

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Штефан Вікторії Володимирівни**

“ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ТЕХНОЛОГІЇ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ  
МОЛІБДЕН- ТА ВОЛЬФРАМВМІСНИХ ПОКРИТТІВ”,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за  
спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія

### **Актуальність роботи.**

Молібден і вольфрам та їх оксосполуки є одними з ефективних компонентів, які надають електрохімічним бінарним і тернарним покриттям багатофункціональних властивостей. У металевих покриттях вони підвищують їх твердість, зносостійкість, корозійну тривкість, каталітичні властивості, у конверсійних – термостійкість, пластичність, електроізоляційні характеристики, хімічну стійкість. Відоме велике розмаїття електролітів і відповідно складів покриттів. Проте їх практичне застосування обмежене, оскільки сучасна гальваніка базується на керованості електрохімічного процесу нанесення покриттів конкретного складу, структури, морфології. Останнє стримується відсутністю теоретичної бази, що охоплює процеси формування електролітичних молібден- і вольфрамвмісних металевих покриттів. Тому дослідження, спрямовані на розроблення теоретичних основ і технологічних засад електрохімічного нанесення поліфункціональних покриттів на основі сполук молібдену та вольфраму з керованими властивостями є актуальною науково-практичною проблемою, що покладено в основу дисертаційної роботи Штефан В.В.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується її скерованістю на науково-дослідні роботи, виконані здобувачем на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський

політехнічний інститут” в рамках завдань таких держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: “Дослідження закономірностей електрохімічного синтезу функціональних покриттів з прогнозованими властивостями”, (ДР № 0107U000596); “Розробка теоретичних підстав електросинтезу наноструктурованих покриттів нового покоління для екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих технологій” (ДР №0110U001244), “Електрокаталітичні наноструктуровані матеріали перетворення енергій в хімічних реакторах, акумуляторах, сонячних батареях, в виробництві хімічних продуктів” (ДР №0113U000440), “Створення модифікованих матеріалів для ефективного електрохімічного перетворювання сонячної енергії у водневу і отримання тепла” (ДР №0115U000535), “Дослідження кінетики електродних процесів в технічній електрохімії” (НДР №0116U000871), міжнародного проекту INTAS № 04-80-7219 “Holistic Strategies For Chromate Replacement in Aluminium Surface Treatments and Protective Coatings”.

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

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертаційної роботи Штефан В.В. забезпечується творчим аналізом численних джерел наукової та науково-технічної літератури з електрохімічного осадження молібден- і вольфрамвмісних покриттів. Визначено науково-технічну проблему, наведено перелік проблемних питань, поставлено мету та завдання дисертаційної роботи й запропоновано шляхи їх вирішення.

Достовірність отриманих результатів і сформульованих дисертантом висновків підтверджується використанням сучасних фізичних, фізико-хімічних й електрохімічних методів досліджень, зокрема таких: лінійної вольтамперометрії; сканівної електронної мікроскопії; Х-променевої

дифракції, X-променевого мікроаналізу; методу потенціометрії та імпедансної спектроскопії. Такі та інші методи дали 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:

– розроблена наукова концепція перебігу електрохімічних процесів за участю молібден- та вольфрамвмісних сполук, що базується на урахуванні фізико-хімічних властивостей оксоаніонів залежно від рН та потенціалу, що розширило теоретичну базу керованих електрохімічних процесів осадження молібден- та вольфрамвмісних функціональних покриттів;

– запропонований механізм співосадження кобальту та молібдену з аміачно-трилонатного та аміачно-пірофосфатного електролітів, що склало основу для розробки нових електролітів нанесення покриття Co-Mo з керованим вмістом молібдену;

– доведення того, що використання електролітів пасивації на основі оксоаніонів молібдену та вольфраму призводить до зростання поляризаційного опору на одержаних конверсійних покриттях у 20...40 разів;

– встановлення залежності морфології поверхні покриття  $TiO_x \cdot PO_y \cdot WO_z$ , що формується за мікродугового оксидування ОТ4-0 у пірофосфатних розчинах, від співвідношення концентрації пірофосфату та вольфрамату. Виявлення доцільності використання таких покриттів як носіїв каталітичних сполук на основі церію, міді та цирконію;

– доведення того, що за мікродугового оксидування ОТ4-0 наявність в оксидному покритті сполук цирконію та молібдену призводить до зниження питомої провідності покриття, а також забезпечує їх цілісність за температури до 700 °С.

