

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Гиль Виолетты Валерьевны «Влияние природы электролита на элетроконвективный перенос ионов в системах, содержащих ионообменные мембраны с гетерогенной и гомогенизированной поверхностями», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки)

Актуальность темы работы.

Диссертационная работа Гиль Виолетты Валерьевны представляет собой исследование, связанное с решением фундаментальной задачи по изучению особенностей электроконвективного транспорта многозарядных ионов в мембранных системах.

В настоящее время интенсификация электродиализа разбавленных растворов ориентируется на работу при сверхпредельных токовых режимах. Возникающие при этом сопряженные эффекты концентрационной поляризации, в частности, электроконвекция, влияют на эффективность процесса.

Еще 15 лет назад не было четкого доказательства существования явления электроконвекции. Однако в настоящее время существует система представлений об этом явлении и достаточно подробная классификация возможных механизмов развития электроконвекции на границе мембрана-раствор. В формировании научного мировоззрения в этой области особо значительна роль ученых школы электрохимиков Кубанского госуниверситета. Понимание природы и механизмов явления электроконвекции дает возможность осознанно управлять им с целью повышения полезного массопереноса при электродиализе.

Из современных экспериментальных и теоретических работ по изучению электроконвекции следует, что свойства поверхности ионообменной мембраны (электрическая неоднородность, криволинейность и гидрофобность) оказывают влияние на развитие микроконвективных течений. Увеличение степени гомогенности мембраны, т.е. увеличение доли занятой ионообменником поверхности, делает электрохимические характеристики гетерогенной мембраны сходными со свойствами гомогенной мембраны. Однако эти выводы в основном основаны на экспериментальных исследованиях в растворах однозарядных ионов (почти исключительно для раствора хлорида натрия). Вопросы о роли природы электролита в развитии электроконвекции в системах с разной гомогенизацией поверхности мембран изучены не достаточно. Следует отметить, что свойства поверхности мембраны являются определяющим, но

трудно поддающимся теоретическому описанию фактором массопереноса ионов в мембранных системах.

В связи с этим тема диссертационной работы Гиль В.В. является актуальной для развития фундаментальных представлений в области электрохимии мембранных процессов.

Конкретная цель работы состояла в выяснении закономерностей влияния природы электролита на развитие концентрационной поляризации и сопряженный электроконвективный перенос ионов вблизи катионообменных мембран с гетерогенной и гомогенизированной поверхностями.

Актуальность темы исследования подтверждена поддержкой, оказанной работе грантами РФФИ (проект № 17-08-01442), РНФ (проект № 14-19-00401) и Минобрнауки России в рамках ФЦП (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0053).

Структура диссертации.

Диссертационная работа В.В. Гиль по содержанию, объему и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа включает введение, пять глав, выводы и список цитируемой литературы. Работа изложена на 100 страницах машинописного текста и содержит 26 рисунков, 5 таблиц, список литературы из 141 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

Во введении сформулированы обязательные положения по актуальности исследования, научной новизне и практической значимости работы, четко определяет цель и задачи работы.

В первой главе содержится обзор работ по теме диссертации; дается объективная авторская оценка и обобщение известных современных представлений о явлении и механизмах развития электроконвекции на межфазной границе мембрана/раствор. Проведен анализ публикаций, посвященных особенностям транспорта многозарядных ионов через мембраны и электродиализу многокомпонентных растворов.

Обзор отражает современные достижения в исследуемой области и принципиально отличается от большинства кандидатских диссертаций глубоким анализом не только отечественных, но и зарубежных публикаций. На основе изучения литературы автором аргументировано проведено обоснование выбора объектов, целей, задач и методов исследования.

Во второй главе представлены объекты исследования и экспериментальные методики.

В работе использованы две мембраны, имеющие одинаковые свойства объема, но отличающиеся свойствами поверхности. Одной из мембран была гетерогенная серийно выпускаемая катионообменная МК-40, а другая мембрана была получена известным методом гомогенизации поверхности.

Модифицирование мембраны МК-40 заключалась в нанесении на её поверхность тонкой гомогенной плёнки с теми же фиксированными группами, что и у мембраны-подложки. В работе наносилась пленка, идентичная мембране МФ-4СК.

Подробно описаны как известные методы изучения электрохимических и транспортных характеристик мембранных систем, физико-химии поверхности, так и оригинальные, специально разработанные для достижения поставленных в работе задач методики. К ним относятся разработки по получению электрохимических и массообменных характеристик, методика визуализации электроконвективных вихрей массопереноса.

Анализ использованных автором методов исследования, а также их аппаратное обеспечение не оставляет сомнений в надежности полученного экспериментального материала.

В третьей и четвертой главах приводятся результаты измерений и их обсуждение. Прежде всего отмечу, что эксперимент весьма впечатляет как объемом, так и разнообразием.

