

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Порожного Михаила Владимировича
«Электрохимические характеристики ионообменных мембран с органическими
и неорганическими иммобилизованными наночастицами»,
представленную к защите на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.05 – Электрохимия

Диссертационная работа Порожного М.В. посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию влияния иммобилизации неорганических наночастиц и органических коллоидов в ионообменных мембранах на их электрохимические свойства.

Актуальность исследования связана с возможностью улучшения свойств мембран посредством целенаправленного внедрения в их структуру наночастиц. В частности, введение наночастиц оксидов металлов приводит к росту влагосодержания, проводимости и селективности мембран, а также позволяет снизить их диффузионную проницаемость. Это позволяет получить мембраны с улучшенными свойствами для приложений в водородной энергетике, в процессах газоразделения и первапорации. С другой стороны, самопроизвольное образование органических коллоидов на поверхности и в порах мембраны в процессах обессоливания, концентрирования и разделения растворов приводит к ряду нежелательных эффектов: росту диффузионной проницаемости, снижению селективности и электрической проводимости. В связи с этим актуальным является разработка физико-химической интерпретации изменения свойств мембраны в результате иммобилизации в ней наночастиц, а также соответствующей математической модели, количественно описывающей эти свойства.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации 112 страниц, 27 рисунков, 10 таблиц. Во введении обосновывается актуальность исследований по теме диссертации, приводится краткое содержание работы, характеризуются ее новизна и научная значимость, формулируются основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит обзор литературы по теме диссертации. Описаны различные способы модификации ионообменных мембран путем внедрения в их структуру наночастиц, приведено физико-химическое объяснение изменения свойств мембран в результате таких модификаций. Проанализированы различные подходы к математическому моделированию переноса ионов в мембранах с учетом влияния структуры.

В Главе 2 рассмотрены объекты исследования и основные методы. В работе исследуются пять катионообменных мембраны Nafion, четыре из которых были модифицированы наночастицами оксида кремния. Три образца были подвергнуты дополнительной функционализации и содержат пропиловые радикалы, связанные с поверхностью наночастиц. Кроме этого, в работе изучалась серия анионообменных мембран АМХ с целью выяснения влияния загрязнения (фаулинга) органическими коллоидными частицами на свойства мембран. С помощью стандартных методик определялись - обменная емкость и

влажностное содержание мембран, их диффузионная проницаемость и электропроводность, а также электрохимические характеристики (вольтамперные кривые и хронопотенциограммы).

Глава 3 посвящена обоснованию математической модели переноса ионов через мембрану с иммобилизованными наночастицами. Предложенный подход основан на микрогетерогенной модели, в которой предполагается, что мембрана состоит из двух фаз. «Гелевая фаза» включает микропористые области, содержащие полимерные цепи с фиксированными группами и заряженный раствор противоионов. «Межгелевая фаза» включает области, заполненные электронейтральным электролитом (макропоры и мезопоры за пределами двойного электрического слоя (ДЭС)). В модели коэффициент эффективной проводимости, связывающий поток ионов с градиентом электрохимического потенциала, выражается через соответствующие коэффициенты для гелевой и межгелевой фаз с помощью соотношения, учитывающего взаимное расположение этих фаз (в крайних случаях последовательное или параллельное). Для описания влияния наночастиц на свойства мембраны в диссертации предложено рассматривать межгелевую область как двухфазную систему, содержащую инертные включения (наночастицы) и раствор, состоящий из заряженной области (ДЭС вокруг частиц) и электронейтральной области. Соответствующие обобщения коэффициента эффективной проводимости в этих областях позволяют связать его с объемной долей наночастиц, зарядом их поверхности и концентрацией электролита. Показано, что результаты расчетов на основе предложенной модели хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют объяснить наличие максимума проводимости при определенном значении объемной доли наночастиц. Это является существенным достижением работы. Предложенный подход также применяется для построения модели переноса ионов в мембране с органическими коллоидными частицами, которые представляются в виде участков глобально незаряженного геля или в виде плотных непроницаемых частиц в межгелевом пространстве.

В главе 4 приводятся результаты экспериментального исследования свойств мембран с внедренными наночастицами, а также результаты расчетов на основе предложенной модели. Сравнение экспериментальных данных и результатов расчетов показало хорошее согласие и позволило количественно определить ряд параметров модели. Обнаружено, что модификация мембран наночастицами приводит к увеличению электропроводности и селективности, а также снижению диффузионной проницаемости. Взаимное расположение кривых на соответствующих концентрационных зависимостях объяснено изменением размеров наночастиц вследствие различной природы привитых функциональных групп. Показано, что влияние наночастиц на вольтамперные характеристики мембран находится в согласии с их влиянием на электрическую проводимость.

