

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Небавской Ксении Андреевны "Влияние заряда и степени гидрофильности поверхности ионообменных мембран на электроконвективный перенос ионов и электрохимические характеристики мембран", выдвигаемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия

Актуальность темы. Явление электроконвекции в практике электродиализа является полезным для интенсификации полезного массопереноса. Описание причин и закономерностей развития электроконвекции, факторов, обуславливающих ее возникновение, а также описание влияния электроконвективного переноса на вольтамперные характеристики мембран представляет собой важную научную проблему электрохимии мембранных систем. Одной из научных задач, которые существуют в рамках этой проблемы, является изучение влияния поверхностного заряда и степени однородности его распределения по поверхности мембраны на возникновение и развитие электроконвективного переноса. Поэтому цель, поставленная в диссертационной работе К.А. Небавской, - установление влияния заряда и степени гидрофильности поверхности мембраны на развитие и механизм электроконвекции при низких и высоких скачках потенциала, представляется актуальной.

В диссертационной работе получен ряд важных результатов, составляющих **новизну** диссертационной работы:

1. На основании экспериментальных результатов по измерению угла смачивания мембран получена информация об изменении степени гидрофильности и соотношении гидрофильных и гидрофобных участков поверхности в зависимости от типа мембраны, а также типа модификации ее поверхности.
2. Показано, что учет проводимости мембран и шероховатости поверхности важен при расчете величин дзета-потенциала и заряда поверхности из потенциала течения. Получено выражение для расчета дзета-потенциала из измеренной величины потенциала течения, в котором впервые учтен фактор шероховатости поверхности мембраны.
3. Убедительно доказано, что величина поверхностного заряда играет решающую роль в развитии равновесной электроконвекции в диапазоне небольших приведенных (с учетом омической составляющей) скачков потенциала, тогда как степень гидрофильности поверхности (являющаяся функцией неоднородного распределения плотности заряда в

макроскопическом масштабе) является доминирующим фактором в развитии неравновесной электроконвекции по механизму ЭО второго рода при приведенных скачках потенциала, превышающих 0.5 В, в сверхпредельных токовых режимах.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Во введении диссертационной работы охарактеризована актуальность и степень разработанности темы исследований, обозначена цель и задачи диссертационной работы, а также сформулирован ряд научных положений, которые доказываются далее в экспериментальных главах работы.

В первой главе в рамках обзора литературы дается информация об основных представлениях, используемых автором в работе, таких, как двойной электрический слой (ДЭС), массоперенос, гидрофильность и др. Описаны модели, на которые автор опирается при обосновании своих результатов.

Во второй главе даются характеристика основных объектов и методов исследования, описание ячеек, используемых в работе.

Третья глава посвящена изучению гидрофильности поверхности мембран и влиянию на эти характеристики состояния поверхности. Показана возможность оценки гидрофильных и гидрофобных долей поверхности из экспериментально измеренного угла смачивания. Дано обоснование предлагаемому методу измерения углов смачивания.

В четвертой главе приведены результаты измерения потенциала течения исследуемых объектов, расчет дзета-потенциала и заряда поверхности по известным моделям и модели, усовершенствованной автором с учетом проводимости мембраны и коэффициента шероховатости поверхности. Показано, что применяемые в работе методы можно использовать в качестве сравнительных для определения влияния поверхностной неоднородности (нано- и макрогетерогенность зарядовых свойств поверхности), на развитие электроконвективных явлений при электродиализе.

Впервые экспериментально показано, что на развитие равновесной электроконвекции оказывает влияние характер распределения заряда поверхности на наноразмерном уровне (неравномерное распределение заряда ДЭС вдоль поверхности мембраны), тогда как развитие неравновесной электроконвекции облегчается при наличии поверхности, имеющей гетерогенность макроскопических масштабов (распределение заряженных и незаряженных участков мембраны в масштабах сотен микрон).

В этом смысле результаты, полученные в работе, открывают вопрос о возможности управления электроконвективными явлениями при электродиализе путем направленного модифицирования поверхности мембран гидрофобными участками заданной геометрии.

В заключении работы суммируются основные выводы, сделанные на основании выполненного экспериментального и теоретического анализа.

Таким образом, выдвинутые положения, сделанные выводы и рекомендации являются полностью обоснованными.

Достоверность исследований обеспечивается непротиворечивостью данных как полученных разными методами в рамках данной работы, так и известных из научной литературы. Используемые методы характеристики мембран и исследования электрохимических характеристик являются апробированными и общепринятыми. Разработанный автором метод оценки угла смачивания не противоречит общим физико-химическим принципам и дает результаты для тестовых систем, не противоречащие с известными данными.

