ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

ШАЙДЕРОВА ДЕНИСА АРТУРОВИЧА

«Електроосадження нікелю та композитів з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників»,

що подана на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Актуальність теми дисертації і її зв'язок з науковими програмами

Підвищений інтерес науковців і технологів до іонних рідин і низькотемпературних евтектичних розчинників, спостережуваний останнім часом, зумовлений притаманному їм комплексу властивостей, завдяки якому вони вигідно відрізняються від звичайних водних електролітів. Іонні рідини не леткі, мають високу іонну провідність, витримують високу електричну напругу і хімічно стабільні за високих температур. Окрім цього, компоненти іонних рідин практично не беруть участі в електрохімічних реакціях, що робить їх перспективними для застосування в електрохімічних технологіях як базових безводних розчинників для приготування електролітів. Використання низькотемпературних евтектичних розчинників в електрохімічних технологіях нанесення, зокрема композитних покриттів, є раціональним рішенням щодо нівелювання двох основних чинників, що ускладнюють процес осадження з водних розчинів: 1) низька седиментаційна стабільність електролітів; 2) паралельна реакція виділення водню, перебіг якої суттєво знижує ефективність процесу. З огляду на це, дисертаційна робота Шайдерова Дениса Артуровича, яка спрямована на вивчення фізико-хімічних властивостей систем на основі низькотемпературних евтектичних розчинників і встановлення основних закономірностей електрохімічного синтезу нікелевих гальванопокриттів та композитів на основі нікелю з таких електролітів, безсумнівно, є актуальною і своєчасною.

Дисертаційні дослідження Шайдерова Д.А. 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 високо інтенсивних електрохімічних технологій продуктів з заданими властивостями.

Актуальність дисертаційної роботи і вагомість отриманих результатів підтверджується тим, що вона виконувалась відповідно до планів науково-дослідних робіт в межах держбюджетних тем МОН України: «Електрохімічний синтез багатокомпонентних наноструктурованих покриттів: новітні методи та електроліти, електродна кінетика, властивості, перспективи використання», (№ 0115U003161, 2015–2017 рр.); «Високоефективна анодна обробка біорезистентних сплавів медичного призначення з використанням екологічних іонних рідин нового покоління», (№ 0119U002001, 2019–2021 рр.); «Фундаментальні засади електрохімічного синтезу електрокаталізаторів з використанням новітнього типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників» (2021-2023 рр.).

Загальна характеристика роботи, її структура та зміст

Дисертація складається з анотації двома мовами, вступу, п'яти розділів з висновками, загальних висновків, списку використаних джерел і додатків. Робота викладена на 154 сторінках; містить 48 рисунків і 17 таблиць по тексту; список використаних літературних джерел із 205 найменувань (з них ~80 % за останні 20 років); 2 додатки (на 4 сторінках). Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації.

Основний зміст дисертації викладено послідовно – від критичного аналізу науково-технічної інформації за темою роботи, визначення напряму досліджень, формулювання мети і постановки задач, проведення комплексу експериментальних досліджень і аналізу результатів по вивченню фізико-хімічних властивостей електролітів та їх залежності від складу та температури, визначенню впливу складу електролітів і умов електролізу на склад, структуру і властивості покриттів, до формулювання висновків.

У ***вступі*** чітко обґрунтовано вибір теми дисертації, її актуальність, сформульовано мету і основні завдання, висвітлено наукову новизну та практичне значення результатів, одержаних в дисертаційній роботі; зазначені об'єкт і предмет дослідження; перелічені методи досліджень, що використовувались при виконанні роботи; детально описано особистий внесок здобувача; наведено перелік конференцій, на яких обговорювались результати наукових досліджень дисертанта; показано зв'язок проведених досліджень з держбюджетними науково-дослідними роботами, які виконувались в НДІ Гальванохімії та на кафедрі фізичної хімії ДВНЗ «УДХТУ».

Перший розділ присвячено системному аналізу науково-технічної інформації щодо застосування іонних рідин і низькотемпературних евтектичних розчинників в галузі електрохімії та електроосадження нікелевих і композиційних покриттів з електролітів на їх основі. Дисертантом наведено характеристику різних видів іонних рідин, обґрунтовано переваги електролітів на основі низькотемпературних евтектичних систем перед традиційними водними електролітами та висвітлено здобутки вітчизняних і закордонних науковців щодо електроосадження нікелю та композитів з таких електролітів. Показана необхідність додаткового вивчення фізико-хімічних властивостей електролітів різного складу на основі DES, впливу складу електроліту і режимів електролізу на склад, структуру, властивості покриттів та ефективність процесу осадження. На основі аналізу публікацій більше ніж за останні п'ятдесят років окреслено коло актуальних питань і визначено напрям дослідження.

