ємі електроліту. Запропоновано спосіб збільшення питомої кількості дисперсної фази на поверхні покріттів Ni/TiO_2 шляхом попереднього розвинення поверхні нікелевої основи, для цього застосувають додавання карбонільного порошку нікелю до суспензійного метилсульфонатного електроліту.

Встановлено закономірності співосадження нікелю і фосфору із метилсульфонатного електроліту.

В *шостому розділі* розглянуто вплив умов електролізу, складу метилсульфонатного електроліту, та вмісту органічних сульфурвмісних поверхнево-активних речовин на кристалічну структуру та фізико-хімічні властивості одержаних покріттів нікелю та кобальту.

Сьомий розділ присвячено дослідженню такого впливу при формуванні структур сплавів на основі металів родини феруму ($\text{Ni}-\text{Co}$, $\text{Ni}-\text{Fe}$).

У *восьмому розділі* вплив умов електролізу та природи дисперсної фази розглядається стосовно композитів на основі металів родини феруму.

Дев'ятий розділ є узагальнюючим.

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

Новизна дослідження та отриманих результатів.

1. Виявлені кінетичні закономірності електровідновлення іонів металів родини феруму із метилсульфонатного, сульфатного і перхлоратного електролітів та зроблено припущення, що основний вплив на кінетику процесу визначають буферні властивості і стійкість відповідних ацидокомплексів;
2. Запропоновано механізми: а) електровідновлення іонів металів родини феруму, який передбачає, що в області низьких перенапружень превалюючим є розряд гідроксокомплексів на активних центрах, утворюваних внаслідок електрохімічної адсорбції гідроксокомплексів; в області високих значень перенапружень, в основному, відбувається електровідновлення аквакомплексів металів; а також б) співосадження металів родини феруму, в основу якого покладено концепцію про рівнодоступність активних центрів, що утворюються при електрохімічній адсорбції їх гідроксокомплексів на поверхні електрода, для перебігу електровідновлення на них гідроксокомплексів обох компонентів сплаву;
3. 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 адекватно описує експериментальні дані формування покриттів Ni-ZrO_2 та Ni-TiO_2 із суспензійних метилсульфонатних електролітів;
4. Розроблено спосіб одержання нанокомпозитів Ni/Ce та Ni/TiO_2 із істинних метилсульфонатних електролітів, що містять іони полівалентних металів, в якому утворення оксидно-гідроксидної дисперсної фази наномасштабного розміру відбувається безпосередньо під час електролізу при підвищенні pH_s ;
 5. Показано, що кристалічна гратка осадів з метилсульфонатного електроліту має дефекти через надмірне впровадження гідроксидних домішок, що обумовлює підвищену мікротвердість, коерцитивну силу та ступінь близку;
 6. Розроблено принцип керування фізико-хімічними властивостями покриттів, щляхом введення сульфурмісних органічних сполук;
 7. Запропоновано спосіб підвищення фотокatalітичної активності композитів нікелю з титан діоксидом шляхом осадження на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею; така матриця формується при електроосадженні із суспензійного метилсульфонатного електроліту, в якості дисперсної фази в якому використано карбонільний нікелевий порошок.

Значення одержаних результатів для науки та практики.

Практична цінність роботи є вагомою і полягає в створенні наукового підґрунтя електрохімічних технологій осадження металів родини феруму із нових метилсульфонатних електролітів, що містять сульфурмісні добавки, які в широкому діапазоні густин струму забезпечують осадам значної товщини низькі внутрішні напруження.

Запропоновані електроліт нікелювання забезпечує осадження покриттів нікелем з внутрішніми напруженнями 2–3 МПа, мікротвердістю 330–390 кг/мм² та ступенем близку близько 50 %, а електроліт кобальтування з внутрішніми напруженнями 20–25 МПа та мікротвердістю 290–320 кг/мм².

Запропоновані нові електроліти для електроосадження сплавів на основі металів родини феруму з прогнозованими складом і фізико-хімічними властивостями, які дозволяють одержувати покриття Ni-Co з вмістом кобальту 42–44 % мас. (характеризуються мікротвердістю близько 400 кг/мм² та коерцитивною силою близько 30 Е), та Ni-Fe із вмістом феруму близько 20 % мас. (з 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(ІІІ) або титану(ІV), які забезпечують формування нанокомпозитів з електро-, чи фотокatalітичними властивостями. Електроосадження покриттів Ni-TiO_2 на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею дозволяє збільшити їх фотокatalітичну активність на порядок.

