

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Бутыльского Дмитрия Юрьевича

«Исследование морфологии поверхности ионообменных мембран и ее влияния на электрохимические характеристики», представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

02.00.05 – электрохимия (химические науки)

Диссертационная работа Бутыльского Д.Ю. посвящена комплексному исследованию морфологии поверхности ионообменных мембран различными методами, изучению ее влияния на электрохимические характеристики и оптимизации параметров поверхности, определяющих массообменные характеристики мембраны.

Актуальность темы диссертации связана с возможностью существенно повысить эффективность электромембранных процессов за счет направленного регулирования рельефа поверхности ионообменных мембран (ИОМ) путем формирования неоднородностей (электрических или геометрических) с заданными параметрами, что может приводить к интенсификации электроконвективного перемешивания и, как следствие, увеличению скорости массопереноса. Способы определения параметров электрической и геометрической неоднородностей ИОМ с помощью таких методов визуализации, как оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оптическая интерферометрия, атомно-силовая микроскопия, микрокомпьютерная томография имеют ряд недостатков и ограничений, что не позволяет объективно оценить эти параметры. В связи с этим актуальным является разработка способов оценки параметров неоднородностей поверхности ИОМ, влияющих на их электрохимические характеристики, и оптимизация этих параметров.

Актуальность темы диссертационного исследования подтверждается грантовой поддержкой, оказанной Российским научным фондом (проект № 18-38-00600-мол_а – руководитель, проект № 17-08- 01538 – исполнитель), РНФ (проект № 14-19-00401 – исполнитель) и Минобрнауки России в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0030 – исполнитель)

Диссертационная работа Бутыльского Д.Ю. выполнена в ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» на кафедре физической химии и полностью соответствует паспорту специальности 02.00.05-электрохимия, по содержанию и структуре отвечает

научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата наук.

Работа состоит из введения, списка использованных сокращений, 5 глав, выводов и списка литературы. Полный объем диссертации: 129 страниц машинописного (компьютерного) текста, 38 рисунков и 4 таблицы, библиографический список, содержащий 224 наименования литературных источников.

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационного исследования, определены цель и задачи работы, показаны научная новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимости работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения о личном вкладе автора работы, о достоверности результатов, об апробации работы, её структуре и объёме.

Первая глава содержит обзор научной литературы по теме исследования. Рассмотрены наиболее часто используемые, ставшие уже классическими методы визуализации поверхности ИОМ, показаны их преимущества и недостатки, связанные со сложной структурой ИОМ, различием их свойств в сухом и набухшем состоянии, которые препятствуют объективной оценке её морфологии. Показана перспективность использования методов сканирующей электрохимической микроскопии в мембранной науке. Проанализирован научный задел в экспериментальном и теоретическом изучении влияния свойств поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики. Проведен анализ влияния морфологии поверхности ИОМ на формы вольтамперных и хронопотенциометрических кривых и спектров импеданса. Отмечено, что однозначный ответ на вопрос об оптимальном размере, форме и доле проводящих/непроводящих областей все еще не найден, а вопрос об оптимальных параметрах неоднородностей поверхности ИОМ, способствующих увеличению массопереноса, остается невыясненным. Завершает анализ литературных данных заключение о необходимости разработки, применении новых перспективных способов визуализации и оценки неоднородностей поверхности ИОМ.

Во **второй главе** всесторонне описаны объекты исследований. В качестве исследуемых мембран с электрической неоднородностью поверхности использованы разработанные и изготовленные гетерогенные мембраны М1 и М2 на основе трековых, покрытых с одной стороны пленкой сульфированного тетрофторуглеродного полимера Nafion, и образцы коммерческих мембран МА-41 и МК-40 (Щекиноазот, Россия). Кроме того, исследования параметров электрической и геометрической неоднородности проведены на целой серии мембран, обоснован их выбор, представлены основные характеристики, а также изложены методологические основы проведенных экспериментов, а именно: для исследования

использовались электрохимические методы (вольтамперометрия, хронопотенциометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия), методы визуализации морфологии поверхности (оптическая и сканирующая электронная микроскопия) ИОМ, а также разработанный способ визуализации морфологии поверхности мембран методом сканирующей электрохимической микроскопии, изложены методики проведенных экспериментов и способы обработки полученных экспериментальных данных, приводится схематическое представление разработанной установки.

