

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Барінової Наталії Олегівни** «Нелінійні електрофорез та електроосмос для одиничних частинок та складних систем», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія

При проходженні струму через межу розділу фаз, одна з яких представляє собою тверде тіло, а інша – розчин електроліту, концентрація електроліту, а, отже, і його електропровідність поблизу цієї межі стають неоднорідними. Це явище носить назву концентраційної поляризації і було вперше описано понад півстоліття тому. В умовах концентраційної поляризації безперервність електричного струму забезпечується відхиленням розчину від електронейтральності і формуванням в ньому іонного заряду, квадратичного по зовнішньому (не дуже сильному) електричному полю. Дія поля на цей заряд породжує електроконvekцію, пропорційну третьому ступеню напруженості поля і відповідальну за ефекти нелінійного електрофорезу і електроосмосу.

Протягом декількох десятиліть ідеї концентраційної поляризації і формування індукованого заряду, в тому числі стосовно до нелінійного електрофорезу і електроосмосу, активно розвивалися в теоретичних роботах співробітників Інституту колоїдної хімії та хімії води та Інституту біолоїдної хімії. В останні роки моделювання цих процесів також активно проводиться за кордоном. Зокрема, слід відзначити дослідження поляризації іонообмінних мембран і збільшення масопереносу в електродіалізі за рахунок електроосмотичних течій біля їх поверхні. За допомогою нелінійного електроосмосу вдосконалюються і інтенсифікуються процеси, спочатку засновані на класичному електроосмосі і електрофорезі (наприклад, електрохроматографія і електрокаталіз), удосконалюються абсолютно нові технології, такі як нано- і мікрофлюїдика (створення електроосмотичних мікронасосів і мікроміксерів) та ін. Тому проведення експериментального дослідження нелінійних електрофорезу і електроосмосу, в тому числі з метою підтвердження теоретично передбачених закономірностей концентраційної поляризації і нелінійних електрофорезу і

ІНХХВ АН У

Вхідний № 233

25

11

2016

електроосмосу, є важливою і актуальною задачею, вирішенню якої і присвячена дисертаційна робота Барінової Наталії Олегівни.

Дисертаційна робота виконана в рамках науково-дослідних робіт Національної Академії наук України: «Формування електрофоретичних покриттів на основі поліуретанів» (2001-2003 рр.; № ДР 0101U000768), «Розробка фізико-хімічних основ нерівноважних електроповерхневих явищ в субмікронному діапазоні» (2007-2011 рр.; № ДР 0107U000153); «Стратегія розвитку досліджень в галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (2007-2011 рр.; № ДР 0107U000148); «Розробка фізико-хімічних основ нерівноважних електроповерхневих явищ в процесах водоочищення» (2012-2016 рр.; № ДР 0112U001017), що також підкреслює її актуальність.

Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків і списку використаних джерел.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета, об'єкт, предмет і основні завдання дослідження, описані методи дослідження, показана новизна і перспективність роботи для практичного застосування, представлений особистий внесок здобувача.

У першому розділі Барінова Н.О. проводить аналіз літературних даних про лінійні та нелінійні електрокінетичні явища, їх порівняльні характеристики, умови виникнення нелінійності для об'єктів різної природи, області застосування електрокінетичних явищ і способи їх інтенсифікації. На основі виконаного аналізу сформульовано ряд завдань, вирішення яких дозволило б отримати експериментальні дані, що підтверджують існуючі теоретичні моделі концентраційної поляризації міжфазних границь і відповідні їм закономірності нелінійного зростання швидкості електрофорезу і електроосмосу.

У другому розділі наведені характеристики об'єктів дослідження (провідних і непровідних частинок різної природи, пористої діафрагми, іонообмінних мембран); методики дослідження електрофорезу і електроосмосу в плоскій і вертикальній комірках, в стаціонарному і імпульсному режимах; методика

дослідження поляризаційних процесів і електроосмосу в комплексній системі.

У третьому розділі представлені результати вимірювань швидкостей електрофорезу провідних і непровідних частинок різної природи при різних напруженостях поля і складі електроліту. Результати співставлені з кривими, розрахованими теоретично. Спостережено кубічну залежність швидкості електрофорезу від напруженості використовуваного електричного поля для непровідних заряджених частинок, що кількісно узгоджується з теоретичною моделлю для режиму малих чисел Пекле. Також виявлено зміну характеру залежності швидкості від напруженості поля при її подальшому збільшенні до значень, які забезпечують великі числа Пекле. Отримана якісна картина узгоджується з існуючими теоретичними уявленнями про збільшення в цьому випадку ролі тангенційних до поверхні частинки потоків, що призводить до уповільнення зростання індукованого заряду і відповідного йому зростання швидкості порівняно з більш низькими електричними полями.

