

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Бобрової Ліни Сергіївни**  
«Електроосадження хрому з іонних рідин, що містять хром(ІІІ) хлорид і холін хлорид»,  
що подана на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук  
за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

### Актуальність теми дисертації

Згідно з сучасними вимогами до якості продукції гальванічних виробництв їх розвиток відбувається в напрямках зростання частки функціональних гальванохімічних покріттів, сплавів, конверсійних, наноструктурних і композиційних матеріалів. Значну увагу звернуто на екологічні питання, які вирішуються шляхом впровадження нових технологій та обладнання. Традиційні водні електроліти не позбавлені суттєвих недоліків. Так наприклад, для багатьох процесів електровідновлення металів спостерігається зниження виходу за струмом у наслідок конкуруючого процесу електровідновлення  $H^+$  іонів. Також слід відзначити і токсичність багатьох електролітів та складність їх утилізації, пов'язану з труднощами очистки стічних вод. Особливо це стосується процесу гальванічного хромування.

Перспективними є технології отримання гальванічних покріттів з іонних рідин на основі евтектичних розчинників (DES). Основними перевагами використання DES перед водними електролітами є висока розчинність солей металів при відсутності води і висока електропровідність порівняно з неводними розчинниками. Вони також мають широкі інтервали електрохімічної стійкості і відносно доступні. З огляду на це комплекс питань, піднятих в дисертаційній роботі Бобрової Л. С., а саме: встановлення впливу різних чинників на комплекс фізико-хімічних параметрів таких іонних рідин, що складаються з хром(ІІІ) хлориду, холін хлориду і води, та визначення основних закономірностей електрохімічного синтезу покріттів з цих систем, 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 покріттів: новітні методи та електроліти, електродна кінетика, властивості, перспективи використання», номер держреєстрації 0115U003161 (2015-2017 pp.); «Фундаментальні засади електрохімічних процесів осадження і обробки металів у електролітах на основі низькотемпературних евтектичних розчинників», номер держреєстрації 0118U003398 (2018-2020 pp.).

## **Наукова новизна та практичне значення результатів роботи**

Наукова новизна полягає в тому, що вперше отримано комплекс систематичних експериментальних даних про вплив різних факторів на фізико-хімічні характеристики електролітів та процес електроосадження хрому з іонної рідини, на основі хром(ІІІ) хлориду та холін хлориду. Це дозволило встановити вплив води на фізико-хімічні властивості електролітів та довести, що у системах дослідженого складу при додаванні води зберігається дірковий механізм перенесення, притаманний іонним рідинам. Показано, що спільно зі ступінчастим відновленням іонів Cr(ІІІ) на катоді відбувається включення Карбону до складу осаду, що приводить до формування хром-карбонових гальванопокриттів. Виявлено, що за певних умов електролізу можливе отримання товстошарових, добре зчеплених з основою металевих осадів з виходом за струмом ~40-50%. Виявлено немонотонну залежність захисних властивостей хром-карбонових покриттів від їх товщини, що є результатом змінення ступеня дефектності морфології поверхні. Виявлено електрокatalітична активність хром-карбонових гальванопокриттів, отриманих з електролітів на основі DES, стосовно реакції виділення водню у лужному та кислому середовищах.

Практичне значення роботи пов'язане з тим, що встановлені умови одержання високоякісних товстошарових, корозійностійких, захисних та електрокatalітичних покриттів на основі хрому. Результати проведених досліджень можуть стати науковою основою розробки нових високоефективних та екологічно безпечних гальванічних технологій.

## **Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень та висновків**

Дисертація Бобрової Л. С. складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Робота містить великий об'єм експериментального матеріалу, отриманого з використанням різноманітних методів дослідження. Це такі методи аналізу, як віскозиметрія, кондуктометрія, тензометрія, пікнометрія (для визначення фізико-хімічних властивостей іонних рідин); вольтамперометрія, спектроскопія електродного імпедансу (для вивчення кінетики електрохімічних процесів); фотоколориметрія, редоксиметрія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (для визначення хімічного складу покриттів); сканувальна електронна мікроскопія, рентгенодифракційний метод (для характеристики морфології, мікроструктури та складу покриттів); випробування на твердість за Віккерсом (для визначення мікротвердості 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.

