

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Скнар Юрія Євгеновича

“ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ РОДИНИ ФЕРУМУ, СПЛАВІВ ТА
КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ
ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ”,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за
спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Актуальність роботи.

Електролітичні покриття металами родини феруму відзначаються широким спектром функціональних властивостей. Серед них висока мікротвердість і зносостійкість, термостійкість, магнітні та каталітичні властивості, корозійна тривкість. Бінарні (M_1M_2) й тернарні ($M_1M_2M_3$) системи заліза, кобальту, нікелю та наноккомпозити з матрицею таких металів розширюють можливості практичного застосування гальванічних покриттів на основі родини Fe, Co, Ni. Електроліти для їх осадження є стабільними за тривалої експлуатації та відносно прості в корегуванні. Тому такі покриття є одними з найуживаніших у сучасній гальванотехніці. Проте тенденція до електрохімічного нанесення наноструктурних плівок, багатокомпонентних металевих систем, наноккомпозитів потребує нових підходів для забезпечення керованих процесів електролізу, що зумовлює відповідний склад і структуру покриття. До них можна віднести нові типи електролітів, серед яких метилсульфонатні. Вони відзначаються електрохімічною стійкістю, простотою експлуатації та широкими можливостями в осадженні одно- та багатокомпонентних металевих систем і наноккомпозитів. Однак, вони мало досліджені, що стримує широке практичне застосування метилсульфонатних електролітів у сучасній гальванотехніці. Тому дослідження, спрямовані на

встановлення залежностей складу, структури та функціональних властивостей покриттів і нанокompозитів на основі металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів є актуальною науково-практичною проблемою, що покладено в основу дисертаційної роботи Скар Ю. Є.

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

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертаційної роботи Скар Ю. Є. забезпечується творчим аналізом численних джерел наукової та науково-технічної літератури з електрохімічного осадження покриттів металами родини феруму, бінарних систем та композитів на їх основі. Визначено науково-технічну проблему, наведено перелік проблемних питань і запропоновано шляхи їх вирішення.

Достовірність отриманих результатів і сформульованих дисертантом висновків підтверджується використанням сучасних фізичних, фізико-

хімічних й електрохімічних методів досліджень, зокрема таких: стаціонарної вольтамперометрії, хроноамперометрії, гравіметрії, волюмометрії; фотоколориметрії, спектрофотометрії в УФ і видимій ділянках, сканівної електронної мікроскопії, X-променевої дифракції, X-променевого мікроаналізу. Це, а також статистичний метод (обчислення і статистична обробка результатів) дало змогу дисертанту одержати нові наукові положення, що не суперечать загальновідомим науковим положенням, а також сформулювати обґрунтовані висновки.

Наукова новизна.

Наукову новизну становить низка одержаних наукових положень, закономірностей та залежностей, серед яких слід відзначити такі:

– виявлені кінетичні закономірності електровідновлення йонів металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів на основі чого встановлено, що ключовими характеристиками, які визначають вплив на кінетику процесу, є буферні властивості і стійкість ацидокомплексів;

– встановленні, що електроактивними частинками в області низьких значень потенціалів, переважно, є гідроксокомплекси металів, а в області високих – гідратовані йони металів. На основі такого запропоновано механізм електровідновлення йонів металів родини феруму, який передбачає, що в області низьких перенапружень превалюючим є розрядження гідроксокомплексів на активних центрах, в області високих – переважно електровідновлення гідратованих іонів металів;

– виявленні загальних закономірностей співосадження металів родини феруму, де в основу механізму сумісного електроосадження покладено концепцію про рівнодоступність активних центрів, що утворюються за електрохімічної адсорбції їх гідроксокомплексів на поверхні електрода, для перебігу електровідновлення на них гідроксокомплексів компонентів сплаву;