У цьому ж розділі приведені експериментальні дані для швидкості електрофорезу провідних іонообмінних частинок. Показано, що для невеликих частинок (діаметр – 1-10 мікрон) при використовуваних електричних полях відхилення від лінійної формули Смолуховського незначне і відповідає перехідній області від лінійних до нелінійних залежностей. Однак, при збільшенні розміру частинок при тих же напруженостях поля відхилення від лінійної залежності істотно зростає, що відповідає висновкам теоретичної моделі про залежність швидкості електрофорезу від розміру частинок.

Четвертий розділ присвячений дослідженню електроосмосу біля поверхні окремих іонообмінних і металевих частинок. Для частинок іонів були досліджені залежності швидкості від напруженості поля, розміру і типу гранули, а також від складу розчину електроліту. Вперше були виміряні швидкості електроосмосу біля поверхні металевих частинок сферичної і циліндричної форми в режимі протікання струму через ці частинки. Проведено порівняння профілів течії біля металевих частинок і іонообмінних гранул, виявлено їх істотну відмінність за формою, напрямком і інтенсивністю течії.

У п'ятому розділі наведено результати вперше проведених досліджень нелінійного електроосмосу для 2, 4 і 10 іонообмінних гранул в залежності від відстані між гранулами. Встановлено наявність спрямованого електроосмотичного потоку в зазорі між двома гранулами, швидкість якого при відстані між гранулами близько половини їх радіусу приблизно дорівнює швидкості нелінійного електроосмосу біля одиничної гранули. Проаналізовано залежність швидкості електроосмосу від числа елементів в системі, а також від супутніх умов (розміру гранул, їх взаємного розташування, відстані між ними, типу іоніту). Виявлено нелінійну електроосмотичну течію між двома паралельними ланцюжками гранул, яка сповільнюється по мірі наближення до кінця ланцюжків. Також були проведені вимірювання рН і падіння потенціалу на різних ділянках досліджуваної системи та проаналізовано їх вплив на швидкість електроосмосу.

У шостому розділі представлені результати вперше виконаних досліджень концентраційної поляризації і швидкості електроосмосу в комплексній системі іонообмінні мембрани / діафрагма / іоніт. В основу цього дослідження була покладена ідея про проникнення індукованого заряду біля поверхні гранул іоніту в пори діафрагми, що повинно було позначитися на падінні потенціалу на секції комірки, що містить діафрагму та іоніт, і на швидкості електроосмосу через діафрагму. Про інтенсивність поляризації судили по падінню напруги на різних ділянках системи, а також швидкості електроосмосу. Через достатньо великі розміри комірки концентраційна поляризація повільно виходила на квазістаціонарний стан, що знаходило відображення у сильній залежності від часу падіння напруги по секціях комірки і вимірюваної швидкості електроосмосу. Однак, при заповненні катіонітом двох камер, в тому числі камери, яка прилягає до іонообмінної мембрани, вдалося досягти як максимального практично постійного падіння напруги на області контакту іоніту і діафрагми, так і найбільш інтенсивного і стабільного електроосмосу.

У висновках до дисертаційної роботи наведені основні результати виконаних досліджень.

Важливою перевагою теоретичної складової цієї експериментально-теоретичної роботи було використання цілком виправданих і разом з тим досить радикальних спрощень складної картини нелінійних просторово-часових взаємодій електричних, дифузійних і конвективних полів і потоків, що визначають рух частинок і рідини. При зіставленні теорії з експериментом в останньому успішно виявлялися і нерідко усувалися фактори, що впливають на вимірювання, але сторонні по відношенню до теоретичної моделі. В результаті були надійно визначені області застосування і шляхи використання теорії ряду складних і важливих (в тому числі і для практичного застосування) нових електрокінетичних явищ.

Таким чином, виходячи зі сказаного вище, можна стверджувати, що в дисертаційній роботі отримано великий обсяг цікавих експериментальних даних, виконаних на хорошому професійному рівні.

Однак, незважаючи на високу оцінку проведеної роботи, слід зазначити кілька недоліків.