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

У ***третьому розділі*** проведено аналіз впливу концентрацій нікель(II) хлориду, титан(IV) оксиду, води та температури на фізико-хімічні властивості електроліту на основі низькотемпературної евтектичної системи холін хлорид – етиленгліколь: густина, в'язкість, електропровідність, поверхневий натяг, pH. Визначено енергії активації електропровідності і в'язкої течії та встановлено лінійну кореляцію між ними. Показано сумарний ефект впливу іонів нікелю(II) і води на властивості електроліту при введенні шести водного нікель(II) хлориду в ethaline, зумовлений посиленням взаємодії молекул та іонів через утворення комплексів за участі іонів Ni(II) і додаткових водневих зв'язків в іонній рідині. Аналіз великої кількості власних експериментальних даних, із застосуванням положень теорії вакансій, дозволив дисертанту розрахувати середні розміри «дірок» за різних температури і вмісту води та довести, що при збільшенні вмісту додаткової води і молярному співвідношенні компонентів ChCl : EG : $NiCl_2$: H_2O = 1 : 2 : 1 : 18 в електроліті зберігається механізм «вакансій» перенесення заряду, притаманний іонним рідинам. Визначено радіуси переважної фракції дисперсної фази титан(IV) оксиду в електроліті осадження композитів Ni/TiO_2, що дозволило оцінити седиментаційну стабільність системи.

У четвертому розділі наведено і проаналізовано результати досліджень кінетичних закономірностей осадження нікелю та композитів на його основі методом циклічної вольтамперометрії. Показано необоротний характер електрохімічного процесу осадження/розчинення нікелю; встановлено, що вміст додаткової води викликає зменшення швидкості перенесення заряду. Спостережуваний ефект відхилення результатів досліджень ЦВА від класичних рівнянь для необоротних електродних процесів автор пов'язує з міграційним внеском без надлишку фонового електроліту. Встановлено, що дифузійні процеси в іонних рідинах не підкорюється рівнянню Стокса-Ейнштейна та зроблено висновок про те, що характер міграції складових іонних рідин не може бути описаний «класичною» моделлю дифузії.

П'ятий розділ присвячений аналізу результатів експериментальних досліджень впливу складу електролітів, густини струму поляризації та параметрів середовища (температура, гідродинамічні умови) на склад, морфологію і структуру покриттів, ефективність процесу електроосадження та властивості покриттів. Експериментально доведено, що з електроліту на основі ethaline за кімнатної температури і густині струму 0,5–1 А/дм2 осаджуються компактні і блискучі нікелеві покриття з виходом за струмом, що наближується до 98–100 %. Показано, що вміст титан(IV) оксиду в композитах має екстремальну залежність від густини струму та швидкості перемішування, максимальна інкорпорація частинок дисперсної фази в металеву матрицю спостерігається при $i = 1$ А/дм^2 і швидкості перемішування 500 об/хв. Співставлення даних результатів, а також результатів СЕМ-аналізу морфології поверхні, рентгеноструктурного аналізу і тестування властивостей дозволили дисертанту встановити зв'язок між складом електроліту, умовами електролізу, складом і структурою та мікротвердістю, корозійною тривкістю та фотокаталітичною активністю нанесених покриттів. Показано, що введення наночастинок титан(IV) оксиду в металеву матрицю нікелю забезпечують зростання показників мікротвердості на 25-50 %, на ~30 % збільшують корозійний опір покриттів і надає поверхні осаду фотокаталітичну активність по відношенню до фотохімічної реакції руйнування органічних барвників.

В ***додатках*** наведено акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес і список публікацій дисертанта.

Наукова новизна дослідження та одержаних результатів

Наукову новизну становить отриманий вперше комплекс систематичних експериментальних даних щодо впливу різних чинників на фізико-хімічні властивості електролітів і процес електроосадження нікелю та нанокомпозитів Ni/TiO_2 з іонної рідини, що містить нікель(II) хлорид, холін хлориду та етиленгліколь.