В роботі відсутні помилки принципового характеру, проте до її змісту і оформлення є певні зауваження.

### **Зауваження до змісту і оформлення дисертації**

1. Результати деяких розрахунків та вимірювань наведені з високою точністю. Це стосується розрахованих середніх радіусів вакансій в розглянутих іонних рідинах (с.58), результатів визначення мікротвердості отриманих хромових покріттів (с.98, табл.4.4) та величин їх корозійних потенціалів (с.104, табл.5.1). В зв'язку з цим виникає запитання, якими були похиби визначення вказаних величин?

2. В розділі 2 (с.48) вказано, що при вивченні кінетики електродних процесів у DES, застосовано Ag дріт в якості псевдоелектрода порівняння. У розділі 4 на с.78 його названо квазі-електродом порівняння. Варто пояснити, чому саме було обрано такий електрод порівняння.

3. На с.93-94 йдеться про вплив густини струму та температури на зовнішній вигляд хромових хромових покріттів. Можливо, для таких досліджень було б доцільним використати комірку Хулла.

4. У висновку 2 до розділу 4 (с.99) сказано: «Виявлено, що для осадження світлих, рівномірних і добре зчеплених з основою покріттів доцільно використовувати електроліти із вмістом холін хлориду, що перевищує його евтектичний вміст у суміші з хром(ІІІ) хлоридом». Не зрозуміло, які саме експериментальні результати підтверджують рівномірність і якість зчеплення з основою отриманих покріттів?

5. В роботі не наведено даних про об'єми електролітів, що використовувались для отримання хромових покріттів. В зв'язку з цим виникає питання, в яких межах змінювалась об'ємна густина струму.

6. В розділі 5 при проведенні корозійно-електрохімічних досліджень хромових покріттів оцінювались їх вольтамперограми, отримані в середовищі 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис.5.1, с.102). Не зрозуміло, чому застосовано швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с. Звичайно такі дослідження проводять в умовах, максимально наблизених до стаціонарних, коли V = 0,1 – 1,0 мВ/с.

7. Оскільки як практичний результат роботи пропонується нова технологія хромування, то виникають певні запитання технологічного характеру: наскільки стабільними в роботі є електроліти на основі DES, чи потребують вони періодичного корегування певними компонентами і очистки від продуктів їх розкладу, чи відбувається наводнення хромових покріттів?

8. Зустрічаються оргіхи в оформленні матеріалу дисертації та її автореферату. Так, є певна кількість друкарських помилок, невірним шрифтом набрані деякі лапки, використано невдалі вирази «лімітувальна стадія (с.40), «щавлева кислота» (с.42), «хлораква комплекси хрому (ІІІ)» (с.64). Важко розрізнити циклічні вольтамперограми на рис.4.1 (с.79), він же рис.5 автореферату (с.8).

Висловлені зауваження та побажання не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому. Робота є цілісною та логічною, має досить

високу наукову та практичну цінність, оскільки отримані нові обґрунтовані наукові результати, які дозволили встановити вплив різних чинників на комплекс фізико-хімічних параметрів досліджених іонних рідин, що складаються з хром(ІІІ) хлориду, холін хлориду і води, та визначити основні закономірності електрохімічного отримання з таких систем високоякісних хром-карбонових покриттів.

Основні результати дисертації Бобрової Л.С. достатньо повно відбиті в опублікованих за її участю 20 наукових роботах в провідних фахових виданнях, серед яких 3 розділи у колективних монографіях, 10 статей (8 з яких включено до бази Scopus), 7 тез та матеріалів доповідей конференцій. Зміст автoreферату є ідентичним основним положенням дисертаційної роботи.

На підставі оцінки змісту дисертації, аналізу опублікованих робіт здобувача вважаю, що дисертаційна робота Бобрової Л. С. «Електроосадження хрому з іонних рідин, що містять хром(ІІІ) хлорид і холін хлорид» 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 Боброва Ліна Сергіївна 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

В.А.Полонський

Підпис доцента кафедри фізичної та  
неорганічної хімії ДНУ Полонського В.А.  
засвідчує:

Вчений секретар ДНУ



Т.В. Ходанен

*Відмінною засуджується вчені  
ради 22.05.2019 р. Вчений експерт ради*