

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Роспотнюка Володимира Петровича**

**«Магнітогідродинамічні ефекти при магнітоелектролізі у неоднорідних магнітних полях за наявності кластерів в електролітах»,**

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм

**Актуальність теми дисертації.** Дисертаційна робота присвячена побудові теоретичних моделей ефектів анізотропних травлення та седиментації, магнітогідродинамічного перемішування та фазової сепарації електроліту, що виникають при травленні металевих електродів та осадженні іонів металів на їх поверхні за наявності нано- та мікророзмірних парамагнітних або ефективно парамагнітних компонент електроліту у неоднорідних магнітних полях без пропускання зовнішнього електричного струму крізь розчин. У роботі представлені результати теоретичного моделювання перерахованих вище ефектів магнітоелектролізу, а також їх порівняння та узгодження із експериментальними даними. Дослідження таких ефектів та розв'язання поставлених у роботі задач на сьогоднішній день прикута увага багатьох науковців у світі, оскільки моделювання впливу неоднорідних магнітних полів на електрохімічні реакції та процеси, які їх супроводжують, є перспективним напрямком у магнітоелектрохімії та гальванотехніці і може бути використане для створення тонких плівок змінної товщини, витравлювання фігур необхідної форми, нанесення металевих покриттів, тощо. Однак кількісне моделювання таких процесів нашоюхується на низку проблем, пов'язаних у першу чергу із нехтовно малим впливом магнітного поля помірної величини на парамагнітні та діамагнітні іони, що є продуктами електрохімічних перетворень, інверсією ефектів травлення та осадження при зміні умов експериментів, тощо. Тому тема наукових досліджень дисертації Роспотнюка В.П. є актуальною як із фундаментальної, так і з прикладної точок зору.

**Достовірність та обґрунтованість** отриманих в дисертаційній роботі наукових результатів і висновків забезпечується використанням сучасних методів фізики колоїдних систем, фізики магнітних явищ, гідродинаміки, електрохімії, термодинаміки, тощо, а також гарним узгодженням результатів теоретичного моделювання із експериментальними та літературними даними.

Результати дисертаційної роботи опубліковані у 8 наукових статтях у провідних фахових журналах з переліку ВАК України, що входять до наукометричних баз даних, а також були представлені у 12 доповідях на міжнародних фахових наукових конференціях. Автореферат повністю відображає зміст дисертації.

**Наукова новизна і практична цінність результатів** роботи обумовлюється, насамперед, отриманими в дисертації оригінальними науково обґрунтованими результатами та чітко сформульованими висновками. Серед найбільш важливих результатів, отриманих на основі теоретичного моделювання та аналізу експериментальних даних, варто відзначити наступні:

- вперше побудовано теоретичну модель ефектів магнітогідродинамічного перемішування розчинів електролітів, що виникають поблизу поверхні феромагнітного електроду під час утворення нано- та мікророзмірних ефективно парамагнітних компонент електроліту, що містять у своєму складі продукти електрохімічних реакцій.
- вперше показано, що причиною анізотропного травлення металевих електродів та утворення неоднорідного осаду на їх поверхні у неоднорідних магнітних полях є магнітне захоплення нано- та мікророзмірних ефективно парамагнітних компонент електроліту.
- вперше побудовано теоретичну модель утворення міжфазної поверхні та визначення її форми при фазовій сепарації електроліту типу рідина-рідина, що розділяє фазу з нано- та мікророзмірними ефективно парамагнітними компонентами електроліту в неоднорідному магнітному полі від решти розчину, на основі рівняння балансу осмотичного, магнітного та гравітаційного тисків.
- вперше зроблено оцінку характерних розмірів та магнітного моменту ефективно парамагнітних частинок дисперсної фази, які утворюються при електрохімічних реакціях в неоднорідному магнітному полі і містять продукти реакцій, а також розраховано магнітофоретичний потенціал таких частинок та проведено порівняння його величини із потенціалом Нернста; показано, що розраховані величини узгоджуються із експериментальними дослідженнями.

Теоретичний матеріал, який викладено в дисертаційній роботі, може бути застосований у магнітоелектрохімії, магнітній гідродинаміці слабопровідних середовищ, фізиці колоїдних систем, галузі магнітної сепарації, тощо. Розроблений у даній роботі підхід до моделювання ефектів електрохімічного осадження та травлення металів у неоднорідних магнітних полях, а також магнітогідродинамічного перемішування електролітів дозволяє визначати фізичні умови для практичної реалізації керування формою та розмірами осаду металів і фігур травлення, а також швидкістю протікання електрохімічних реакцій на різних ділянках електроду шляхом підбору матеріалу покриття електроду та його форми, хімічного складу розчину, в який він поміщається, і напруженості

магнітного поля. Розрахунок градієнтних магнітних полів та гідродинамічних потоків відіграє важливу роль при конструюванні нових мікрофлюїдних пристроїв, парамагнітних рідких трубок, пристроїв градієнтної фільтрації та сепарації. Крім того, результати експериментів та теоретичного моделювання даної роботи мають перспективу застосування при створенні функціональних матеріалів методами магнітоелектролізу та для моделювання впливу біогенних магнітних наночастинок на транспортні процеси та біохімічні реакції в клітинах живих організмів.