- запропонований механізм формування композиційного покриття з електролітів-суспензій, який враховує різну швидкість електроосадження металевої матриці на вільній та умовно зайнятій частинками поверхні електрода;
- розроблена математична модель утворення композиційного покриття, яка адекватно описує експериментальні дані формування покриттів Ni-ZrO₂ та Ni-TiO₂ із метилсульфонатних електролітів-суспензій;
- визначена схема утворення фосфору під час електроосадження сплаву Ni-P із метилсульфонатного електроліту відповідно до якої встановлено, що підвищення рН приелектродного шару внаслідок перебігу реакцій утворення фосфору призводить до збільшення концентрації електроактивних гідроксокомплексів нікелю і зниження перенапруження виділення нікелю в сплав порівняно із чистим металом;
- запропонований спосіб осадження нанокompatитів із метилсульфонатних електролітів, що містять іони полівалентних металів, де утворення оксидно-гідроксидної дисперсної нанорозмірної фази відбувається безпосередньо під час електролізу за підвищення рН приелектродного шару;
- встановлення того, що кристалічна ґратка осадів, нанесених із метилсульфонатного електроліту, характеризується значною кількістю дефектів через впровадження в покриття надмірної кількості гідроксидних домішок, що зумовлює 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 вводять сульфурвмісні органічні сполуки, які забезпечують вбудовування сульфуру в кристалічну ґратку металу, або сприяють інкорпорації вуглеводневих продуктів розкладання додатку в міжкристалічний простір осадів;
- запропонований спосіб підвищення фотокаталітичної активності композитів нікелю з титан(IV) оксидом шляхом осадження останніх на попередньо сформовану нікелеву матрицю з розвиненою поверхнею, яка

формується електроосадженням із метилсульфонатного електроліту-суспензії з карбонільним нікелевим порошком як дисперсною фазою.

Практичне значення дисертаційної роботи.

Практичну цінність одержаних результатів досліджень становить таке:

– створені наукові основи нових технологій електроосадження металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів, що містять сульфурвмісні органічні добавки, які забезпечують нанесення покриттів із низькими внутрішніми напруженнями за значної товщини в широкому діапазоні густин струму електроосадження;

– запропоновані метилсульфонатні електроліти нікелювання та кобальтування, 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 електроліти для електроосадження сплавів на основі металів родини феруму з прогнозованими складом і фізико-хімічними властивостями. Електроосадження сплаву Ni-Co із розробленого метилсульфонатного електроліту дає змогу наносити покриття, де вміст кобальту 42–44 % мас. забезпечує підвищені мікротвердість (~ 400 кг/мм²) та коерцитивну силу (~ 30 E);

– створені наукові основи нових технологій електроосадження композиційних покриттів прогнозованого кількісного та дисперсного складу із суспензійного та істинного метилсульфонатних електролітів;

– запропоновані метилсульфонатні електроліти, що містять іони церію(III) або титану(IV), які забезпечують формування нанокомпозитів з електрокаталітичними чи фотокаталітичними властивостями відповідно;

– позитивні дослідно-промислові випробування на ПАТ “Чернігівський інструментальний завод” розробленого метилсульфонатного електроліту нікелювання.

Підтвердженням практичної значимості дисертаційної роботи є 4 патенти України.

Оформлення дисертаційної роботи.

У *першому розділі* викладено аналіз існуючих джерел наукової літератури і патентів з електрохімічного осадження металів родини феруму, бінарних систем та композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) на їх основі. Розглянуто механізм їх електроосадження, моделі формування КЕП. Показано ефективність та перспективність метилсульфонатних електролітів для осадження таких покриттів. У *другому розділі* наведено характеристику реактивів і матеріалів, детально описано об’єкти та методи досліджень. *Третій розділ* включає розгляд кінетики електроосадження Fe, Co, Ni з метилсульфонатних електролітів. Запропоновано механізм їх електрохімічного відновлення та рівняння катодної реакції. Розрахований теоретичний порядок реакції електроосадження металу за його йоном, дорівнює 2, що узгоджується з одержаними експериментально за низьких перенапружень. У *четвертому розділі* наведено кінетичні закономірності електрохімічного співосадження нікелю та заліза, нікелю та кобальту з метилсульфонатних електролітів. Показано, що йони феруму(II) гальмують електророзрядження йонів нікелю(II), що вказує про надполяризацію електрохімічного відновлення менш електровід’ємного металу та деполіаризацію електровід’ємнішого. Таке відхилення у співосадженні металів спостерігається також у випадку електрохімічного відновлення нікелю та кобальту. Показано, що кінетичний фактор є визначальним в такому аномальному співосадженні металів. Запропоновано механізм на основі чого розроблено кінетичну модель, яка описує особливості