До основних елементів наукової новизни варто віднести наступні:

– встановлено вплив концентрації нікель(II) хлориду і добавок води на фізико-хімічні властивості електролітів і експериментально доведено, що в системах дослідженого складу при зміненні концентрації компонентів зберігається механізм «вакансій» перенесення заряду, притаманний іонним рідинам;

– показана можливість отримання високоякісних компактних гальванічних осадів нікелю з електролітів на основі низькотемпературного евтектичного розчинника;

– доведено необоротний характер електрохімічного процесу електроосадження / електророзчинення Ni і встановлено, що введення води до електроліту призводить до зниження швидкості перенесення заряду;

– показана можливість осадження товстошарових, блискучих та добре зчеплених з основою металевих осадів з виходом за струмом ~90-100% із електролітів на основі низькотемпературного евтектичного розчинника;

– показана можливість отримання нанокомпозитних покриттів Ni/TiO_2 з низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline з вмістом дисперсної фази до 2,35 мас. %.

Значення одержаних результатів для науки та практики

Практична значущість роботи полягає в отриманні нових наукових знань про фізико-хімічні властивості електролітів на основі низькотемпературних евтектичних систем, взаємозв'язок складу електролітів і умов проведення електролізу зі складом, структурою та властивостями одержаних покриттів, які можуть бути використані при підготовці фахівців хімічної галузі, зокрема технічної електрохімії, та становитимуть наукову основу при проведенні прикладних досліджень і розробки нових високоефективних електрохімічних технологій покриттів цільового призначення, в т.ч. корозійностійких і каталітично активних матеріалів.

Наукові результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі фізичної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет».

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

Наукові положення і висновки, сформульовані в дисертації, є добре обґрунтованими і базуються на результатах комплексу теоретичних і експериментальних досліджень.

Достовірність наукових положень і результатів дисертації забезпечується взаємно узгодженими результатами великої серії експериментів, виконаних із застосуванням сучасних фізичних, фізико-хімічних методів досліджень, зокрема циклічної вольтамперометрії, спектроскопії електродного імпедансу, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії; сканувальної електронної мікроскопії, рентгенодифракційного аналізу, точністю вимірювань, статистичною обробкою даних і підтверджується апробацією досліджень на міжнародних і всеукраїнських конференціях та узгодженістю отриманих результатів з теоретичними і практичними результатами вітчизняних і зарубіжних авторів. Загальні висновки ґрунтуються на отриманих особисто здобувачем результатах, віддзеркалюють наукову новизну і практичну значущість роботи і містять нові наукові положення.

Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Основний зміст дисертації викладено у 13 наукових працях, зокрема: 2 розділи в монографіях і 6 статей у провідних фахових виданнях України та закордонних фахових виданнях відповідно до вимог МОН, серед яких 6 – у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus; 5 – у матеріалах конференцій.

Оприлюднення основної частини матеріалу дисертації у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, в т.ч. таких високо рейтингових, як Electrochimica Acta, Journal of Molecular Liquids і Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, а також h-індекс = 4 свідчать про міжнародний рівень роботи та визнання праць Шайдерова Д.А. у науковому світі.

Аналіз опублікованих праць дає підстави вважати, що вони повною мірою 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. По тексту дисертації автор використовує різні розмірності: для температури – К і °С, для густини струму – А/см^2, А/дм^2, мА/см^2, для радіусу частинок – м (метри) і Å. Більш коректним було б використання однієї шкали розмірності, принаймні, в межах одного розділу.

2. При опису методики проведення досліджень кінетики та осадження покриттів нікелю і композитів було б доречним додати обґрунтування вибору електродів.

3. З чим пов'язаний ефект зниження в'язкості суспензії при додаванні мінімальної кількості TiO_2 (~ до 1 г/дм3) до DES за кімнатної температури?

4. У розділі 3.2 дисертант стверджує, спираючись на власні результати фотоколориметрічного аналізу і дані, отримані Ебботом, що «…в ethaline-середовищі Ni(II) існує переважно у вигляді комплексу $[Ni(Eg)_3]^{2+}$…» (стор. 63). Проте у розділі 4, при інтерпретації результатів вольтамперометричних досліджень, наведена лише одна реакція, що відноситься безпосередньо до електрохімічного акту: $Ni(II) + 2e^- \rightarrow Ni$ (стор. 82). Виникає питання: які частинки беруть участь в електрохімічній реакції?