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, характеризуються достатнім ступенем обґрунтованості та підтверджуються результатами теоретичних і експериментальних досліджень. Розроблені та запропоновані рекомендації є виваженими, оскільки базуються на аналізі результатів серії системних експериментальних досліджень.

Достовірність результатів дисертаційної роботи забезпечується застосуванням сучасних електрохімічних, фізичних і фізико-хімічних методів, точністю вимірювання, комп'ютерною та статистичною обробкою даних. Достовірність одержаних результатів базується на системності підходу автора до обробки даних, апробацією дослідження на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Взаємна узгодженість результатів, отриманих різними методами та їх узгодженість з теоретичними і практичними результатами вітчизняних та зарубіжних авторів підтверджують їх достовірність і коректність постановки задач наукової роботи та використаних здобувачем підходів.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій підтверджено актами впроваджень результатів роботи у виробництво та у навчальний процес, що наведені в дисертаційній роботі. Обсяг наукового матеріалу достатній для обґрунтування положень та висновків, винесених на захист. Загальні висновки ґрунтуються на одержаних особисто здобувачем результатах, відображають наукову новизну і практичну значущість роботи та містять важливі наукові положення, які в цілому забезпечують розв'язання поставленої наукової проблеми.

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 14 ─ у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, а також 53 тез і матеріалів конференцій. Результати дисертації доповідалися на багатьох науково-практичних конференціях, а в повному обсязі дисертаційна робота доповідалась в 2017-2018 роках в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України та на міжкафедральному семінарі ДВНЗ “УДХТУ”. Аналіз опублікованих праць дає підстави вважати, що вони повністю відбивають основні положення дисертації.

Оцінка мови, стилю та оформлення дисертації та автoreферату.

Дисертація написана грамотно, державною мовою. Виклад матеріалу має логічну послідовність, розділи взаємопов’язані та в цілому розкривають поставлену мету.

Тема дисертації відповідає паспорту спеціальності 02.00.05 – електрохімія.

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

Зауваження та питання до дисертаційної роботи.

1. Запропонована узагальнена схема електровідновлення металів родини феруму (рис.3.17) базується на припущені, що «монометансульфонатні комплекси не електроактивні, і вихідною сполукою в брутто-реакції є аквакомплекс $[Me(H_2O)_6]^{2+}$, що утворюється при дисоціації комплексів з аніонами електроліту». Оскільки не наведені порядки реакції по лігандам і іонам гідрогену, то схема виглядає все ж таки більш гіпотетично. Зміна порядка по металу виглядає дещо сумнівно, через не зовсім коректний іонний фон. Було б дуже добре, якби для запропонованого механізму була розроблена і перевірена за допомогою методу імпедансної спектроскопії кінетична модель електровідновлення $Me(II)$ -іонів. Це дозволило б більш обґрунтовано зробити висновки про механізм.
2. Незрозуміло чому автор не використовує кількісні дані по pH приелектродного шару, які добре відомі з літератури, наприклад, для 1M сульфата нікелю, і проміряні в залежності від багатьох чинників (густини струму, потенціалу, концентрації тощо). Ці кількісні дані конкретно підтвердили б можливість утворення гідроксокомплексів.
3. На с.104 автор пише «Ймовірно, електровідновлення цих іонів, підвищена електроактивність яких обумовлена порушенням стійкої гексагональної структури аквакомплексу...». Незрозуміло, що мається на увазі під «підвищеною» електроактивністю іонів? До того ж не зовсім ясно, що саме дисертант має на увазі під терміном «електроактивні частинки»? Це концентрація на поверхні електроду чи та, що враховується в рівнянні Тафеля?
4. В розділах 6-8 досліджується структура і морфологія осадів та її зміни в залежності від густини струму, та практично не береться до уваги потенціал осадження. Але потенціал електрода безпосередньо впливає на енергетичний стан іонів, що беруть участь в електрохімічному процесі, відповідає за енергетику формування граней кристалів, тоді як величина струму характеризує просто кількість іонів, що вступають в реакцію в одиницю часу, тобто струмом задається тільки швидкість росту осаду. Ці фактори мають комплексну дію на електрокристалізацію та подальший рост осадів, формування чітко визначеної структури та текстури, які й забезпечують матеріалу конкретні фізико-механічні властивості.
5. Розбіжності у внутрішніх напругах, мікротвердості, блиску, та інших фізико-хімічних властивостях осадів, отриманих за однакових умов, не достатньо пояснювати лише різницею в буферній ємності метилсульфонових (де вона відсутня) та сульфатних електролітів, вони повинні бути пояснені іншими чинниками. В дисертації порівнюються характеристики осадів, отриманих за однакових умов (концентрація електроліта, pH, температура, густина струму осадження) але нічого не йдеться про те, що в різних електролітах цим умовам можуть відповідати різні величини катодного потенціалу.