В третьей главе приводятся результаты хронопотенциометрических измерений и их обсуждение.

Обнаружена особенность нестационарного переноса сильно гидратированных двухзарядных противоионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , заключающаяся в том, что при меньших переходного времени временах для токов, превышающих 0,8 от предельной диффузионной величины, на хронопотенциограммах гомогенизированной мембраны регистрируется локальный максимум скачка потенциала. В случае исходной гетерогенной мембраны МК-40 экстремум обнаружен при более высоких плотностях тока (превышающих $1,3 i_{lim}$) и только в растворе MgCl_2 . На основании значений скачков потенциала и времён, при которых регистрируются такие локальные максимумы, автор делает предположение, что они обусловлены равновесной электроконвекцией, развивающейся по механизму электроосмоса первого рода.

Показано, что при более высоких скачках потенциала при заданной степени поляризации i/i_{lim}^{theor} скачок потенциала для обеих исследованных мембран уменьшается с увеличением числа гидратации противоиона $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Это обусловлено влиянием электроконвекции по механизму Рубинштейна-Зальцмана, наиболее интенсивной в случае Mg^{2+} и минимальной в случае Na^+ . Период наблюдаемых при этом осцилляций потенциала, обусловленных неравновесной электроконвекцией, и их амплитуда изменяются симбатно полученному ряду скачка потенциала.

Четвертая глава посвящена выявлению связи между изменениями свойств поверхности после гомогенизации и интенсивностью электроконвекции. В ней представлены результаты вольтамперометрии с контролем рН раствора на входе и выходе канала обессоливания

электродиализной ячейки, а также визуализации электроконвективных вихрей.

На основании анализа параметров ВАХ исходной и модифицированной мембран установлено, что 1) электроконвекция более интенсивна в случае мембраны с гомогенизированной поверхностью по сравнению с исходной мембраной МК-40 для всех исследованных электролитов; 2) электроконвекция усиливается в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ для обеих исследованных мембран.

В настоящее время в научном сообществе сложилось мнение, что сокращение длины плато ВАХ и увеличение его наклона означает более ранний переход от электроконвекции по механизму электроосмотического скольжения (режим Духина и Мищук) к нестабильному режиму Рубинштейна и Зальцмана, соответствующему значительному увеличению скорости массопереноса. На основании анализа параметров ВАХ ранее J.-H. Choi и соавторы установили факт интенсификации электроконвекции по мере роста стоксовского радиуса противоиона. Позже найденная закономерность в растворах однозарядных ионов была подтверждена прямой визуализацией концентрационных профилей методом лазерной интерферометрии в работах сотрудников Воронежского государственного университета, в частности, в кандидатской диссертации Жильцовой А.В.

Проведенная в работе оценка геометрических параметров образующихся электроконвективных вихрей с использованием микрофлюидной электродиализной ячейки показала, что при одном и том же напряжении размер вихря больше в случае более гидратированных ионов. Причину наблюдаемого явления, автор связывает с тем, что они обладают большей способностью вовлекать в движение объем воды.

Таким образом, в главах 3 и 4 на основании оценки интенсивности электроконвекции путем анализа экспериментальных электрохимических характеристик мембран, а также геометрических параметров электроконвективных вихрей установлен один из основных научных результатов работы:

при сравнительно низких плотностях тока (скачках потенциала) доминирующим механизмом электроконвекции является электроосмотическое скольжение, а при значительном превышении предельной плотности тока существенную роль в увеличении массопереноса играет объемная электроконвекция. Скорость электроконвективного переноса ионов увеличивается с ростом числа гидратации противоиона и уменьшением отношения коэффициентов диффузии противоиона и коиона.

Полученные экспериментальные результаты подкреплены расчетами, выполненными с помощью двух математических моделей, представленных в главе 5.

В пятой главе представлена теоретическая часть работы. Приводится описание разработанной математической модели переноса в электромембранной системе для случая многозарядных ионов и алгоритма расчета толщин диффузионного пограничного слоя и составляющих его зон с использованием экспериментальных ВАХ, а также результаты численного моделирования ВАХ и их анализ.

Исследование структуры диффузионного пограничного слоя проводилось посредством получения приближенного аналитического решения уравнений Нернста-Планка и Пуассона.

