

ОТЗЫВ
официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук Старостина Антона Сергеевича
на тему: «Физико-химические закономерности кристаллизации воды на
границе раздела фаз на текстурированных гидрофобных поверхностях»
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Атмосферное обледенение нарушает работу и снижает эффективность компонентов инфраструктуры, механизмов и машин, в том числе самолетов, речных и морских судов, морских нефтяных платформ, ветровых турбин, плотин, электростанций, линий электропередач и телекоммуникационного оборудования, тепловых насосов, холодильников и кондиционеров. В последние десятилетия значительные усилия исследователей были направлены как на более детальное понимание физико-химических явлений, определяющих процессы обледенения, так и на создание более эффективных систем для предотвращения обледенения и/или борьбы с его последствиями. Одним из наиболее перспективных направлений в создании противообледенительных поверхностей является разработка и получение супергидрофобных покрытий на поверхности защищаемых материалов. В этой связи тематика диссертационной работы А.С. Старостина, направленной на получение текстурированных гидрофобных поверхностей и изучение физико-химических закономерностей кристаллизации водных сред на таких поверхностях, безусловно, является актуальной, и при значительной фундаментальной составляющей, проведенное исследование имеет несомненный потенциал практического применения.

Анализируемая диссертационная работа представляет собой междисциплинарное исследование, в котором для достижения поставленных целей потребовалось решать задачи, относящиеся к таким областям науки, как материаловедение, неорганическая и органическая химия, молекулярная физика, физическая химия поверхностных явлений и теплофизика. При этом

основным объектом исследования являются фазовые переходы в водных средах, контактирующих с текстурированными гидрофобными поверхностями. Несмотря на фундаментальный характер выполненных исследований, работа имеет и очевидную практическую направленность – на определение оптимальных подходов к модификации поверхности конструкционных материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях высоких рисков атмосферного обледенения.

Работы, направленные на практическую реализацию выявленного уже почти четверть века назад антиобледенительного потенциала супергидрофобных покрытий интенсивно ведутся всё это время во многих странах мира. Тем не менее, диссертанту удалось получить ряд результатов, обладающих несомненной научной новизной и оригинальностью. К таким результатам, прежде всего, следует отнести выявленное диссертантом и убедительно доказанное как теоретическими расчетами, так и в изящно поставленном эксперименте влияние направления температурного градиента в контактирующей с каплей подложке на форму кристаллизующейся капли через направление движения фронта кристаллизации. Ещё одним важным новым результатом является представленная в работе классификация сценариев кристаллизации капель, покрытых гидрофобными частицами.

Работа построена по классическому принципу и состоит из введения, экспериментальной части, обсуждения экспериментальных результатов, сопровождаемого теоретическими расчетами и оценками, и краткого заключения, обобщающего выявленные физико-химические закономерности.

Во введении к диссертации кратко, но убедительно обосновано сведение разнообразных решаемых в работе задач в единое по смыслу и содержанию исследование, сформулированы результаты, составляющие научную новизну диссертационной работы и положения, выносимые на защиту. Эти краткие формулировки подробно раскрываются и

обосновываются, а положения убедительно доказываются в последующих главах диссертации.

В литературном обзоре (глава 1) представлено краткое описание состояния вопроса в разных областях, относящихся к решаемым в работе проблемам. Рассмотрены основные вопросы теории смачивания гладких и текстурированных поверхностей, а также теории гетерогенной нуклеации воды на поверхностях, и показана важность этих теорий для понимания процессов атмосферного обледенения и создания на этой основе эффективных противообледенительных поверхностей.

В методическом разделе (глава 2) представлено описание методологии проведения синтеза компонентов покрытия, формирования собственно покрытий и исследования структуры и элементного состава поверхности. Также представлены многочисленные методики, которые были использованы для подробной характеристики физико-химических свойств полученных покрытий. В целом раздел написан четко и ясно, за небольшими исключениями, которые будут отражены в замечаниях ниже.

Глава 3 – «Результаты и их обсуждение» – основная часть диссертации, в которой подробно изложены результаты проведенных диссертантом экспериментальных исследований и выполнен их анализ, в том числе с проведением теоретических расчетов процессов, определяющих наблюдаемые явления. Автор детально исследовал влияние химических свойств различных гидрофобизаторов на процессы конденсации влаги на получаемых поверхностях, и на этой основе обосновывает выбор гидрофобизатора для обеспечения оптимальных противообледенительных свойств. Далее исследуются собственно процессы кристаллизации воды на полученных поверхностях, с проведением детальных теплофизических расчетов, объясняющих наблюдаемые особенности. Описывается также влияние поверхностных гидрофобных частиц и особенностей

взаимодействий в зоне трехфазного контакта на форму кристаллизирующихся капель и предложены критерии для классификации наблюдающихся форм закристаллизованных капель. Наконец, проведены испытания устойчивости наблюдающихся противообледенительных свойств полученных поверхностей в условиях циклического воздействия температурных перепадов.