- Зі зміною умов осадження змінюється розмір, форма і дефектність кристалітів одержуваних осадів і, відповідно, їх текстура. Текстура отриманих покриттів в рамках цієї дисертації не розглядалась.
6. Чим керувалися при виборі до електролітів нікелювання та кобальтування саме цих типів органічних сполук - ароматичних та ненасичених сульфурвмісних органічних сполук? Метою було підвищення близькості з основою, мікротвердості? Зміна властивостей покриттів (напр., внутрішніх напружень) при додаванні різних типів органічних домішок може бути пояснена зміною текстури осадів, а конкретно тим, як впливає домішка на потенціал катода (добавки, що сильно підвищують потенціал сприяють утворенню іншої текстури. Ті, що не настільки сильно підвищують перенапруження, посилюють наявну текстуру, а добавки, які не змінюють катодний потенціал, не впливають і на текстуру).
 7. У висновку 10 пишеться, що покриття Ni-P, осаджені із метилсульфонатного електроліту, як такі що містять менше фосфору, мають більшу здатність до пайки і можуть бути успішно використані в електронній промисловості. Здатність до пайки оцінюється різними методами відповідно ГОСТ 20.57.406-81. Але в самій дисертації таких випробувань не проводилося.
 8. Було б значно легше сприймати дисертаційну роботу, якщо б вона містила список скорочень та умовних позначень. У тексті дисертації зустрічаються окремі помилки та описки. Так, невірно наведені одиниці вимірювання: «при швидкості розгортки потенціалу 2 мВ/см» замість мВ/с (с.71); у рівнянні 2.8 помилка - не повинно бути знака рівності після lg (с.79); у рівнянні 2.13 (с.84) помилка - у знаменнику, замість «d» стоїть «l» (с.84), у підпису до рис.3.10 пропущене посилання на рисунок б (с.97), на рис. 4.8 у підпису посилання на а) і б), а на рисунку такого немає (с.122); усюди по тексту дисертації зустрічаються різні одиниці виміру, напр. A/cm^2 та A/dm^2 ; однією й тією ж літерою «A» позначено і оптичну густину (с.74) і маршрут реакції (с.103), і множник у рівнянні 3.8 (с.106). Подекуди зустрічаються невдалі вирази: «кінетичних утруднень» замість ускладнень (с.15), «буде перевершувати» замість буде перевищувати (с.18), «трьохвимірних» замість «тривимірних» (с.46), «частинковою концентрацією» (с.15); «адсорбтивністю аніонів» (с.90), «перхлоратрні» (с.69). На с.22 і далі по тексту – «кристалічної решітки», «параметр решітки а, Å» замість «гратки»; на с.9 і далі по тексту – «сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ)» замість «скануюча»; на с.20 «залуження приелектродного шару» - правильніше «підлуження»; на с.45 «із концентрацією ... рівною 10^{-2} моль/л» краще «концентрацією..., що дорівнює...»; на с.112 «лінійне співвідношення між відношенням концентрацій»; на с.21 «Показано, що вихід за струмом виділення кобальту збільшується симбатно зі зміною цих параметрів.» - було б більш зрозумілим «...змінюється симбатно з цими параметрами...»?), підпис «Білогаріфмічні залежності» рис. 2.6 та 2.7 - логарифмічні (с.83). Зустрічаються неузгоджені речення: «В [313] показано, що зміну властивостей нанокомпозитів Ni-Co-CeO₂ можна шляхом варіювання вмісту в осадах кобальту.» (с.65) тощо.

Перераховані вище зауваження та побажання не зменшують вагомості отриманих результатів та не змінюють загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи.

Загальні висновки

Загалом дисертаційна робота Скнар Ю.Є. "Електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту" є завершеним науковим дослідженням. Одержано нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності забезпечують розв'язання важливої наукової проблеми 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 електрокatalітичних 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, 13 «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:

Провідний науковий співробітник
відділу електрохімічного матеріалознавства
та електрокаталізу
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України,
старший науковий співробітник,
доктор технічних наук

О.Л. Берсірова

Підпис О.Л. Берсірової засвідчує:
Вчений секретар ІЗНХ НАН України
канд. хім. наук



Л.С. Лисюк

*Відгук нафійчиков до сподалюваної вченої
ради 01.03.2019 р. Вченій секретар ради*