Проведенные автором оценки толщин диффузионного пограничного слоя и составляющих его зон в растворах различных электролитов показали: 1) толщина расширенной области пространственного заряда может достигать значительных величин (1.6 мкм при трехкратном превышении величины предельного диффузионного слоя); 2) при фиксированном значении скачка потенциала общая толщина диффузионного слоя и толщина расширенной области пространственного заряда уменьшаются в ряду $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Для выяснения доминирующего механизма ЭК использовалось численное моделирование вольтамперных характеристик на основе системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Навье-Стокса). Согласно теоретическим исследованиям подтвержден доминирующий механизм электроконвекции в зависимости от плотности тока. Показано, что при плотностях тока, близких к предельному, доминирует электроконвекция, развивающаяся по электроосмотическому механизму. Согласно существующей теории электроконвекции по электроосмотическому механизму между интенсивностью электроосмотического скольжения в растворах хлорида магния и кальция не должно быть существенной разницы. Теоретически получена последовательность уменьшения интенсивности электроконвекции $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. Этот ряд в точности отвечает последовательности снижения остаточного пространственного заряда в электронейтральной зоне диффузионного слоя. Полученная закономерность объяснена автором влиянием объемной электроконвекции, возникающей при действии электрической силы на остаточный пространственный заряд в квазинейтральном растворе. Таким образом, интенсивность электроконвективного переноса и объемной электроконвекции растет в ряду $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, т.е. с увеличением числа гидратации противоиона и уменьшением отношения коэффициентов диффузии противоиона и коиона.

Вывод о возрастании роли объемной электроконвекции при достаточно высоких токах и скачках потенциала ($\Delta\varphi > 0.4$ В) сделан впервые.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации В.В. Гиль результатов, выводов и рекомендаций определяется системностью исследований, всесторонним анализом и воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современных методов исследования (хронопотенциометрия и вольтамперометрия, ионометрия, сканирующая электронная и оптическая микроскопия, стандартизированных методик определения физико-химических свойств мембран. Научные положения диссертации имеют экспериментальное подтверждение, что делает достоверными все выводы и заключения диссертанта.

Новизна полученных результатов.

Основной научный результат диссертационной работы заключается в развитии представлений о механизмах электроконвекции. По мнению оппонента, диссертация В.В. Гиль – первая работа в области мембранной электрохимии, установившая существенную роль объемной электроконвекции в интенсификации массопереноса в электромембранных системах.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

Впервые получены экспериментальные и теоретические доказательства существования в электромембранной системе объемной электроконвекции, возникающей в результате действия электрической силы на остаточный пространственный заряд в квазиэлектронейтральном растворе.

Впервые установлена зависимость механизма электроконвекции от плотности тока/напряжения. При низких плотностях тока основной вклад дает электроосмотический механизм электроконвекции, а объемная электроконвекция проявляется только при достаточно больших токах/напряжениях.

Выявлено влияние природы электролита не только на скорость электроконвективного переноса ионов, но и на механизм явления электроконвекции. К значимым параметрам электролита относятся число гидратации противоиона и отношение коэффициентов диффузии противоиона и коиона. Число гидратации влияет на интенсивность электроосмотического скольжения, а отношение коэффициентов диффузии определяет величину остаточного пространственного заряда, ответственного за развитие объемной электроконвекции.

Получена система уравнений для расчета толщин различных зон диффузионного слоя (электронейтральной зоны, расширенной области пространственного заряда, квазиравновесного двойного электрического

слоя), позволяющая провести анализ зависимости поведения системы от зарядов противоионов.

Новизна выполненного исследования очевидна не только из самой диссертационной работы, но и из ее апробации на престижных Международных и Всероссийских научных конференциях в области мембранной электрохимии, на многих из которых диссертант выступала лично и получила высокую оценку. Результаты исследования опубликованы в авторитетных периодических высокорейтинговых изданиях.

Практическая значимость работы.

Практическая значимость рецензируемой диссертационной работы состоит в том, что полученные знания могут быть использованы для создания новых ионообменных мембран с заданными свойствами и принципиально новых электрохимических устройств.

Нанесение на поверхность гетерогенной мембраны МК-40 пленки, аналогичной мембране МФ-4СК, приводит к снижению скачка потенциала при заданной плотности тока и частичному подавлению генерации H^+ и OH^- ионов в растворах всех исследованных электролитов. Использование таких мембран в промышленном электролизе позволит существенно снизить энергозатраты при переработке растворов электролитов различной природы.

Разработанная программа для ЭВМ позволяет рассчитать тонкую структуру диффузионного слоя при заданных условиях эксперимента (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018616005) и может быть использована для расчетов и оптимизации режимов работы электромембранных аппаратов в инженерной практике и в научных исследованиях.

Результаты работы могут быть полезны для модернизации учебных курсов по физической химии и электрохимии.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы.

Отмечая несомненные достоинства диссертации В.В. Гиль, необходимо выделить и некоторые, на взгляд оппонента, дискуссионные вопросы и недостатки.