**Структура дисертації.** Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 227 найменувань. Загальний обсяг роботи складає 143 сторінки. Робота містить 28 рисунків та 2 таблиці.

У **вступі** досить повно обґрунтовано вибір тематики і сформульовано мету та завдання досліджень, відзначені актуальність, наукова новизна та практична цінність роботи, зазначений особистий внесок автора, зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами й вказано де проводилася апробація результатів проведених досліджень.

У **першому розділі** представлено аналіз сучасного стану галузі магнітоелектролізу. Проаналізовано експериментальні дослідження зі спостереження електрохімічних реакцій як в однорідних, так і неоднорідних магнітних полях. Описано ефекти, які при цьому спостерігаються, та чим вони характеризуються. Зроблено детальний огляд підходів науковців до моделювання ефектів магнітоелектролізу та проблем, які виникають і потребують розв'язання. На підставі представленого аналізу сформульовані проблеми й завдання, які були вирішені в процесі виконання дисертаційної роботи.

**Другий розділ** присвячений побудові теоретичного підходу до моделювання магнітогідродинамічних ефектів. Вводиться поняття магніонів як нано- та мікророзмірних ефективно пара- та/або діамагнітних компонент розчину, які формуються протягом електрохімічних реакцій і володіють магнітним моментом на 5-6 порядків більшим, ніж магнітний момент окремого парамагнітного іону. Розгляд градієнтної магнітної сили, яка діє саме на магніони, а не окремі іони, дозволяє пояснити вплив магнітного поля помірної напруженості (0.1-1 Тл) на систему «електроліт – феромагнітний електрод», оскільки для окремих іонів цей вплив на 5-6 порядків є меншим за вплив рушійної сили дифузії. Напрямок градієнтної магнітної сили визначається знаком ефективно магнітної сприйнятливості магніонів, яка дорівнює різниці магнітної сприйнятливості магніона та магнітної сприйнятливості решти електроліту, тобто магніони можуть володіти як діа-

так і парамагнітною ефективною магнітною сприйнятливістю в залежності від фізико-хімічних властивостей розчину та магніонів. Зміна знаку ефективної магнітної сприйнятливості, наприклад, при зміні магнітної сприйнятливості розчину з діамагнітної на парамагнітну, призводить до зміни локалізації областей більш швидкого перебігу електрохімічних перетворень на поверхні електроду із зони максимальної напруженості магнітостатичного поля на зону мінімуму останнього – прямого ефекту осадження або травлення на інверсний. За відсутності магніонів, тобто для окремих іонів, не можна ввести поняття ефективної сприйнятливості, оскільки остання є термодинамічною величиною. Встановлено, що причиною анізотропного травлення металевих електродів та утворення неоднорідного осаду на їх поверхні у неоднорідних магнітних полях є магнітне захоплення магніонів. Наведена теоретична модель ґрунтується на взаємній системі рівнянь магнітної гідродинаміки слабопровідної немагнітної рідини і конвективної дифузії з урахуванням наявності магніонів у розчині, яке доповнено граничними умовами на поверхні електроду, що враховують електрорушійну силу концентраційного кола та постачання магніонів в об'єм електроліту за рахунок електрохімічних реакцій на поверхні електроду під дією градієнтної магнітної сили. Дану модель у наближенні адіабатичного постачання магніонів у систему застосовано для ілюстрації до феромагнітного електроду у формі кулі; знайдено функціональні вирази електричного потенціалу, густини струму, тиску в електроліті, швидкості обертання електроліту у приповерхневому шарі намагніченої феромагнітної кулі тощо; розраховано форму поверхні розділу областей із протилежними напрямками обертання електроліту та здійснено порівняння отриманих результатів із експериментальними даними.

У **третьому розділі** побудовано теоретичну модель балансу магнітного, осмотичного, гравітаційного тисків, яка описує форму міжфазної поверхні, що розділяє області із різними концентраціями магніонів, у магнітному і гравітаційному полях. Модель враховує, що при осадженні металів на поверхні феромагнітної кулі та її травленні у неоднорідному постійному магнітному полі має місце квазі-стаціонарний гетерогенний стан електроліту, який існує протягом порядку декількох десятків хвилин і характеризується виникненням областей в електроліті із різними магнітними сприйнятливостями. Крім того, між цими областями спостерігається чітка границя розділу, форма якої повільно змінюється з часом під дією гравітації і конвективних потоків рідини унаслідок зростання концентрації магніонів у відповідних областях електроліту. Шляхом порівняння результатів теоретичного моделювання та експериментальних даних зроблено оцінки характерних розмірів магніонів та їхнього магнітного моменту.