Третья глава содержит результаты исследования влияния электрической неоднородности на форму хронопотенциограмм и спектров импеданса. Впервые показана возможность появления двух переходных времен на хронопотенциограммах гетерогенных ИОМ и дополнительной арки на их спектре импеданса, обусловленные наличием электрической неоднородности поверхности мембран, в то время как ранее возникновение нескольких переходных времен считалось характерным исключительно для многокомпонентных или многослойных электродных и мембранных систем.

В четвертой главе представлены результаты изучения электрической неоднородности поверхности гетерогенных ИОМ разработанным способом на основе метода сканирующей электрохимической микроскопии, а также проведена верификация полученных данных путем их сравнения с результатами, полученными классическими методами визуализации поверхности (оптическая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия). Показано, что имеется значительная корреляция локализаций проводящих областей, полученной методом СЭХМ и оптической микроскопии. Значения координат, определенные методом СЭХМ и по оптическому изображению сходятся в пределах погрешности измерений. Кроме того, установлено, что метод СЭХМ позволяет визуализировать и другого рода электрические неоднородности на поверхности ИОМ, например, приобретаемые в процессе электролиза и связанные либо с деструкцией полимера, либо с образованием слоя загрязняющих веществ на поверхности ИОМ. В частности, в рамках диссертационного исследования разработанная методика была применена для визуализации процесса осадкообразования во время электролизной обработки растворов. Она позволяет получать информацию непрерывно во времени без извлечения мембраны из ЭД ячейки. Изучено влияние электрической неоднородности на скорость массопереноса и скорость генерации ионов H^+/OH^- . для анализа влияния параметров электрической неоднородности на сверхпределный массоперенос были изготовлены и исследованы 6 образцов мембран с электрически неоднородной

поверхностью на основе гомогенной мембраны AMX-sb. На исходную мембрану наносились непроводящие полосы полиакрилата стирола, выбор параметров проводящих и непроводящих областей обусловлен теоретическими и практическими предпосылками, а также представлениями о структуре электроконвективных вихрей. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими оценками, проведенными в недавних работах в данной области научных исследований.

Пятая глава содержит результаты изучения геометрической неоднородности на поверхности коммерческих гомогенных ИОМ. Материал коммерческих гомогенных ионообменных мембран Neosepta обычно считается электрически однородным. Однако, как показано в ходе выполнения диссертационного исследования поверхность этих мембран волнистая, что обусловлено наличием армирующей сетки, и, согласно литературным данным, должно существенным образом сказываться на интенсификации массопереноса. Определение параметров геометрической неоднородности ИОМ классическими методами провести сложно из-за быстрого изменения свойств набухшего образца при контакте с воздухом в процессе визуализации. В связи с этим особый интерес представляет изучение влияния геометрической неоднородности поверхности мембраны на распределение электрического скачка потенциала, регистрируемое методом СЭХМ, непосредственно в процессе электродиализа. Обработка экспериментальных данных СЭХМ с использованием математического моделирования позволила найти значение высоты волнистости поверхности мембраны. Показано хорошее согласие между экспериментальным и теоретическим распределением потенциала в случае набухшей мембраны CMX. Понимание причин волнистости поверхности полезно для дальнейшего улучшения мембран путем оптимизации параметров геометрической неоднородности их поверхности.

Показано хорошее согласие между результатами, полученными разработанным способом на основе метода СЭХМ, классическими методами визуализации, и результатами численного моделирования. Показано влияние геометрической неоднородности на электрохимические характеристики ИОМ, скорость массопереноса и скорость генерации ионов H^+/OH^- . Необходимо отметить, что, как показали проведенные эксперименты, энергозатраты на ЭД обессоливание, которые определяются скачком потенциала, возникающим на мембране, снижаются при формировании волнистости на ее поверхности.

В заключении приведены основные выводы, сделанные автором по материалам диссертации, являются логичными, теоретически обоснованными и экспериментально

подтвержденными, полностью раскрывают содержание работы, адекватно отражающими результаты проведенных исследований в соответствии поставленной цели и задачам.

Научная новизна исследований и полученных результатов:

1. Разработан новый способ визуализации поверхности ИОМ на основе метода сканирующей электрохимической микроскопии, который позволяет получать количественные данные о геометрической и электрической неоднородностях поверхности ИОМ, сформированных при их производстве, а также неоднородностях на поверхности ИОМ, возникающих в процессе эксплуатации, например, образование осадка. Впервые показано, что наличие электрической неоднородности является причиной появления двух переходных времен на хронопотенциограммах мембран и уширения их спектров импеданса.

2. Изучена серия образцов с разной долей непроводящей поверхности, выполненной в виде полос, и впервые экспериментально установлено, что оптимальное значение этой доли близко к 10 %.

