

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и

исследовательской деятельности
ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет», доктор химических наук



А.В. Метелица

2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Бондарева Дениса Александровича «Модифицированные и бислойные мембраны с функциональными группами на основе гетероциклических аммониевых оснований: получение, электрохимические характеристики и стабильность», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Актуальность темы диссертационной работы

Интенсификация процессов массопереноса ионов, особенно в условиях высокоинтенсивного электродиализа, невозможна без использования стабильных ионообменных материалов. Коммерческие катионообменные мембраны обладают высокой электрохимической и термической стабильностью, в то время как коммерческие анионообменные мембраны, в аналогичных условиях эксплуатации, подвергаются термощелочной деструкции, что в свою очередь приводит к разрушению мембран, снижению энергоэффективности электродиализа и практически полному подавлению сверхпредельного массопереноса ионов соли. Интенсивные работы по повышению стабильности анионообменных материалов ведутся как в области мембранной электрохимии, так и в смежном направлении, связанном с щелочными топливными элементами. Непосредственное влияние на электрохимическую стабильность анионообменных мембран оказывает химическая структура четвертичных аммониевых оснований.

В диссертационной работе Бондарева Д.А. проведен синтез катионных полиэлектролитов на основе различных четвертичных аммониевых оснований, на их основе получены новые гомогенные и бислойные мембраны, а также представлены результаты исследования электрохимической стабильности разработанных мембран и механизмы транспорта ионов при сверхпредельных токовых режимах. Совокупность представленных экспериментальных данных и полученные выводы делают диссертационную работу Бондарева Д.А. актуальным и законченным научным исследованием, направленным на разработку новых анионообменных

материалов и изучение их электрохимической стабильности.

Актуальность темы диссертации Бондарева Д.А. подтверждается также ее поддержкой грантами Российского фонда фундаментальных исследований и Российским научным фондом.

Научная новизна диссертационного исследования обусловлена синтезом анионообменных полиэлектролитов, в структуре которых содержатся стабильные гетероциклическими аммониевые основания, разработкой на их основе новых анионообменных мембран (модифицированной, бислойной и гомогенной), а также изучением их электрохимической стабильности при высоких плотностях электрического тока и установлением механизмов переноса ионов соли в этих условиях. Показано, что модификация промышленных мембран МА-41 гетероциклическими модификаторами и тонкими пленками на их основе приводит к снижению скорости диссоциации воды и увеличению массопереноса ионов соли в результате развития электроконвекции. Установлен механизм деструкции полимерной матрицы мембран на основе сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата. В условиях высокоинтенсивного электродиализа происходит гидролиз сложноэфирных этилметакрилатных фрагментов, сопровождающийся образованием гидрофильных карбоксилат-анионов, что в свою очередь приводит к увеличению гидрофильности поверхности мембран и снижению вклада электроконвекции в сверхпредельный массоперенос.

Значимость полученных результатов

Полученные бислойная и гомогенная анионообменные мембраны, на основе нового синтезированного сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата, обладают более высоким предельным током по сравнению с существующей гетерогенной мембраной МА-41 и существенно более низкой интенсивностью диссоциации воды на границе мембрана/раствор. Полученные биполярная и катионселективные мембраны на основе данного сополимера могут успешно применяться в процессах коррекции pH технологических растворов и при извлечении однозарядных катионов металлов.

Результаты исследования, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в организациях, занимающихся изучением мембранных систем: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и др.

Обоснованность и достоверность научных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов анализа, которые взаимодополняют друг друга при характеристике мембранных материалов. Полученные результаты хорошо воспроизводимы и не противоречат известным из литературы данным.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 13 публикациях, в том числе в 3 статьях, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 2 статьях в журналах перечня ВАК РФ и 2 патентах РФ. Результаты диссертации также обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем работы составляет 137 страниц и 176 наименований списка использованных источников.

Во **введении** обосновывается актуальность и проблематика данного исследования, описывается новизна, а также формулируются цель и задачи работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором описываются различные эффекты концентрационной поляризации, механизмы деструкции четвертичных аммониевых групп, а также способы повышения их химической и электрохимической стабильности.

Во **второй главе** описаны объекты исследования, методы и методики исследования ионообменных материалов и синтезированных полиэлектролитов.

В **третьей главе** представлен синтез поли-N,N-диаллилморфолиний бромидов, его спектральные характеристики (ИК-, ЯМР-спектры) а также влияние различных факторов на выход конечного полимера. На основе данного полиэлектролита получены модифицированные мембраны, электрохимические характеристики которых исследованы на установке с вращающимся мембранным диском. Электрохимическая стабильность модифицированной мембраны изучена методом электрохимического импеданса. Стабильность полиэлектролита, после продолжительного контакта с раствором гидроксида натрия, доказана методом ИК-спектроскопии.