## **Практичне значення дисертаційної роботи.**

Практичну цінність одержаних результатів досліджень становить таке:

– створення теоретичних основ та технологічних засад нанесення поліфункціональних покриттів на основі сполук молібдену та вольфраму з керованими властивостями, що дало змогу розробити технологічні параметри гальванічних сплавів, конверсійних та оксидних композиційних покриттів;

– встановлення можливості застосування шару  $TiO_x \cdot MoO_y$  на титані як захисного покриття в кисеньвмісній атмосфері за температури до 700 °С, а шару  $FeO_x \cdot MoO_y$  на сталі – як електроізоляційного;

– доведення можливості практичного застосування сплаву Со-Мо як електрокаталізатора електрохімічного одержання водню та встановленні технологічних показників електрохімічного нанесення гальванічних та оксидних покриттів, що виявляють каталітичну активність за конверсії СО.

– розроблення способів осадження корозійнотривких покриттів на титанових, алюмінієвих та срібних сплавах;

– позитивні результати лабораторно-промислових випробувань термостабільних оксидних композицій у ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут” (м. Харків) та дослідно-промислових випробувань покриттів сплавами Со-Мо, а також цирконій- та церійвмісних оксидних композицій із підвищеною мікротвердістю у ПАО “УКРНАФТОХІМПРОЕКТ” (м. Харків), шарів оксидного покриття на сталі 08X18H10 в лабораторії Huawei Technologies Co., Ltd. (м. Київ);

– впровадження технології оксидування сталі в ДП “Завод імені В.О. Малишева”;

– використання матеріалів на основі вольфрам- та церійвмісних оксидних композицій для розробки каталізаторів очищення продуктів згорання дизельного палива виробництва ТОВ “Укрспецко” (м. Харків);

– використання результатів дисертаційної роботи у підручниках і посібниках, які використовують у навчальному процесі на кафедрі технічної електрохімії НТУ “ХПІ” для навчання студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія”.

Підтвердженням практичної значимості дисертаційної роботи є 3 патенти України на винахід та 7 патентів України на корисну модель.

### **Оформлення дисертаційної роботи.**

У *першому розділі* викладено аналіз існуючих джерел наукової та технічної літератури з таких напрямів: стан аніонів молібдену(VI) та вольфраму (VI) у водних розчинах залежно від рН; можливостей перебігу електрохімічних реакцій за участю сполук молібдену (IV) та вольфраму (IV); бінарні металеві системи в електрокаталізі та виборі металів для створення електрокаталітичного сплаву; механізми катодних реакцій сплавоутворення за участю сполук молібдену; сучасні методи електрохімічного оксидування сплавів титану та заліза, включно з мікродуговим оксидуванням сплавів титану. У *другому розділі* наведено характеристику реактивів і матеріалів, детально описано методіку нанесення функціональних покриттів. Описано алгоритм аналізу вольтамперограм, метод поляризаційного опору, метод електродного імпедансу, визначення мікротвердості покриттів, дослідження каталітичної активності одержаних покриттів та інші методи, які використовували в інтерпретації та аналізі одержаних експериментальних даних. *Третій розділ* включає розгляд термодинамічного аналізу перебігу реакцій за участю молібдену(VI), вольфраму(VI) у водних розчинах. Наведено розрахунки та одержані рівняння переходу молібдатів та вольфраматів в інші оксоаніони залежно від концентрації іонів та рівняння рівноважного потенціалу для системи оксоаніон – метал. Наведено термодинамічний аналіз системи осадження сплаву Co-Mo, на основі чого зроблено припущення, що в кислих розчинах катодне відновлення

