

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.320.04,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело N \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 26 декабря 2022 г. № 6

О присуждении Бондареву Денису Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Модифицированные и бислойные мембраны с функциональными группами на основе гетероциклических аммониевых оснований: получение, электрохимические характеристики и стабильность» по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки) принята к защите 17 октября 2022 г., протокол № 2, диссертационным советом 24.2.320.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, приказ о создании № 352/нк от 19.06.2014 г., об установлении полномочий №561/нк от 03.06.2021.

Соискатель, Бондарев Денис Александрович, 1992 года рождения, в 2013 г. окончил бакалавриат ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.03.01 Химия, в 2015 г. – магистратуру ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.04.01 – Химия, в 2019 г. – аспирантуру по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки, профиль 02.00.05 – Электрохимия. В настоящее время работает преподавателем в Институте среднего профессионального образования федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Заболоцкий Виктор Иванович, профессор кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет».

Официальные оппоненты:

**Антипов Анатолий Евгеньевич** – доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук», управление научно-методического руководства и экспертной деятельности, заместитель начальника управления;

**Елисеева Татьяна Викторовна** – кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», кафедра аналитической химии, заведующая кафедрой, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «**Южный федеральный университет**» (г. Ростов-на-Дону), в своем положительном отзыве, подписанном Бережной Александрой Григорьевной, доктором химических наук, доцентом, заведующей кафедрой электрохимии химического факультета, отметила, что диссертация Бондарева Д.А. соответствует паспорту научной специальности 1.4.6. Электрохимия, отвечает предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям и соответствует пп. 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г.

№ 842 (в действующей редакции), а её автор, Бондарев Денис Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, все по теме диссертации, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 2 патента РФ на полезную модель, а также 6 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских научных конференций. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. Все выносимые на защиту положения аргументированы, подтверждены теоретическими и экспериментальными данными соискателя. В наиболее значимых публикациях соискателя рассмотрены электрохимические характеристики разработанных мембран (Получение и электрохимические характеристики биполярной мембраны с каталитической добавкой окисленного графита / Д.А. Бондарев, А.В. Беспалов, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологий и дизайна. Серия 1. – 2022. Т.2. – С. 1-10. Water Splitting and Transport of Ions in Electromembrane System with Bilayer Ion-Exchange Membrane / S. Melnikov, D. Bondarev, E. Nosova, E. Melnikova, V. Zabolotskiy // Membranes. – 2020. – V. 346. – P. 1-37. Catalysis of water splitting reaction in asymmetric bipolar membranes with different chemical composition of cation-exchange layer / S. Melnikov, V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, A. Achoh, D. Bondarev // Desalination and Water Treatment. – 2018. – V. 124. – P. 30 – 36.); процесс диссоциации воды на границе модифицированная мембрана/раствор (Electrochemical and Mass Transport Characteristics of the Strongly Basic MA-41 Membrane Modified by Poly-N,N-Diallylmorpholinium / V.I. Zabolotskiy, D.A. Bondarev, A.V. Bespalov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – V.54. – P. 958-965); синтез полимерных модификаторов на основе гетероциклических аммониевых оснований (Перспективные модификаторы для анионообменных мембран на основе полимеров, содержащих кватернизированные атомы азота в составе пяти- и

шестичленных гетероциклов /В.И. Заболоцкий, А.В. Беспалов, Д.А. Бондарев, Ю.А. Горняева, В.Д. Стрелков // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2016. Т. 09, № 123. – С. 1-12.). Методики получения модифицированной и бислойной мембран на основе различных гетероциклических аммониевых оснований представлены в патентах РФ на полезную модель (Патент на полезную модель № 190582 «Композитная анионообменная мембрана» Заболоцкий В.И., Бондарев Д.А., Мельников С.С., Беспалов А.В. № 2019102727/05 от 31.01.2019; Патент на полезную модель № 194918 «Бислойная анионообменная мембрана» Заболоцкий В.И., Бондарев Д.А., Беспалов А.В., Мельников С.С. № 2019130935 от 27.09.2019.)

