

## Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Ю.Є.Скнар «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.

Технології електроосадження нікеля, заліза і, в певній мірі, - кобальту широко застосовуються в сучасній гальванотехніці для забезпечення високих експлуатаційних характеристик різноманітних об'єктів машино- та приладобудування. Незважаючи на майже віковий досвід електролітичного нікелювання та залізнення, не зникає попит на вдосконалення певних параметрів цих покриттів, а в останній час – відчувається потреба в принципово нових матеріалах. Це відноситься і до сплавів Ni-Fe, Ni-Co, Fe-Co, і до композитів, в яких металеву матрицю у процесі її електрохімічного формування наповнюють нанорозмірними кристалами бінарних неорганічних сполук, зокрема, - карбідами, силіцидами, оксидами.

Традиційні сульфатні, хлоридні та сульфаматні електроліти практично вичерпали свої можливості по вдосконаленню. Розширення ж аніонного асортименту за рахунок появи в арсеналі у електрохіміків метилсульфонат-йонів відкриває нові горизонти для сучасної гальваностегії.

Наведене обумовлює **актуальність дисертаційної роботи** Ю.Є.Скнар, присвяченої встановленню загальних закономірностей електроосадження нікелю, заліза, кобальта, їх сплавів та композитів з метилсульфонатного електроліту.

Виконане Ю.Є.Скнар дослідження є органічною складовою наукового напрямку «Теорія електрохімічних процесів при електроосадженні металів з урахуванням структури і складу приелектродної зони», який продуктивно розвивається в Українському державному хіміко-технологічному університеті під керівництвом заслуженого діяча науки і техніки України, професора Ф.Й.Данилова.

Виконання роботи координувалось відповідними завданнями держбюджетних науково-дослідних тем: «Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів в системах з метансульфонатними електролітами, що містять добавки ПАР», номер держреєстрації 0109U001259 (2009-2011pp.); «Закономірності електроосадження сплавів та композитів на основі перехідних металів із електролітів з органічними компонентами», номер держреєстрації 0112U002061 (2012-2014pp.); «Електрохімічний синтез багатокомпонентних наноструктурованих покриттів: новітні методи та електроліти, електродна кінетика, властивості. Перспективи використання», номер держреєстрації 0115U003161 (2015-2017pp.); «Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних

системах для застосування в зонах локальних конфліктів», номер держреєстрації 0116U001490 (2016-2018pp.).

Дисертаційна робота викладена на 377 сторінках, з яких 287 сторінок обіймає основний текст. Містить 130 рисунків та 15 таблиць. Складається зі вступу, восьми глав, висновків, переліку літературних джерел та додатку.

В літературному огляді дисертант у лаконічній формі обговорює існуючі в сучасній електрохімічній науці уявлення про закономірності процесів електроосадження заліза, кобальту та нікелю, як індивідуально, так і у вигляді сплавів та композитів. Критично розглядає відомості щодо результатів експериментальних досліджень конкретних об'єктів. Проводить необхідне узагальнення інформації, виявляє тенденції та актуалізує тематику перспективних досліджень.

У другому розділі наводиться коротка, але вичерпна, з необхідними посиланнями, інформація про використані у роботі матеріали, способи їх підготовки, апаратурне оформлення залучених методів та умови обробки експериментальних даних.

Третій, четвертий, п'ятий, шостий, сьомий та восьмий розділи присвячені розгляду результатів дослідження, яке виконувалось відповідно до поставлених задач.

В третьому розділі аналізуються кінетичні закономірності реакцій електровідновлення йонів  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  та  $Ni^{2+}$  з метилсульфонатного електроліту. Для кращого розуміння природи цих процесів проводиться співставлення з сульфатними та перхлоратними розчинами, а поляризаційні залежності вимірюються не лише на твердих, а й на ртутному електроді. Це дає автору можливість виявити беззаперечні переваги метилсульфонатного електроліту. Обговорення ж механізму розряду реагуючих йонів має дискусійний характер внаслідок невдало обраного методу дослідження та умов його застосування.