Глава 5 посвящена сравнению экспериментальных данных для мембран с органическими коллоидными частицами и результатов расчетов на основе разработанной модели. Исходные образцы мембран сопоставлены с образцами, загрязненными в результате выдерживания в сухом вине, использования в электродиализной установке для переработки растворов пищевой

промышленности, а также выдерживания в синтетическом органическом растворе. Показано, что в результате проникновения органических частиц в мезо- и макропоры и их взаимодействия с фиксированными аминогруппами мембраны, обменная емкость мембраны снижается, а подвижность ионов уменьшается. Установлено, что предложенная модель позволяет хорошо описать экспериментальные данные по электропроводности и диффузионной проницаемости на основе одного набора подгоночных параметров.

Научная новизна работы связана с разработкой физико-химической и математической моделей, позволяющих количественно учесть влияние наночастиц в объеме мембраны на ее транспортные свойства (электропроводность, диффузионную проницаемость и числа переноса). Проведена серия экспериментальных исследований свойств мембран Nafion с внедренными наночастицами, при этом показано, что разработанная модель позволяет адекватно описать экспериментальные данные. Впервые теоретически обосновано наличие максимума на зависимости удельной электропроводности мембран от объемной доли наночастиц. **Достоверность результатов** определяется соответствием между теоретическими и экспериментальными данными, использованием апробированных методик исследования.

По содержанию работы следует сделать следующие замечания:

1. На рис. 3.5 (б) видно, что при малых концентрациях логарифм проводимости для объемных долей наночастиц 0.02, 0.03, 0.05 является константой. Эта теоретическая закономерность никак не объяснена в работе.
2. На рис. 3.7 (а) показано сравнение экспериментальных данных по диффузионной проницаемости с данными расчетов для различных диаметров наночастиц. Однако, диаметр наночастиц, которые использовались в эксперименте, не указан, что не позволяет в полной мере судить о соответствии теоретических и экспериментальных зависимостей. Более того, экспериментальные данные свидетельствуют о наличии максимума диффузионной проницаемости при некоторой объемной доле наночастиц, в то время как в расчетах диффузионная проницаемость монотонно уменьшается с ростом объемной доли.
3. В разделе 4.5 обсуждается влияние наночастиц, внедренных в мембраны, на их вольтамперные характеристики (ВАХ). В частности, рассмотрена зависимость величины тока при приближении к предельному значению от типа модификации образца. Однако, закономерности ВАХ в сверхпредельных токовых режимах, показанные на рис. 4.5, не проанализированы.
4. На рис. 5.1 (б) наблюдается увеличение диффузионной проницаемости мембран после их выдержки в красном вине. Объяснение этого эффекта в рамках предложенной модели в работе не представлено.
5. В тексте имеется ряд неточностей и опечаток: на стр. 27 вместо «в уравнении 1» должно быть «в уравнении 1.1», на стр. 49 в правой части формулы (2.3) вместо знака «+» должен быть знак «-», в знаменателе правой части формулы (2.4) должна быть площадь мембраны, на стр. 51 в формуле (2.7) размерности левой и правой частей различны, на стр. 59 «обменную емкость» следует заменить на «обменной емкости».

Высказанные замечания не носят критического характера для работы. В целом, общая оценка работы является положительной.

Результаты диссертации опубликованы в 14 печатных работах, из них 4 статьи в журналах из списка ВАК, индексируемых также в Web of Science и Scopus: International journal of hydrogen energy, Мембраны и мембранные технологии (Petroleum chemistry), Journal of Power Sources, Separation and purification technology. Результаты работы также были доложены на ряде профильных конференций (MELPRO, Ионный перенос в органических и неорганических мембранах, Fundamental problems of solid state ionics).

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

В целом, диссертация Порожного М.В. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой установлены теоретические и экспериментальные закономерности влияния иммобилизованных наночастиц на электрохимические характеристики ионообменных мембран. Полученные результаты имеют существенное значение для мембранной электрохимии и могут быть использованы для улучшения характеристик мембран, используемых в топливных элементах, а также в электродеионизаторах, предназначенных для обессоливания, концентрирования и разделения компонентов.

Считаю, что диссертационная работа Порожного Михаила Владимировича соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям (раздел II «Положения о присуждении ученых степеней»), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Официальный оппонент

Рыжков Илья Игоревич

Ведущий научный сотрудник,
Доктор физико-математических наук

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), Обособленное подразделение – Институт вычислительного моделирования СО РАН

Адрес: Академгородок 50 стр. 44, 660036 г. Красноярск

Тел. +7 391 2907528, E-mail: rii@icm.krasn.ru

Я, Рыжков Илья Игоревич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Рыжкова И.И. заверяю
Ученый секретарь ИВМ СО РАН *к.ф.м.н.*



 Вяткин А.В.

05.12.2018