Основные результаты диссертационного исследования обсуждены на 6 профильных конференциях международного и всероссийского уровня. Анализ литературных данных, экспериментальная часть работы выполнены соискателем самостоятельно, научная интерпретация результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем. Все работы опубликованы в соавторстве, на все статьи по теме работы в тексте диссертации имеются ссылки.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов, все положительные, в ряде из них имеются замечания и вопросы о расчете вклада электроконвекции (ведущая организация, официальный оппонент д-р хим. наук Антипов А.Е.), выборе эквивалентной схемы для описания спектров электрохимического импеданса и зависимости сопротивления импеданса Геришера от безразмерной плотности тока для исследуемых мембран (ведущая организация, официальный оппонент канд. хим. наук Елисеева Т.В.), значении скачка потенциала, при котором производился расчет вкладов сопряженных эффектов концентрационной поляризации (официальный оппонент канд. хим. наук Елисеева Т.В., канд. хим. наук Анохина Т.С.), регистрации ИК-спектров окисленного графита и применению метода ИК-спектроскопии для нахождения доли карбоксилат анионов в поверхностном

слое мембран (ведущая организация, канд. хим. наук Терентьев А.Г.), проведении ресурсных испытаний при плотности электрического тока в два раза превышающий предельный (официальный оппонент д-р хим. наук Антипов А.Е.), влиянии доли карбоксилат анионов в поверхностном слое мембраны на контактный угол смачивания (канд. хим. наук Анохина Т.С.). Также имеются замечания относительно неточностей в подписях к рисункам, допущенных опечаток в автореферате и диссертации (ведущая организация, официальный оппонент д-р хим. наук Антипов А.Е., официальный оппонент канд. хим. наук Елисеева Т.В.) и воспроизводимости экспериментальных данных (официальный оппонент канд. хим. наук Елисеева Т.В.). В отзывах д-ра хим. наук Шапошника В.А., д-ра тех. наук Лазарева С.И. и канд. хим. наук Ульянкиной А.А. замечания на автореферат отсутствуют.

Соискатель ответил на вопросы и замечания по диссертации и автореферату, сделанные ведущей организацией, официальными оппонентами и специалистами в данной области, привел собственную аргументацию в интерпретации полученных результатов, а также согласился с рядом замечаний терминологического, стилистического и оформительского характера.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается международным и всероссийским признанием их вклада в развитие электрохимии, большим опытом модифицирования мембран, что подтверждается большим числом публикаций в ведущих научных изданиях и высокими индексами цитирования. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области электрохимии, имеет ученых, являющихся безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** анионообменные мембраны с высокой электрохимической стабильностью при сверхпредельных токовых режимах и

в щелочных растворах электролитов, позволяющие повысить вклад электроконвекции в общий массоперенос;

**предложен** способ оценки электрохимической стабильности модифицированных мембран путем анализа их частотных спектров электрохимического импеданса;

**доказана** методом вольтамперометрии высокая электрохимическая стабильность гомогенной и бислойной анионообменных мембран на основе сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) и этилметакрилата;

**установлена** высокая специфическая селективность по отношению к ионам натрия в тернарном растворе  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$  для бислойной мембраны на основе МК-40 и сополимера ДАДМАХ с этилметакрилатом.

**Теоретическая значимость** исследования обоснована тем, что

**доказано** снижение интенсивности диссоциации воды на границе мембрана/раствор после модификации мембраны МА-41 поли-N,N-диаллилморфолиний бромидом, а также после нанесения тонкого слоя сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата на поверхность мембраны МА-41;

**применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс современных методов исследования электрохимических характеристик ионообменных материалов: вольтамперометрия (на установке с вращающимся мембранным диском) и спектроскопия электрохимического импеданса; а также ИК- и ЯМР-спектроскопия для изучения химической структуры полиэлектролитов;

**установлены** механизмы деградации модифицированной поли-N,N-диаллилморфолиний бромидом, а также гомогенной и бислойной мембран, полученных на основе сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата, в условиях высокоинтенсивного электролиза;

**раскрыты** особенности процесса переноса ионов при сверхпределных токовых режимах на модифицированной, гомогенной и бислойной мембранах,