В четвертому розділі обговорюються результати досліджень сумісного електроосадження заліза, кобальту та нікелю із метилсульфонатного електроліту. Ретельний аналіз причини аномального характеру процесу співосадження індивідуальних металів в сплавах нікель-кобальт і нікель-залізо дозволив автору встановити, що визначальний фактор аномальності має кінетичну природу.

П'ятий розділ присвячено розгляду закономірностей електроосадження композиційних покриттів на основі нікелю. Автор використовує не лише традиційні суспензійні електроліти, а й творчо застосовує новий метод, принцип якого полягає у гідролізі в приелектродній зоні йонів полівалентних металів у високому ступеню окиснення, зокрема -  $Ce^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ . Достатньо цікавим і значимим за отриманими результатами є електроліт з пероксидними комплексами титану (IV). Заслугує уваги і обґрунтована в роботі математична модель процесу утворення композиційного покриття при його електрохімічному формуванні.

Шостий, сьомий і восьмий розділи включають відомості щодо кристалічної структури та властивостей осадів як індивідуальних металів

родини феруму, так і деяких їх сплавів і композитів. Виявлені закономірності дозволили автору обґрунтувати і запропонувати принципи керування властивостями покриттів металами родини феруму шляхом використання певних добавок цільової дії.

Все вищенаведене визначає *новизну і значимість* дисертаційної роботи Ю.Є.Скнар, у якій вирішена важлива задача по створенню наукових основ нових технологій електроосадження металів родини феруму із метилсульфонатних електролітів.

У той же час слід відмітити і певні недоліки, які має робота.

1. У третьому розділі дисертант для обробки експериментальних і, Е – залежностей використовує класичне рівняння Тафеля, яке є спрощеним варіантом основного кінетичного рівняння теорії уповільненого розряду. В рамках цієї теорії передбачається, що доставка реагента до поверхні електрода здійснюється швидше електрохімічного акту з його участю. Вказана умова досягається при застосуванні релаксаційних методів, коли час збудження та відгуку системи настільки малий, що концентраційна поляризація наближається до нуля. Дисертант же кінетичні вимірювання провів в стаціонарних умовах, використовуючи концентровані розчини реагента (1М) для зменшення дифузійної перенапруги та збільшення кількості катодного осаду. Це в принципі забезпечило високу точність при визначенні парціального струму реакції  $Me^{2+} + 2e = Me^0$ , але не зробило його (струм) відповідним до умов функціонування використаних кінетичних рівнянь. Дисертант повністю проігнорував дві важливі складові загального масопереносу реагента – міграцію і конвекцію, які сильно спотворили отримані результати. Так, в одномолярному розчині солі двовалентного металу за відсутності фонового електроліту міграційна компонентна становить приблизно 30% від загального струму. Конвекційна компонента за умови, що вихід за струмом водню при електросадженні, наприклад, нікелю коливається в інтервалі 10% ÷ 60% (рис.3.8 дисертації), є ще більшою. Тому виміряні парціальні струми виділення металу є завищеними, а сам ступінь завищення змінюється у широких межах (десятки відсотків) в залежності від умов електролізу.

З точки зору опонента це і є причиною отримання дисертантом широкого спектру порядків електродної реакції по  $Ni^{2+}$  - йонами (від 0,83 до 1,96 табл.3.1) та парадоксального висновку щодо переходу від домінуючої реагуючої частки  $NiOH^+$  при малих поляризаціях, коли підключення приелектродного шару мінімальне, до однорідного гексааквакомплексу  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  в області високих поляризацій, коли підключення приелектродного шару максимальне.

Вважаю, що твердження першого пункту «Висновків» в частині: «електроосадження металів родини феруму в області низьких потенціалів переважно відбувається за участю їх гідросокомплексів, а в області високих потенціалів – аквакомплексів. Відповідно, константа «b» рівняння Тафеля дорівнює – 0,44 В і – 0,132В, а порядок реакції по іонам металу становить 2

і 1», а також третього пункту «Новизни», не мають достовірного наукового обґрунтування.