Все сделанные выводы логично следуют из представленных экспериментальных данных и их подробного обсуждения. Достоверность полученных результатов подтверждается взаимной согласованностью результатов, полученных различными взаимодополняющими методиками, воспроизводимостью данных в повторных экспериментах, применением современных экспериментальных подходов, верификацией методик и качественным согласием полученных данных с литературными данными для близких по свойствам экспериментальных систем.

Основные научные положения диссертации полностью изложены в 10 научных статьях, опубликованных в высокорейтинговых научных изданиях (7 журналов первого и 3 второго квартиля Web of Science), что является дополнительным подтверждением высокого уровня актуальности, новизны и достоверности проведенных исследований и полученных результатов. Следует отметить также, что в подавляющем большинстве этих публикаций (7 из 10) диссертант является первым автором, что, несомненно, отражает его определяющий личный вклад. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

При общем положительном впечатлении от представленной диссертационной работы, некоторые моменты всё же вызывают вопросы и/или требуют уточнения.

1. Хотя в литературном обзоре достаточно подробно представлены современные теоретические взгляды, определяющие общие принципы и

направления разработки противообледенительных материалов, в нем отсутствует критический анализ тех проблем и недостатков существующих подходов, из которого бы вытекала необходимость решения поставленных в диссертации задач.

2. При изучении изменения углов смачивания и площади межфазной границы капля–подложка с понижением температуры (рис. 3.4.1–3.4.3) в данной работе использовалось охлаждение рабочей камеры с помощью элемента Пельтье только со стороны подложки. Остальные 5 стенок кубической ячейки были термоизолирующими, но не охлаждаемыми. При этом использовалась довольно высокая скорость охлаждения подложки (10 °С/мин, см. стр. 75). В таких условиях неизбежна переконденсация паров воды с более теплой капли на быстро охлаждающуюся подложку, что и приводит к кажущемуся ухудшению супергидрофобных свойств подложки с падением угла смачивания, со скоростью примерно 1 угловой градус на градус температуры. Однако, если проводить процесс охлаждения более «квазиравновесно», как это делалось, например, в работе оппонента (L. Voinovich, A.M. Emelyanenko, Role of Water Vapor Desublimation in the Adhesion of an Iced Droplet to a Superhydrophobic Surface, *Langmuir*, 2014, 30 (42), pp 12596–12601. DOI: 10.1021/la503447f) ухудшение угла смачивания происходило более чем в 5 раз медленнее. Из каких соображений выбиралась скорость охлаждения и делались ли попытки сравнения поведения смачивания при разных скоростях?

3. При измерении поверхностного натяжения жидких капель, покрытых различными частицами («liquid marbles»), использовался метод большой («плоской») лежащей капли. Однако при описанном в диссертации способе реализации метода увеличение объема капли приводит к растяжению поверхностного слоя покрывающих частиц, влияя на определяемую величину. Оценивалась ли роль этого эффекта?

Вместе с тем, указанные замечания и вопросы не умаляют значимости диссертационного исследования и, как уже отмечалось, общего положительного впечатления от представленной работы. Диссертация является завершенной научно-исследовательской работой, на актуальную тему, связанную с разработкой эффективных противообледенительных покрытий. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. «Физическая химия» (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: «2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов», «3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и «7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

Полученные диссертантом результаты являются решением важной научной и практической задачи получения текстурированных гидрофобных поверхностей с противообледенительным эффектом и установления физико-химических закономерностей кристаллизации воды на таких поверхностях.

В связи с вышеизложенным считаю, что рецензируемая работа «Физико-химические закономерности кристаллизации воды на границе раздела фаз на текстурированных гидрофобных поверхностях» по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Старостин Антон Сергеевич, безусловно

заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории поверхностных сил
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),

ЕМЕЛЬЯНЕНКО Александр Михайлович



05.12.2023

Контактные данные:

Емельяненко Александр Михайлович
тел.: 7(903)7338499, e-mail: ame@phyche.ac.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы: 119071 Москва, Ленинский просп. 31 корп. 4

ИФХЭ РАН, лаборатория поверхностных сил

Сайт: <http://www.phyche.ac.ru>

Тел.: 7(495)9554601; e-mail: dir@phyche.ac.ru

Подпись сотрудника ИФХЭ РАН

А.М.Емельяненко удостоверяю

Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН

05.12.2023



С. Медведева

Вход. № 05-7843

« 11 » 12 20 23г.

подпись