а также интенсивной диссоциации воды на межфазной границе биполярной мембраны на основе МК-40 и сополимера ДАДМАХ;

**изучена** зависимость контактного угла смачивания, доли карбоксилат анионов и вклада электроконвекции в сверхпредельный массоперенос на разработанных гомогенной и бислойной мембранах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

**разработаны** методики

- синтеза сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата;

- получения модифицированных и бислойной мембран с повышенным предельным током, высоким вкладом электроконвекции в сверхпредельный массоперенос и низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды, протекающей на границе мембрана/раствор;

**определены перспективы** использования разработанных модифицированных, гомогенной и бислойной мембран в процессах высокоинтенсивного электродиализа, разделения ионов и рекуперации солевых растворов в кислоту и щелочь;

**создана** мембрана с высокой электрохимической устойчивостью и специфической селективностью, предназначенная для разделения ионов, а также биполярная мембрана с катализатором диссоциации воды окисленным графитом, предназначенная для получения кислот и щелочей из соответствующих растворов солей;

**представлены** экспериментальные результаты по деградации модифицированной мембраны в условиях высокоинтенсивного электродиализа, а также зависимость интенсивности диссоциации воды на границе мембрана/раствор от времени ресурсных испытаний.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

**для экспериментальных работ** результаты получены с использованием современного сертифицированного и поверенного оборудования,

валидированных методик, известных математических методов обработки данных;

**теория** основана на известных подходах к описанию механизмов возникновения электроконвекции в допредельных и сверхпредельных токовых режимах;

**идея** базируется на применении полиэлектролитов на основе гетероциклических аммониевых оснований со стабильными четвертичными аммониевыми группами для создания модифицированных, гомогенной и бислойной мембран, обладающих высокой электрохимической устойчивостью и низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды;

**использовано** сравнение авторских данных с литературными, полученными ранее другими исследователями по рассматриваемой тематике;

**установлено**, что полученные в диссертационном исследовании результаты не противоречат данным, представленным в независимых источниках по данной тематике.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении экспериментальных и теоретических исследований по синтезу полиэлектролитов с гетероциклическими аммониевыми основаниями, модификации ионообменной мембраны МА-41, получении гомогенной и бислойной мембран, изучении механизмов переноса ионов при сверхпредельных токовых режимах и механизмов деградации полученных ионообменных мембран. Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, подготовка докладов и выступлений на конференциях выполнены совместно с научным руководителем. Статьи и патенты написаны в соавторстве.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания по сравнению стабильности разработанных анионообменных мембран и коммерческих аналогов (д-р хим. наук Темердашев З.А.), обработке и получению ИК-спектров исследуемых мембран (д-р хим. наук Панюшкин В.Т., д-р хим. наук Буков Н.Н.), обоснованности использования



этилметакрилата и инициатора сополимеризации (д-р хим. наук Доценко В.В.), интерпритации ИК-спектров модифицированных мембран (д-р хим. наук Письменская Н.Д.), протеканию процесса гидролиза этилметакрилатных фрагментов в поверхностном слое мембраны (д-р хим. наук Шельдешов Н.В.), а также вопросы относительно понятий шероховатости поверхности мембран, диссоциации воды (д-р хим. наук Панюшкин В.Т., д-р хим. наук Кушхов Х.Б.) и выводам представленным в работе (д-р хим. наук Панюшкин В.Т.).

Соискатель, Бондарев Денис Александрович, ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы (интерпретировал ИК-спектры, обосновал выбор этилметакрилата, описал процесс гидролиза этилметакрилатных фрагментов), привел собственную аргументацию в интерпретации данных, а также согласился с рядом замечаний и рекомендаций.

На заседании от 26 декабря 2022 г. диссертационный совет принял решение за разработку новых химически и электрохимически стабильных анионообменных мембран, имеющих важное практическое значение в области электромембранной технологии, исследование их электрохимических характеристик и механизма переноса ионов и диссоциации воды при сверхпредельных токовых режимах, присудить Бондареву Денису Александровичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 8 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 14, против – нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя  
диссертационного совета

В.В. Никоненко

Ученый секретарь  
диссертационного совета

С.А. Шкирская

26.12.2022

