## "УТВЕРЖДАЮ"

Зам. директора Института физической химии и электрохимий им А.Н. Фрумкина РАН,

2017 г.

## ОТЗЫВ

## ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН на диссертацию Небавской Ксении Андреевны «Влияние заряда и степени гидрофильности поверхности ионообменных мембран на электроконвективный перенос ионов и электрохимические характеристики мембран», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 "Электрохимия".

Диссертационная работа Небавской К.А. посвящена исследованию механизмов электроконвекции в зависимости от параметров системы, заряда и степени гидрофильности поверхности мембраны. Электроконвекция возникает в результате действия электрической силы на объемный заряд в обедненном растворе у ион-селективной поверхности и является практически единственным способом увеличения полезного массопереноса.

Актуальность темы исследования определяется важностью электроконвекции для практики электродиализа И ДЛЯ устройств микрофлюидики. Полученное уравнение для расчета дзета-потенциала, учитывающее шероховатость и объемную проводимость ионообменных мембран, формирующих стенки щелевого канала при измерении дзетапотенциала и заряда поверхности мембран методом потенциала течения, позволяет получать более корректные значения электрических свойств поверхности мембран.

Научная новизна работы определяется как используемыми в работе методами исследования, так и совокупностью полученных результатов. Показано, что расчет величин дзета-потенциала и заряда поверхности ионообменных мембран из потенциала течения без учета проводимости мембраны приводит к заниженным значениям этих величин по сравнению с ожидаемыми на основании известной обменной емкости мембраны. Доказано, что величины заряда и степени гидрофильности поверхности мембраны по разному влияют на интенсивность развития электроконвекции при малых и больших скачках потенциала. Заряд

поверхности мембран играет решающую роль в развитии равновесной электроконвекции при малых скачках потенциала. Степень гидрофильности поверхности является доминирующим фактором в развитии неравновесной конвекции в сверхпредельных токовых режимах. Созданная установка для измерения углов смачивания поверхностей, уравновешенных с исследуемым раствором, на которую получен патент, подчеркивает практическую значимость работы.

Диссертация состоит из введения, списка использованных сокращений и символов, 4 глав, выводов и списка литературы. Полный объем работы 130 стр., включая 33 рисунка и 15 таблиц. Библиография содержит 181 наименования литературных источников.

Во введении обоснована актуальность и показана научная новизна работы, сформулированы цели исследования, кратко изложено содержание работы.

В первой главе показана важность электроконвекции для практики электродиализа. Описаны современные представления об основных механизмах развития электроконвекции. Рассмотрены классические теории электроосмоса согласно которым электроконвекция должна возрастать с увеличением заряда поверхности. В то же время обычно возрастание заряда ведет к увеличению ее гидрофильности. Приведены работы доказывающие, что с ростом гидрофильности поверхности снижается интенсивность электроконвекции при свехпредельных плотностях тока.

Во второй главе подробно описаны экспериментальные методики эксперимента и установки, на которых проводились эксперименты. модифицированных, исходных Приведены данные мембран, И используемых в работе. Приведены хронопотенциограммы исследованных сравнение экспериментально образцов анионообменных мембран и численными расчетами хронопотенциограмм C использованием трехслойной модели.

В третьей главе приводятся результаты измерения смачиваемости ионообменных мембран с целью оценки структуры поверхности мембран. Приведены результаты измерений краевых углов для исходных мембран и мембран с модифицированной поверхностью. Обнаружено различие кинетических зависимостей углов смачивания на воздушно-сухой и набухшей мембран. Тогда как угол смачивания набухшего образца не зависит от времени угол смачивания на сухом образце вначале превышает угол смачивания набухшего образца, а затем резко снижается и становится меньше угла смачивания набухшего образца. Автор связывает это с разницей поверхностного натяжения сухого материала на границе с поверхностное натяжение полностью обводненном больше, чем обводненного В четвертой главе приводятся материала. результаты измерения электрокинетических экспериментальные электрохимических характеристик мембран, а также их обсуждение. Для расчета дзета-потенциалов мембран были использованы уравнение Гельмгольца-Смолуховского и уравнение, основанное на подходе А. Ярощука и В. Рибича, которое впервые получено в этой работе. На основании потенциалов, рассчитанных по этим формулам, были рассчитаны заряды поверхности и сравнены с зарядами, полученными из обменной емкости и со скачком потенциала Доннана. Найденные таким образом значения дзета-потенциала и заряда выше, рассчитанных по формуле Смолуховского и ниже рассчитанных по полученной в работе формуле.

В заключении приведены основные выводы.

обоснованы, работы вполне диссертационной Положения опубликованы в открытой печати в журналах, рекомендованных ВАК для представления результатов диссертационных работ, и прошли апробацию результатов Достоверность конференций. значительном числе разработкой тщательной методик обеспечивается диссертации данными независимых подтверждается экспериментов, также a источников. Сама же диссертация представляет собой завершенное научное исследование.

Автореферат диссертации полностью соответствует основным положениям работы.

По диссертации сделаны следующие замечания:

- воздушно-сухой смачивания на меньшего угла мембране по сравнению с набухшей выглядит не убедительно. На рисунке 8 автореферата почему то изображена капля сидящая на гидрофобной поверхности в то время как все измерения дают 90 градусов. Из этого рисунка значения краевых углов меньше следует, что  $y_{o_s} < y_{o_{\pi}}$  хотя в тексте утверждается обратное. Возможно, следовало бы использовать не силовой, а энергетический подход аналогичный подходу Фрумкина-Дерягина. Совершенно не обсуждается возможность изменения объема капли и изменения концентрации ионов в капле при ее движении по активной поверхности сухой мембраны и связанные с этими эффектами гистерезис краевого угла и эффект Марангони.
- 2. При расчетах дзета-потенциала по следовало бы оценить влияние электропроводности мембраны на расчеты. Возможно следовало бы использовать не объемную электропроводность раствора, а эффективную электропроводность, включающую электропроводность раствора и электропроводность самой мембраны.

Эти замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации.

Результаты работы Небавской К.А. представляют существенную научную значимость и могут быть использованы в научной работе широкого круга организаций изучающих механизм электромембранных поцессов..

Работа полностью удовлетворяет требованиям пп. 9, 10, 11, 13, 14 «положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Небавская К.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - Электрохимия.

Отзыв на диссертацию составила к.х.н. (02.00.04 Физическая химия), старший научный сотрудник ИФХЭ РАН Сергеева И.П.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании секции ученого совета ИФХЭ РАН «Поверхностные явления в коллоидно-поверхностных системах, физико-химическая механика и адсорбционные процессы» от 18 января 2017 г., протокол № 1.

Председатель секции ИФХЭ РАН академик

Gony

Бойнович Л.Б.

Официальное наименование (сокращенное): ФАНО РОССИИ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Юридический и почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31

Тел. +7(495) 952-46-01 E-mail: <u>dir@phyche.ac.ru</u>

Подпись Бойнович Л.Б. заверяю Ученый секретарь ИФХЭ РАН к.х.н.

Варшавская И.Г.

27.02.2017 г.