В **четвертой главе** описан синтез водонерастворимого сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата (ДАДМАХ и ЭМА). Исследовано влияние различных факторов (концентрация мономеров, температура, природа инициатора) на выход конечного продукта. Структура полиэлектролита доказана методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. На основе данного сополимера получены бислойная и гомогенная анионообменные мембраны. Электрохимические характеристики и стабильность мембран изучалась на установке с вращающимся мембранным диском.

В пятой главе представлены электрохимические бислойные мембраны полученные на основе катионообменной мембраны МК-40 и разработанного сополимера ДАДМАХ и ЭМА. Изучена селективность полученных мембран к катионам натрия в тернарном растворе $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ и показано, что они могут применяться для селективного извлечения однозарядных катионов металлов. Показано, что введение в биполярную область каталитической добавки окисленного графита приводит к существенному ускорению процесса диссоциации воды и снижению перенапряжения биполярной области.

Оформление диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертации и полученные в ней результаты.

Вместе с тем, в диссертационной работе Бондарева Д.А. имеются некоторые недостатки и дискуссионные моменты:

1. Имеются определенные неточности при расчете вклада электроконвекции на мембранах МА-41М и МА-41М* (модифицированные поли-N,N-диаллилморфолиний бромидом). В частности, для расчета вклада электроконвекции используется предельный электродиффузионный ток, рассчитанный на основе параметров поверхности исходной мембраны МА-41 (штрихпунктирная кривая на рисунке 44). Принимая во внимание методику модификации мембран, кажется очевидным использовать предельный электродиффузионный ток исходной мембраны МА-41, однако выдерживание в органических растворителях и предварительный гидролиз четвертичных аммониевых групп может повлиять на поверхность модифицированной мембраны и как следствие на величину предельного электродиффузионного тока и расчетное значение электроконвекции.

2. Необоснован выбор эквивалентной схемы для описания спектров электрохимического импеданса исходной МА-41 и модифицированных мембран (МА-41М и МА-41М*). В целом, использование предложенной эквивалентной логично и явно было сделано до автора диссертации. В данном случае целесообразно было бы сделать отсылку в тексте к первоисточнику или аналогичным работам.

3. Не совсем понятно, для чего автор работы записывает ИК-спектр с поверхности бислойной мембраны МА-41/МА-1 (рис.55)? Очевидно, что ИК-спектр бислойной мембраны со стороны нанесенного слоя (30 мкм) будет полностью идентичен спектру исходного сополимера. В данном случае наличие слоя на поверхности можно было бы доказать микрофотографий поперечного среза бислойной мембраны.

4. Не понятно по какой причине автор приводит ИК-спектр окисленного графита в натриевой форме (рис. 69), ведь согласно методике получения окисленный

графит должен быть в H-форме.

5. В некоторых местах диссертационной работы допущены опечатки, например (стр.68) отсутствует заряд противоиона (z_i) в уравнении Пирса.

Оценка содержания диссертации

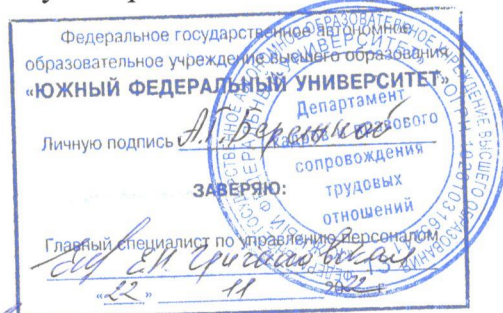
Вышеперечисленные замечания не снижают научной ценности результатов диссертации и не подвергают сомнению выводов представленной диссертационной работы.

Диссертация выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 1.4.6. Электрохимия в части 1. "Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ионпроводящих систем, электрон- и/или ион-проводящих полимеров, интеркаляционных соединений, электроактивных полимерных, неорганических, органических и композитных материалов", в части 7. "Электрохимия мембран. Явления переноса ионов и молекул в мембранных системах. Электродиализ, обратный осмос, опреснение воды и другие электромембранные процессы. Очистка растворов. Электрокинетические явления. Ион-селективные электроды".

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. В целом работа выполнена на высоком научном уровне и ее содержание удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п.п. 9-11, 13-14 (со всеми последующими изменениями), а ее автор – Бондарев Денис Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры электрохимии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» 14 ноября 2022 года, протокол №8.

Заведующий кафедрой
электрохимии химического факультета
ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет»,
доктор химических наук, доцент



Александра Григорьевна Бережная

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет"

Почтовый адрес: 344006, г. Ростов-на-Дону, Большая Садовая ул., д. 105/42

Телефон: +7-863-305-19-90; эл. почта: info@sfedu.ru