3. Впервые показано, что высота волнистости поверхности коммерческих гомогенных мембран определяется наличием армирующей сетки, может достигать до 45 – 55 мкм и вносит существенный вклад в интенсификацию массопереноса.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Выявлены закономерности влияния электрической неоднородности на поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики. Показана корреляция между параметрами электрической и геометрической неоднородностей ИОМ и распределением скачка потенциала у их поверхности, что является теоретической основой для применения метода сканирующей электрохимической микроскопии к изучению поверхности ИОМ.

Разработанный способ визуализации морфологии поверхности ИОМ в микрометровом масштабе в процессе электродиализа позволяет определить параметры электрической и геометрической неоднородностей ИОМ, а также визуализировать процесс осадкообразования на ее поверхности. Применение данного способа в промышленных условиях позволит своевременно предпринимать меры по регенерации или замене мембран в электродиализном аппарате, а также оценивать эффективную проводящую площадь поверхности мембран.

Достоверность и апробация результатов исследований обусловлено большим экспериментальным материалом, представленным в диссертации, достоверность которого подтверждается грамотным сочетанием современных методов исследования, обеспечивается использованием современного высокоточного оборудования для проведения экспериментальных исследований, подтверждается взаимно согласующимися результатами,

полученными различными методами визуализации морфологии поверхности ИОМ и электрохимическими методами исследования влияния электрической и геометрической неоднородностей их поверхности, а также непротиворечивостью и согласованностью полученных результатов с данными других авторов.

Основные результаты диссертационной работы Бутыльского Д.Ю. достаточно широко обсуждены и представлены в 13 печатных работах, в том числе 4 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, и 9 тезисов докладов на российских и зарубежных научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы.

Замечания по работе

Отмечая несомненные достоинства диссертационной работы, официальный оппонент считает необходимым обратить внимание автора на некоторые вопросы и замечания:

1. В третьей главе приводятся зависимости экспериментально определенного переходного времени от отношения заданной плотности тока к предельной. Эти данные нуждаются в пояснении, так как для мембраны МА-41 первое переходное время наблюдается не во всем диапазоне задаваемых токов, а только при двух значениях тока.
2. Автор в третьей главе приводит результаты, доказывающие влияние электрической неоднородности поверхности на форму спектров импеданса Варбурга. Возможно, в дополнение следовало бы привести результаты, показывающие возможность решения обратной задачи по определению доли проводящей поверхности коммерческих мембран путем математической обработки данных спектра импеданса.
3. В четвертой главе представлены результаты визуализации распределения скачка потенциала у поверхности мембраны, содержащей проводящую область диаметром 200 мкм. Возможно, во второй главе также следовало бы привести описание данного образца мембраны.
4. В пятой главе на рисунке 5.3 снимок поверхности сухого образца (а) лучше коррелирует с результатами визуализации распределения скачка потенциала, показанными на рисунке 5.3в, чем снимок поверхности набухшей мембраны (рисунок 5.3б). Верно ли указаны состояния мембраны на рисунках 5.3а и 5.3б?
5. В разделе 5.2 показано влияние формирования геометрической неоднородности на поверхности мембран на скорость сверхпредельного массопереноса, но не приводятся

расчеты, показывающие на сколько изменилась активная площадь поверхности исследуемых мембран, увеличение которой также может быть причиной роста предельного тока.

Следует отметить, что указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей теоретической и практической значимости исследований, выполненных на высоком научном уровне Бутыльским Д.Ю.

Заключение

Диссертационная работа Бутыльского Дмитрия Юрьевича «Исследование морфологии поверхности ионообменных мембран и ее влияния на электрохимические характеристики» является завершенным научно-квалификационным исследованием, в котором содержится решение важной научно-технической задачи.

Представленная диссертация по объему, научному уровню и конкретным практическим результатам соответствует всем требованиям пп. 9-14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Бутыльский Д.Ю. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Технология и
оборудование химических, нефтегазовых и
пищевых производств» ФГБОУ ВО
«Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А.



Кардаш М.М.
27.11.2019

Подпись профессора Кардаш Марины
Михайловны заверяю Ученый секретарь
Ученого совета ФГБОУ ВО «СГТУ имени
Гагарина Ю.А.



Салтыкова О.А.

Почтовый адрес:
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77
Тел. (8452) 99-88-11, 99-88-22
E-mail: xt.techn.sstu@yandex.ru
Тел. +7903-385-40-04