Работа имеет четкую структуру, состоит из 4-х основных глав, введения, выводов, списка литературы, насчитывающего 181 библиографическое наименование. Автореферат довольно полно передает основное содержание диссертации. Работа опубликована в 4 статьях в рецензируемых журналах, имеется 1 патент на изобретение, результаты докладывались на конференциях высокого уровня.

По работе можно сделать ряд **замечаний и рекомендаций**.

Общего характера:

1. В работе понятия "заряд поверхности" и "гидрофильность/гидрофобность поверхности" терминологически разделяются, тем не менее, эти понятия являются связанными, и величина заряда поверхности определяет ее гидрофильные или гидрофобные свойства. Следовало бы обобщить эту терминологию и рассматривать влияние заряда или плотности распределения заряда поверхности в нужном для описания масштабе неоднородности (двойной электрический слой, диффузионный слой).
2. При постановке задачи для определения угла смачивания мембран не хватает строгости в описании системы. Следовало бы явно указать, какие именно равновесия реализуются и на каких границах системы, и в явном виде поставить проблему отсутствия равновесия на границе мембрана/паровая фаза, приводящую к циркуляционному процессу переноса воды в рассматриваемой системе, что является объективной проблемой этих систем и несколько не умаляет верность сделанных автором выводов и расчетов. Здесь же стоит заметить, что автор не обозначает границу раздела фаз, которую рассматривает (рис.8 и описание к нему в тексте).

3. В обзоре литературы не хватает резюмирующей части с описанием представлений, на которых базируется автор работы при анализе мембранной системы, среди известных и рассмотренных автором разнообразных моделей.

4. При искусственной гидрофобизации поверхности мембран методом печати не оценивалось конечное состояние созданного покрытия. Не ясно, сохранялось ли оно после электродиализных испытаний, и не могла ли влиять его деградация (ссыпание, отслоение) на измеряемые электрохимические характеристики мембран.

5. Интересной представляется задача оценки влияния размера и геометрии микроскопических направленно (искусственно) создаваемых гидрофобных участков на поверхности мембран на развитие неравновесной электроконвекции, что является логическим продолжением работы автора.

Частные замечания:

6. Не обсуждается влияние условий высушивания мембран (Nafion) на изменение рельефа их поверхности.

7. Вывод 4 в приведенной формулировке представляется очевидным.

8. Работа не лишена ряда терминологических неточностей и небрежностей в описании, а также опечаток. Например, одна и та же характеристика называется разными терминами: потенциал течения (раздел 2.3.1) и потенциал протекания (раздел 2.3.2), общее и суммарное поверхностное натяжение (стр. 46-47); используется термин хлорсеребряный электрод вместо хлоридсеребряный; в формуле (14), стр.38, нет величины γ_{LV} , которая далее описывается в тексте, ссылка на стр.56 не включена в список литературы; написано (стр. 14 дисс.): "Согласно современным представлениям, развитым Гуи, Чепменом [1], Штерном и Грэмом...", тогда как следует писать: "Согласно классическим представлениям...", поскольку автор не рассматривает современные модели строения ДЭС; и т.п.

Следует отметить, что сделанные замечания большей частью имеют дискуссионный характер и несколько не умаляют значимость результатов, полученных в работе.

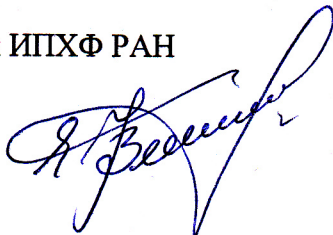
Заключение. Диссертация Небавской Ксении Андреевны "Влияние заряда и степени гидрофильности поверхности ионообменных мембран на электроконвективный перенос ионов и электрохимические характеристики мембран" является законченной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям пп.9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, сформулированным применительно к

кандидатским диссертациям, и паспорту специальности 02.00.05 - электрохимия (в пп. 1, 2, 7), а ее автор заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН

Доктор химических наук



Золотухина Екатерина Викторовна

142432, г. Черноголовка,

проспект Академика Семенова, 1

www.icp.ac.ru

тел./факс: (49652)21681/(49652)21657

E-mail: zolek.ya@yandex.ru

"Личную подпись Е.В. Золотухиной заверяю"

Ученый секретарь ИПХФ РАН

Доктор химических наук



Б.Л. Психа