2. Практично усі електроліти, які використовувались у дисертаційній роботі при дослідженні сумісного електроосадження металів родини Феруму та композитів та їх основі, містили 0,3 М NaCl, як активатора, та 0,7М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>, як буферної складової. Вочевидь, за відсутності натрій хлориду ці електроліти не є працездатними, оскільки в них розряд іонів Me<sup>2+</sup> здійснюється через гідроксокомплекс MeОН<sup>+</sup>, здатний легко при навіть невеликому підвищенні рН в прикатодному просторі переходити в пасивну форму – Me(ОН)<sub>2</sub>. Тому, замість безперспективної спроби внести щось нове у існуючі обриси «гідроксидних» реакційних схем процесу електроосадження металів родини Феруму, дисертанту потрібно було розібратись з реалізованим в його об'єктах «хлоридним» механізмом.

Перехід від реакційноактивної форми Me(ОН)<sup>+</sup> до MeCl<sup>+</sup> дозволяє якщо не уникнути зовсім, то, принаймі, суттєво знизити ризик утворення на поверхні електрода небажаної фази гідроксиду Me(ОН)<sub>2</sub>.

На думку опонента, в реальних електролітах, які досліджував дисертант і які містили 0,3 М NaCl і 0,7М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> навряд чи єдиними активними центрами є хемосорбовані частинки Me(ОН)<sup>+</sup>. Вірогідно – це і MeCl<sup>+</sup>, а можливо, - лише MeCl<sup>+</sup>. Однак розгляд цього питання відсутній.

Таким чином, пункт 3 «Новизни» та пункт 2 «Висновків» в частині твердження, що «електроосадження сплаву відбувається на активних центрах, що утворюються в результаті адсорбції гідроксокомплексів металів з перенесенням заряду», теж не мають достатнього наукового обґрунтування. В них повністю проігнорована участь в електродній реакції Me<sup>2+</sup> + 2e = Me<sup>0</sup> хлоридних комплексів, хоч дисертант знайомий з роботою Флейшмана [посилання №51 дис.] в якій показано, що в електролітах з великою кількістю хлорид-йонів порядок реакції по Ni<sup>2+</sup> та Cl<sup>-</sup> дорівнює одиниці, а по ОН<sup>-</sup> – нулю.

3. Системність дослідження кінетики сплавоутворення при електролітичному осажденні металів родини Феруму (розділ 4) набула б необхідної повноти, якби дисертант представлений в роботі комплект із сплавів Ni-Co і Ni-Fe доповнив інформацією про сплави Co-Fe. Це дуже перспективний матеріал, насамперед, для потреб сучасної електронної техніки завдяки його специфічним магнітним властивостям.

Системність порушена і в шостому розділі, в якому розглядаються лише властивості нікелевих та кобальтових покриттів, а залізних ні.

4. Винесене у розряд «Новизни» твердження (стр.11), що зростання ступеня блиску плівок нікеля, заліза та кобальту, виділених із метилсульфонатних електролітів, обумовлене впровадженням в ці покриття «надмірної кількості гідроксидних домішок» є проблематичним. Практичний досвід гальваностегії свідчить про зворотне.

5. У пункті 4 «Висновків» (стр.290) дисертант вказує, що ним «Запропоновано новий спосіб формування наноконпозиційних покриттів

методом осадження останніх із метилсульфонатних розчинів, що містять іони полівалентних металів, зокрема титану (IV) та церію (III)».

Відмічу, що ідея використати реакцію гідролізу іонів церію в приелектродній зоні під час осадження нікелю була реалізована (див. посилання №411-413) в 2011-2012рр., тому дисертанту належить пріоритет лише в частині використання пероксидних комплексів титану(IV) в метилсульфонатному електроліті нікелювання. Результати власних досліджень стосовно нікель-церієвих композитів автор почав публікувати починаючи з 2015 року.