У **четвертому розділі** розраховано електричний потенціал поблизу поверхні електроду, який створюється внаслідок дії сил неоднорідного магнітостатичного поля на магніони і складається із потенціалу Нернста і магнітофоретичного потенціалу. Для розрахунку магнітофоретичного потенціалу використано підхід, що базується на основних рівняннях термодинаміки нерівноважних систем та співвідношеннях Онзагера для масового потоку частинок під дію сил з боку магнітного поля. Виявлено умови, за яких внесок магнітофоретичного потенціалу магніонів є одного порядку або і більшим за електричний потенціал Нернста при магнітоелектролізі у неоднорідних магнітних полях. Зокрема, це має місце, коли електрохімічні процеси протікають у слабких розчинах солей та кислот за рахунок дуже малої провідності середовища або за наявності в електроліті магніонів відносно малого об'єму (поперечні розміри порядку декількох нанометрів), які володіють великим зарядом у порівнянні із зарядом окремих іонів.

Автореферат дисертаційної роботи Роспотнюка В.П. повністю відповідає змісту роботи, адекватно передає основні результати та положення, що виносяться на захист.

При ознайомленні з матеріалами дисертаційної роботи Роспотнюка В.П. виникло декілька питань та зауважень. Зокрема:

1. У роботі досить часто використовується термін «магніон», який не є загальноживаним. Вперше цей термін використовується вже на стор. 10. Але визначення цього терміну з'являється тільки на стор. 71. Цей недолік ускладнює читання роботи.

Введення магніонів у розгляд дозволило автору побудувати модель, яка гарно описує наявні експериментальні дані, зокрема магнітогідродинамічне перемішування розчинів електролітів, анізотропне травлення металевих електродів та утворення неоднорідного осаду на їх поверхні тощо. Було б дуже цікаво хоча б якісно з'ясувати внаслідок яких взаємодій утворюються магніони та дати оцінки їх рівноважних розмірів.

2. Для візуалізації областей із підвищеним вмістом продуктів травлення та корозії при магнітоелектролізі автор використовує ефект Тіндаля (стор. 29-30, 36, 38).

На жаль, у тексті дисертації не роз'яснюється у чому саме цей ефект полягає.

3. Процеси травлення та осадження, які досліджуються у дисертації суттєво залежать від температури. В тексті дисертації досить гарно дано оцінки внеску тих чи інших сил, які діють на магніони при кімнатній температурі у припущенні сталості температури у просторі і часі.

Були б дуже корисними якісні розрахунки обґрунтування цієї моделі з постійним розподілом температури. Крім того було б цікаво розглянути до яких ефектів приведе зміна температури і розглянути задачу для температури, що відрізняється від кімнатної.

4. На Рис. 1.8 приведена часова залежність характерних розмірів областей, які виникають у електроліті, при травленні та осадженні. Як видно з рисунку, ця залежність має характерну точку  $0.2 \cdot 10^3$  с. У роботі автор досліджує тільки процеси, які відбуваються в проміжок часу при  $t > 0.2 \cdot 10^3$  с. Було б доцільним з'ясувати чим викликано саме таке значення характерного часу.
5. Робота має великий список цитованої літератури з доречними посиланнями на цю літературу у тексті дисертації як на власні праці, так і роботи інших дослідників. Гадаю, що доцільно було б чітко вказувати при відповідних посиланнях на статті автора, опубліковані у співавторстві, які з результатів є власними, а які результатами співавторів або спільними результатами, оскільки частина цитованих публікацій мають як експериментальну, так і теоретичну частини. Тому було б важливо надати розмежування цих деталей для більш зручного читання дисертації і розуміння внеску автора у положення, які виносяться на захист.

Незважаючи на відзначені недоліки, представлена дисертаційна робота Роспотнюка В.П. «Магнітогідродинамічні ефекти при магнітоелектролізі у неоднорідних магнітних полях за наявності кластерів в електролітах» в цілому є закінченим науковим дослідженням, яке виконано на високому сучасному науковому рівні. За обсягом отриманих результатів робота безумовно задовольняє усім вимогам Департаменту атестації кадрів МОН України, які висуваються до дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук, а її автор Роспотнюк Володимир Петрович заслуговує на присудження йому вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм.

Доктор фізико-математичних наук, професор,  
перший проректор  
Університету економіки та права «Крок»



А.М. Кучко