оксоаніонів молібдену відбувається не тільки за рахунок електрохімічної стадії, а й за рахунок реакцій, де відновником виступає полівалентний метал, який спів осаджується, та водень. Здійснено також обґрунтування компонентів електроліту для одержання конверсійних покриттів на алюмінії та сріблі. На основі створеної математичної моделі для розрахунку кількості церій- та сульфатвмісних іонів з різними ступенями дисоціації в електроліті, обґрунтовано співвідношення компонентів електролітів для МДО титану для одержання каталітично активних церійвмісних покриттів. У *четвертому розділі* обґрунтовано склад аміачно-пірофосфатного електроліту та режиму електроосадження сплаву Со-Мо, який виявив високі каталітичні властивості та корозійну тривкість. Встановлені закономірності сумісного електрохімічного відновлення катіонів кобальту та молібдат-іонів, яке перебігає стадійно з дисоціацією полілігандного трилонатно-амонійного комплексу. Показано, що відновлення молібдат-іонів до проміжних ступенів окиснення перебігає в кислих розчинах. Одержано експериментальні дані з кінетики електролітичного осаження сплаву Со-Мо з можливістю варіювання вмісту молібдену в покритті. Встановлено, що вміст молібдену в сплаві зменшується з ростом густини струму та зі збільшенням значення рН. Виявлено, що найбільшу електрокаталітичну активність в реакції катодного виділення водню має сплав Со<sub>75</sub>-Мо<sub>25</sub>. *П'ятий розділ* включає матеріал із дослідження можливості застосування оксоаніонів молібдену (VI) та вольфраму (VI) для наповнення АОП сплаву алюмінію та конверсійної пасивної плівки на срібній поверхні. У *шостому розділі* наведено результати дослідження мікродугового оксидування титанового сплаву та сталі в електролітах, що містять сполуки молібдену та вольфраму. На основі отриманих даних запропоновані технологічні основи нанесення корозійнотривких, електроізоляційних і каталітично активних оксидних покриттів на поверхні сплавів ОТ4-0 і сталі 08Х18Н10.

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 67 наукових публікаціях, в які входять 27 статей у наукових фахових виданнях, з яких 8 у журналах наукометричної бази Scopus, 3 патентів України на винахід і 7 патентів на корисну модель, 30 тез і матеріалів наукових і науково-практичних конференцій. h-index здобувача дорівнює 4, що свідчить про міжнародний рівень опублікованих статей, які складають основу дисертації.

Дисертація Штефан В.В. є завершеною роботою, яка присвячена актуальній проблемі зі встановлення загальних закономірностей електрохімічного осадження поліфункціональних покриттів, що містять молібден, вольфрам та їх сполук, а також розробці технологічних засад їх нанесення.

Автореферат дисертації повністю відображає основні положення дисертації.

### **Зауваження до дисертації.**

#### До розділу 1.

1. Аналізуючи літературу з каталітичних властивостей та електроосадження бінарних металевих систем (1.2), мало уваги приділено наноструктурній поверхні. Адже, в останнє десятиліття саме наноструктурним каталізаторам приділяють найбільшу увагу.

2. Неоправданим є детальний аналіз розчинів пасивування (табл. 1.5) на основі сполук хрому(VI), які заборонені для промислового використання.

## До розділу 2.

1. Для попередньої обробки дослідних зразків використано окремі методики, 60-70 рр. минулого століття (табл. 2.1). Так, для знежирення [182, 324, 92] –операція хімічного знежирення у гарячих лужних розчинах, що містять  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , синтанол ДС-10, які сучасній гальванотехніці неприйнятні. Використовують економні розчини мийних засобів, які дають змогу знежирювати та промивати деталі за кімнатної температури, не спричиняючи корозії чи розтравлювання поверхні алюмінію та його сплавів.

2. Не зазначено як контролювали вміст компонентів у багатокомпонентних електролітах електроосадження сплаву Co-Mo (табл. 2.2, 2.4) та не вказано ресурс їх експлуатації.

3. У табл. 2.3 (№ 4) незрозуміла формула.

4. Не зрозуміле функціональне призначення пасивованих срібних покриттів (2.2.3). Адже, зазвичай срібло використовують в електричних контактах, де необхідна висока поверхнева провідність.