6. В цілому робота написана науково-літературною мовою. Акуратно оформлена. Однак зустрічаються і деякі недоречності. Наприклад, має місце використання синтаксису російської мови при запису своїх думок українською мовою: « 3 простих електролітів, використовуваних для одержання» (стр.6); «властивостей одержуваних плівок» (стр.16); «властивості одержуваних покриттів» (стр.67,стр.112); «спостережувані внутрішні напруження» (стр.201); «пояснення спостережуваних закономірностей» (стр.138); «причина спостережуваного зменшення» (стр.94); «тип використовуваного електроліту» (стр.66); «відповідає шуканій величині» (стр.81).

Є і ігнорування деяких положень сучасної української хімічної номенклатури. Так, в словесній конструкції «родина феруму» потрібно назву елемента писати з великої літери, а, розглядаючи процес виділення речовини писати не ферум, а залізо: «електроосаження нікелю та феруму (!). (стр.36). В назві солі  $BaSO_4$  «барій (II) сульфат» (стр.69) ступінь окиснення барію, оскільки вона є максимальна і однозначна, не вказувати і писати «барій сульфат». Недоречно і замість «сульфатна сіль» писати «сірчанооксида сіль» (стр.93). Використовуючи назву «метилсульфонат-йон» недоречно при переході до молекулярної форми записувати «метансульфонова кислота» (стр.69).

Є і дуже специфічні вирази: « При електролізі нікелю процентний вміст водню, що виділяється...становить близько 3% (?) (стр.184); « електролітів нового покоління, складених на основі метансульфонової кислоти» (стр.112).

Переклад російською слова «напряжение» у випадку електричної величини дасть слово «напруга», механічної – «напруження», тому замість використаного дисертантом терміну «перенапруження» потрібно використовувати «перенапруга».

Наведені зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертації, оскільки головні задачі дослідження виконані повністю, а отримані результати щодо закономірностей електроосадження заліза, кобальту, нікелю, їх сплавів і композитів із метилсульфонатного електроліту, мають беззаперечну новизну та значимість для теорії і практики.

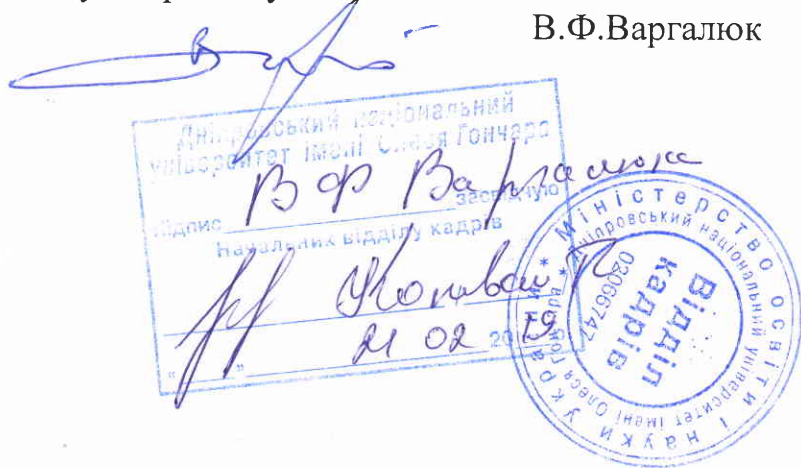
Викладені у дисертації наукові результати у повній мірі відображені в авторефераті та опублікованих роботах, у тому числі, у фахових виданнях та зарубіжних, що входять до наукометричної бази «Scopus». Основні положення дисертаційної роботи пройшли необхідну апробацію у процесі їх

обговорення на вітчизняних та міжнародних науково-технічних конференціях і семінарах.

Приймаючи до уваги актуальність виконаного дисертантом дослідження, новизну отриманих теоретичних і експериментальних результатів, значимості їх для теорії і практики електроосадження металів, вважаю що подана на рецензію дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.05 «Електрохімія» і «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2015р. №567, та всім вимогам МОН України до докторських дисертацій, а її автор – Скнар Юрій Євгенович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Заслужений діяч науки і техніки України,  
доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.05,  
професор кафедри фізичної та неорганічної хімії  
Дніпровського національного університету імені  
Олеся Гончара

В.Ф.Варгалюк



Надійшло до секретарів ради  
ради 01.03.2019 року.

Вчений секретар ради: (Григорук Б.В.)