5. При аналізі результатів циклічної вольтамперометрії дисертант сконцентрував увагу на початкових ділянках хвилі відновлення іонів нікелю(II) в інтервалі -0,5…-0,6 В, де струм, як слушно відмічено в тексті дисертації, визначається швидкістю перенесення заряду. Окрім аналізу цієї частини залежностей, варто було б більше уваги приділити співвідношенню значень струму анодного і катодного піків, що дозволило б визначити наявність або відсутність попередньої/наступної хімічної реакції та адсорбційних ускладнень.

6. На стор. 97 вказано, що «…при цьому осаджуються компактні гальванопокриття з доброю адгезією до основи.». Яким чином оцінювали адгезію?

7. Згідно з даними, представленими на рис. 5.1 *б* (стор. 96), при концентрації шести водного нікель(II) хлориду 1 моль/дм^3 в електроліті і температурі 30 °С вихід за струмом процесу осадження нікелю не перевищує 90 % при густині струму 0,5 А/дм^2 і 80 % при $i_к = 1$ А/дм^2. Крім того, враховуючи тенденцію даної залежності, можна зробити припущення про подальше зниження виходу за струмом при збільшенні струму поляризації до 4 А/дм^2. В зв'язку з цим, сумнівними виглядають значення виходу за струмом, наведені для цих умов в табл. 5.1 (стор. 97) і табл. 5.2 (стор. 98).

8. При підвищенні температури понад 40 °С вихід за струмом залишається на рівні 97–98 % незалежно від вмісту додаткової води у складі електроліту. Питання: чи розглядав автор реалізацію такої високої ефективності процесу як результат одночасного перебігу електрохімічного і хімічного відновлення іонів Ni^{2+} за підвищених температур?

9. Підпис до рис. 5.14 не відповідає інформації, представленої на ньому.

10. Корозійну тривкість Ni-покриттів досліджували в 0,5М-му розчині сульфатної кислоти, а Ni/TiO_2 – у 3 %-му розчині натрій хлориду. Чим обумовлений такий вибір модельних агресивних середовищ?

11. Загальні зауваження:

– відсутній список умовних позначень, символів та скорочень;

– вживається термін «корозійна стійкість», тоді як вживаним є «корозійна тривкість», відповідно до ДСТУ 3830-98 «Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять»;

– в тексті дисертації зустрічаються речення, з яких не зовсім зрозуміло, що мав на увазі дисертант, зокрема: «Покриття зі сплаву Ni-Sn були успішно отримані з IL на основі холін хлориду - етиленгліколю, що характеризуються хорошим зчепленням до основи та однорідністю з дуже яскравим.» (стор. 33), «Встановлено, що залежності температури від електропровідності мають тенденцію до зростання зі збільшенням температури» (стор. 68,69);

– При формулюванні окремих висновків до розділів 3 і 5 використовуються вислови, що мають декларативний характер «…деякі фізико-хімічні властивості…», «…зайвих водневих зв'язків…» (стор. 77), «…тільки в певному інтервалі концентрацій…», «В граничному випадку, при відносно високій концентрації води…» (стор. 124), оскільки науковий стиль подання інформації передбачає застосування більш конкретизованих словосполучень, підкріплених кількісними значеннями.

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

Загальні висновки

Дисертаційна робота Шайдерова Д.А. «Електроосадження нікелю та композитів з електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників» є завершеним науковим дослідженням. Одержані нові науково обґрунтовані результати, які в сукупності забезпечують розв'язання важливої наукової задачі зі встановлення фізико-хімічних властивостей систем на основі низькотемпературних евтектичних розчинників і основних закономірностей електроосадження з цих електролітів покриттів і композитів на основі нікелю.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Шайдерова Д.А. відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, та всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор **Шайдеров Денис Артурович** заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент:
доцент кафедри фізичної хімії
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»,
старший дослідник,
доктор технічних наук (05.17.03) І.Ю. Єрмоленко

Підпис І.Ю. Єрмоленко засвідчую:

Вчений секретар НТУ «ХПІ»
доктор технічних наук, професор О.Ю. Заковоротний

Відгук надійшов до спеціалізованої вченої ради 02.04.2021
Вчений секретар ради