5. Не наведено схеми електролізера для мікроплазмового оксидування та методики експерименту, зважаючи на складність такого процесу порівняно з іншими, описаними в розділі 2.

## До розділу 3.

1. Не обґрунтовані дані на рис. 3.3 впливу рН та концентрації амоній-іону на розподіл катіонів  $\text{NH}_4^+$  та молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Адже, катіони  $\text{Co}^{2+}$  утворюють комплекси з молекулами  $\text{NH}_3$ , які в лужних розчинах перебувають у формі гідратів  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і саме їх вміст має значення.

2. Перед рис.3.3 лише один рисунок з помилковою нумерацією рис.1. Підпис до останнього не містить посилання на літературу. Тому не зрозуміло звідки дані – отримані дисертантом, чи з наукових джерел.



#### До розділу 4.

1. У розділі 4.2 ґрунтовно досліджено вплив густини струму на вміст молібдену у сплаві та ВС (рис. 4.8), густини струму та рН розчину на такі величини (рис. 4.9). Однак відсутні дані з впливу умов електроосадження на розміри зерен покриття, зокрема можливості формування наноструктур. Адже останні часто є головною цінністю функціональних властивостей бінарних металевих покриттів (підвищені каталітичні властивості, антикорозійна тривкість).

2. Наведене у табл. 4.10 та 4.11 хімічне знежирення у гарячих лужних розчинах, про що була мова у зауваженні 1 до розд. 2.

3. У картах технологічного процесу нанесення гальванічного покриття Со-Мо не вказані аноди, які можна використовувати за промислових умов. Не зазначено також ресурсу використання електроліту та методів їх аналізу та корегування.

#### До розділу 5.

1. У тіосульфатних комплексах Аргентуму максимальне значення КЧ = 2. Тому у формулі комплексу, що на с. 163,  $n$  приймає лише два значення, а значення заряду є некоректним.

2. Щодо карт технологічного процесу (табл. 5.11, табл. 5.12) зауваження такі ж, що до розд. 2 і розд. 4.

#### До розділу 6.

1. Що є катодом за МДО та яка його геометрія?
2. На чому базується вибір процесу МДО за  $I = \text{const}$ , а не  $U = \text{const}$ ?
3. У розділі не наведені дані із впливу умов МДО на тривалість процесу та на товщину конверсійного покриття.

### До списку використаних джерел.

1. Із 373 джерел літератури 75 (без врахування самоцитування) є англomовними (20 %). Зважаючи на актуальність теми дисертації й те, що новітні досягнення науки публікуються в англomовних виданнях, варто було б навести більше статей у рейтингових зарубіжних журналах.

2. Неоднотипно записані назви журналів. Частина з них у скороченому варіанті (J. Am. Chem. Soc. [1], Inorg. Chem. [6], Mater. Lett. [50], частина – у повному (Applied Surface Science [3], Electrochimica Acta [9], Journal of Chemical Engineering and Materials Science [47]).

3. Не завжди оправдано використання джерел літератури, яким 40 і більше років: [14], [31], [40], [42], [92], [93], [99], [112], [334] та інші.

### Загальні зауваження.

1. Часто вживається фраза “нанесення поліфункціональних покриттів на основі сполук молібдену та вольфраму” (сс. 13, ), тоді як наявні покриття, що містять також металевий молібден.

2. Не зовсім коректним є вислів “одержання гальванічних покриттів”. Адже, покриття – це не продукт. Фактично покриття наносять, осаджують.

3. У дисертації не завжди дотримується номенклатура: азотна кислота (табл. 5.12), калій пірофосфорнокислий (табл. 5.12), амоній вуглекислий (табл. 5.12), натрій гіпосульфід (табл. 5.12), замість нітратна кислота, калію пірофосфат, амонію карбонат, натрію тіосульфат відповідно.

### Висновки.

Дисертаційна робота Штефан В.В. “Електрохімічні процеси в технології функціональних молібден- та вольфрамвмісних покриттів” 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 бінарних Со-Мо покриттів і конверсійних покриттів на поверхні срібла, алюмінію, титану, що включають оксосополуки молібдену та вольфраму.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Штефан В. В. 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 – Штефан Вікторія Володимирівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна 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