1. Диссертационная работа посвящена изучению влияния природы электролита на электроконвективный перенос ионов в электромембранных системах. На границе мембрана-раствор могут реализоваться два вида конвекции: гравитационная и электроконвекция. В связи с поставленной целью идеальным является проведение экспериментов в условиях устойчивой концентрационно-температурной стратификации. Поэтому представляется несколько спорной организация проводимых экспериментов в вертикально ориентированном в гравитационном поле Земли канале,

образованном мембранами разной природы. Желательно количественно оценить роль гравитационной конвекции, как возможной движущей силы вторичных конвективных течений на межфазной границе в конкретных экспериментальных условиях (например, по величинам концентрационного и температурного чисел Рэлея).

2. Методическая информация о визуализации и измерении размеров электроконвективных вихрей у поверхности мембраны в работе представлена крайне скудно. Из описания не понятно, визуализировались концентрационные профили (как утверждает автор в подписи к рис. 22) или гидродинамические явления по движению частиц флуоресцирующего красителя. В связи с этим возникает вопрос о статистической достоверности разницы геометрических размеров вихрей (особенно максимального размера) в растворах CaCl_2 и MgCl_2 (рис. 9 Автореферата и рис. 23 стр. 72 диссертации). С использованием статистических критериев следовало бы доказать, что полученные экспериментальные выборки не принадлежат одной генеральной совокупности. Более значительный эффект выявила бы отсутствующая на рис. 23 зависимость для раствора NaCl .

3. На основании разработанной диссертантом модели переноса многозарядных ионов получены зависимости общей толщины диффузионного слоя от приведённого скачка потенциала для мембраны МК-40 в растворах хлоридов натрия, кальция и магния (рис. 25 стр. 80). Из полученных зависимостей следует, что по мере увеличения скачка потенциала скорость изменения толщин диффузионных слоёв замедляется, несмотря на усиление электроконвекции. Какова авторская интерпретация полученных данных?

4. В работе встречаются незначительные опечатки и неудачные выражения. При оформлении списка литературы допущены неточности: не указан диапазон страниц (№ 9, 12, 11, 32, 42, 59, 62, 63, 67, 68 и т.д.), отсутствует название статьи (№ 74), отсутствует количество страниц (№ 5, 22, 49 и т.д.). Автор для характеристики объектов исследования использует термины как «многовалентные», так и «многозарядные» ионы. Более корректно, использование выражения «многозарядные» ионы, как это принято в электрохимической литературе. Требуется пояснения смысл термина «неустойчивость неравновесной электроконвекции», используемого в Выводе 3. По мнению оппонента, использование автором термина «пограничный» слой в области токов/потенциалов развития электроконвекции является некорректным, так как в этом случае область диффузионного переноса отходит от границы с мембраной вглубь раствора.

5. Все исследования по изучению влияния природы электролита и свойств поверхности мембран на сверхпредельный перенос многозарядных ионов проведены только на образцах катионообменных мембран. Это следовало бы отразить не только в формулировке цели, но и в названии диссертационной работы.

Сделанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, представляющую собой законченное актуальное исследование, в котором получен ряд важных научных и практических результатов.

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России.

Оценка качества оформления работы. Диссертационная работа В.В. Гиль представляет собой логически выстроенное и завершённое научное исследование, выполненная автором самостоятельно на высоком научном уровне. Представленная работа не оставляет сомнений в научной эрудиции и экспериментальном мастерстве автора. Полученные результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Работа оформлена с использованием широкого набора первичных экспериментальных данных и их графического представления. Выдержана логическая последовательность изложения экспериментальных и теоретических результатов исследования.

Диссертация изложена строгим научным языком, удачно структурирована и хорошо оформлена, содержит мало опечаток.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи в реферируемых журналах списка Scopus и Web of Science, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ и 9 тезисов докладов на научных конференциях. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на международных всероссийских конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным целям и задачам, отличаются новизной. Автореферат и опубликованные автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации.

Официальный оппонент считает, что диссертационная работа Гиль Виолетты Валерьевны «Влияние природы электролита на элетроконвективный перенос ионов в системах, содержащих ионообменные мембраны с гетерогенной и гомогенизированной поверхностями» выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 02.00.05 - электрохимия. По актуальности, научной новизне, практической значимости, объёму исследований и уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа соответствует всем требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции Постановления правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335) как завершённая научно-квалифицированная работа, направленная на

решение задачи, имеющей существенное значение для развития теоретических и прикладных основ электрохимии мембран, а ее автор, Гиль Виолетта Валерьевна, заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук
по специальности
02.00.05 – электрохимия,
доцент, профессор кафедры
аналитической химии
ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

В.И. Васильева

В.И. Васильева

06.12.2018 г



федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «ВГУ»)

Подпись Васильевой В.И.

заверяю специал.мет.ок должность

Харина Е.Ю. 06.12.2018

подпись, расшифровка подписи

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»
Адрес: Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1
Тел.: 8 (473) 2208-828
E-mail: viv155@mail.ru