1) Усі представлені в роботі теоретичні результати відносяться до граничного випадку, коли характерний лінійний розмір частинок набагато перевищує дебаївський радіус екранування (товщину рівноважного подвійного електричного шару). Це дуже важливе обмеження в роботі не згадано, а його слід було б відзначити.

2) При дослідженні електрофорезу непровідних частинок використані напруженості поля, що забезпечують малі та середні числа Пекле, що не дозволило отримати досить повну інформацію про зміну закономірностей поляризаційних процесів і їх вплив на швидкість електрофорезу при переході від низьких до високих чисел Пекле.

3) Недостатня увага приділена питанню статистичної обробки результатів вимірювань, встановлення меж точності отриманих експериментальних даних, що не завжди дозволяє однозначно відповісти на питання про характер ступеневої залежності швидкості електрофорезу або електроосмосу від напруженості поля.

Зокрема, хоча, згідно з наведеними в розділі 2 характеристиками, гранули

KY-2-8 і FINEX повинні вести себе практично ідентично, залежності їх швидкостей електрофорезу від напруженості поля (рис. 3.6) і розміру частинок (рис.3.7) помітно відрізняються. Більш того, якщо дані для гранул катіоніту FINEX непогано узгоджуються з теоретичною залежністю від радіусу частинки, то для KY-2-8 відмінності між теоретичною залежністю і експериментом досить великі (рис.3.7).

Ще два зауваження стосуються неточних формулювань у тексті дисертації:

4) Так на стор. 17 написано, що «...теория этих явлений была создана намного позже М.Смолуховским [45, 46], автором известных формул для электроосмоса и электрофореза, основанных на дебаевской модели двойного электрического слоя [46-48]». Насправді ж формула Смолуховського не заснована на дебаївській моделі і працює за її межами – коли $\zeta > 25mV$ – якщо тільки подвійний шар досить тонкий, а поверхнева провідність досить мала.

5) На стор. 19 написано, що «При повышении электрического поля в области концентрационной поляризации происходит нарушение электронейтральности, т.е. возникает индуцированный электрическим полем заряд». Насправді ж індукований електричним полем заряд, пропорційний E^2 – другому ступеню напруженості зовнішнього поля, виникає в області концентраційної поляризації при як завгодно малих E , тому правильніше було б написати: «Под действием электрического поля в области концентрационной поляризации происходит нарушение электронейтральности, т.е. возникает индуцированный электрическим полем заряд».

У майбутньому було б корисним створити експериментальну установку для вимірювання поверхневої електропровідності частинок, необхідної для розрахунку числа Духіна, яке є основним параметром при моделюванні нелінійних електрокінетичних явищ для непровідних заряджених частинок.

Наведені тут зауваження не впливають на досить високу оцінку отриманих автором дисертації основних результатів і висновків і не зменшують цінності виконаних в даній роботі фундаментальних досліджень, які представляють безсумнівний науковий інтерес і мають велике значення для розвитку сучасних

технологій, заснованих на використанні електроосмосу і електрофорезу.

Основні результати та висновки дисертації обґрунтовані та достовірні, є новими та одержані автором особисто. Дисертаційна робота Барінової Н.О. є завершеним цільним дослідженням, в якому отримані результати, які є істотними для розвитку наукового напрямку, пов'язаного з концентраційного поляризацією міжфазної межі та нелінійними електрокінетичними явищами.

Матеріали роботи можуть бути використані науковцями для подальшого розвитку фундаментальних основ поляризаційних процесів та нелінійних електрокінетичних явищ, а також для вдосконалення та інтенсифікації технологій, які базуються на застосуванні електрофорезу та електроосмосу.

Проведені в дисертації дослідження досить широко представлені у фахових виданнях. Основні положення, розвинені в роботі, пройшли апробацію на наукових конференціях. Автореферат повністю відображає зміст і результати дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота «Нелінійні електрофорез та електроосмос для одиничних частинок та складних систем» за актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень, їх достовірністю та практичною значущістю відповідає вимогам пп. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567, що пред'являються до кандидатських дисертацій, а її автор – **Барінова Наталія Олегівна** заслуговує присудження вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

Провідний науковий співробітник
Інституту біолоїдної хімії ім.Ф.Д. Овчаренка
доктор фіз.-мат. наук, професор

 Шилов В.Н.

Підпис В.Н. Шилова засвідчую:
Вчений секретар Інституту біолоїдної
хімії ім.Ф.Д. Овчаренка, к.х.н.



Циганович О.А.