співосадження металів родини феруму. *П'ятий розділ* включає результати досліджень із встановлення закономірностей осадження КЕП Ni-ZrO₂ та Ni-TiO₂ з метилсульфонатних електролітів-суспензій. Виявлено вищу агрегативну тривкість дисперсної фази порівняно зі сульфатним електролітом, що сприяє формуванню композитів із більшим її вмістом у композиті. Розглянуто механізм осадження КЕП та запропоновані формули, що описують залежності об'єму неметалевої фази у композиті від умов електролізу, включаючи вміст дисперсних частинок в електроліті-суспензії. У *шостому розділі* розглянуто кристалічну структуру та фізико-хімічні властивості покриттів на основі металів родини феруму, осаджених із метилсульфонатних електролітів. Показано, що порівняно з сульфатними, досліджувані електроліти сприяють формуванню металевих осадів з меншим розміром кристалітів і меншими напруженнями. У *сьомому розділі* наведені результати досліджень із залежності структури осаджених із метилсульфонатних електролітів гальванопокриттів та їх функціональних властивостей від умов електролізу. Показано, що покриття Ni-Co є твердим розчином металів. Встановлено, що значення катодної густини струму істотніше впливає на структуру осаду, ніж на вміст компонентів у ньому. У *восьмому розділі* розглянуто залежність структури та функціональних властивостей КЕП Ni-ZrO₂ та Ni-TiO₂, осаджених із метилсульфонатних електролітів-суспензій, від умов електролізу. Показано, що інкорпорація дисперсних частинок у металеву матрицю спричиняє зменшення розмірів останньої та як наслідок – збільшення мікротвердості покриття. Збільшення вмісту TiO₂ сприяє підвищенню фотокаталітичної активності осаджених КЕП. *Дев'ятий розділ* є узагальненням отриманих результатів експериментальних досліджень з осадження моно-, біметалевих і композиційних покриттів на основі металів родини феруму з метилсульфонатних електролітів.

Дисертація написана у логічній послідовності з використанням джерел наукової літератури останніх 5...10 років за темою роботи.

Повнота викладу результатів роботи в наукових фахових виданнях.

Основний зміст дисертації викладено у 84 наукових публікаціях, в які входять 27 статей у наукових фахових виданнях, з яких 14 у журналах наукометричної бази Scopus, 4 патентів України на винахід, 53 тези та матеріали конференцій. h-index здобувача дорівнює 5, що свідчить про міжнародний рівень опублікованих статей, які складають основу дисертації.

Дисертація Скнар Ю.Є. є завершеною роботою, яка присвячена актуальній проблемі зі встановлення загальних закономірностей електроосадження металів родини феруму, сплавів і композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту, впливу умов електролізу на їх склад, структуру, фізико-хімічні властивості та розробки головних принципів керованої дії на основні фактори їх електроосадження.

Автореферат дисертації повністю відображає основні положення дисертації.

Зауваження до дисертації.

До розділу 1.

1. Мало уваги приділено огляду публікацій з осадження наноструктурних покриттів, зокрема на основі металів родини феруму та їх бінарних систем. Адже, такі металеві покриття значно переважають мікроструктурні з багатьох функціональних властивостей, що фрагментарно зазначено на прикладі покриття Ni-Co (с. 59).

2. Характеризуючи теоретичні засади електрохімічного нікелювання, посилання переобтяжені літературою, якій понад 30 і більше років ([191-194], [196-208]).

3. Аналізуючи механізм осадження КЕП з електролітів-суспензій, використано модель (рис.1.2) зі статті за 1972 р. [151], де використовують дисперсні частинки TiO_2 розміром 1 μm . В останнє ж десятиліття електроосаджують переважно нанокompозити, де розміри дисперсних наночастинок зазвичай менші, ніж 50 nm. А в їх формуванні порівняно з формуванням мікрокомпозитів є суттєві відмінності.

До розділу 2.

1. Не вказано матеріал анодів, які використовували під час електроосадження покриттів металами, бінарними системами та нанокompозитами. Адже від їх природи залежить стабільність вмісту йонів осаджуваних металів і значення рН впродовж тривалої експлуатації електроліту.

2. Не зазначено чим зумовлений вибір лише мідної підкладки для нанесення покриттів.

До розділу 3.

1. Твердження "... про утворення метилсульфонатних комплексів нікелю(II), стійкість яких значно поступається сульфатним" (с. 90) не підтвержене значеннями констант нестійкості.

2. Не пояснена причина різкого зростання $\text{BC}(\text{Ni})$ з підвищенням катодної густини струму у розчинах нікелю(II) сульфамату та нікелю(II) сульфату за низьких значень рН (рис.3.8).

3. Не наведено впливу хлорид-іонів, які присутні в електролітах нікелювання з розчинними анодами, на катодні процеси. Хлорид-іони присутні також в робочих електролітах, що наведені у розд.6.

До розділу 4.

1. Міцність поверхневих комплексів між молекулами органічних ПАР і d-металами, що утворюються за донорно-акцепторним механізмом зменшується з підвищенням густини заряду катода, що тотожно підвищенню

катодної густини струму. Тому дискусійним є припущення, що за $i \geq 2 \text{ А/дм}^2$ вплив ПАР нівелюється зменшенням їх концентрації у прикатодному шарі.

До розділу 5.

1. Розглядаючи закономірності та механізм осадження КЕП, не враховано прояву нанорозмірного ефекту неметалевої фази в електролітах, де останні можуть мати природу колоїдних розчинів.

2. Не наведено результатів досліджень вмісту неметалевої фази у КЕП за товщиною та розподілу частинок в об'ємі покриття.

3. Не зрозуміло, чому дисертант відносить покриття Ni-P до КЕП.

До розділу 6.

1. Дані у табл.6.1, рис.6.18 свідчать про наноструктурність покриттів, тоді як СЕМ зображення вказують на субмікронну структуру.

До розділу 8.

1. Не наведено впливу другої фази на розміри кристалітів матриці.

Загальні зауваження.

1. Відсутні дані з анодної поведінки заліза, нікелю, кобальту та використання розчинних анодів з таких металів у метилсульфонатних електролітах.

2. Дисертант не завжди дотримується номенклатури: хлористий нікель(II) (с. 19), тіосечовина (с. 39), цирконій діоксид (сс. 69, 143, 155), титан діоксид (сс. 145, 170), сірчанокисла сіль (с. 93) замість нікелю(II) хлорид, карбамід, цирконію(IV) оксид, відповідно.

Не зрозуміло чому для солей вживається назва метилсульфонати, тоді як кислота метансульфонова?

Висновки.

Дисертаційна робота Скнар Ю. Є. “Електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту” є завершеним науковим дослідженням. Наведені зауваження не впливають на високий науковий рівень та практичну цінність роботи. Одержано нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності забезпечують розв’язання важливої науково-практичної проблеми створення наукових основ електрохімічного осадження покриттів з металів родини заліза, бінарних систем та композиційних електрохімічних покриттів на їх основі з метилсульфонатних електролітів.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Скнар Ю. Є. відповідає вимогам п.п. 9, 10 “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,

професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин

Національного університету “Львівська політехніка”,

доктор технічних наук (05.17.03), професор

О.І. Кунтий



Підпис проф. Кунтого О.І. засвідчую

Вчений секретар

Національного університету

“Львівська політехніка”, доцент

Р.Б. Брилинський




Надійшов до секретарства: 04.03.2019
Вчений секретар

