

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 изучению морфологии поверхности ионообменных мембран и ее влияния на электрохимические характеристики мембран. **Актуальность** данной работы обусловлена ограничениями и недостатками классических методов исследования поверхности ионообменных мембран, а также возможностью оптимизации электрохимических характеристик мембран путем формирования электрической и/или геометрической неоднородности на их поверхности.

Диссертационная работа Бутыльского Д.Ю. по содержанию, объему и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа включает введение, пять глав, выводы и список цитируемой литературы. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста и содержит 38 рисунков, 4 таблицы, список литературы из 224 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор ставит **цель исследования** – (1) установление связи между параметрами морфологии поверхности (ее структурой и формой) и электрохимическими характеристиками ионообменных мембран, (2) проведение оптимизации параметров поверхности, определяющих массообменные характеристики мембраны. В этом разделе обоснована актуальность диссертационного исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Научная новизна представленной работы заключается в разработке нового способа визуализации морфологии поверхности ионообменных мембран, выявлении закономерностей влияния электрической неоднородности поверхности мембран на их электрохимические характеристики, экспериментальном определении оптимальной доли непроводящей поверхности, при которой достигается максимальная скорость массопереноса, а также в установлении эффекта влияния армирующей сетки на параметры геометрической неоднородности поверхности.

В **первой главе** представлен обзор работ по теме диссертации; дается объективная авторская оценка способов визуализации морфологии поверхности мембран. Приведено обобщение современных представлений о влиянии морфологии поверхности ионообменных мембран на их электрохимические характеристики и на эффективность электродиализной переработки растворов.

Во **второй главе** представлены объекты исследования и экспериментальные методики. Автор выбрал в качестве объектов исследования коммерческие мембраны с преобладающей электрической и геометрической неоднородностями, а также разработал образцы с контролируемой долей электрической неоднородности и заданными параметрами геометрической неоднородности.

Результаты, представленные в **третьей главе**, объективно доказывают возможность появления двух переходных времен на хронопотенциограммах электрически неоднородных ионообменных мембран. Влияние электрической неоднородности на спектры импеданса мембран может быть использовано для прямого измерения доли проводящей поверхности гетерогенных мембран.

В **четвертой главе** представлены результаты определения параметров электрической неоднородности с использованием способа, разработанного автором. Приводится сравнение полученных результатов с данными литературы и результатами, полученными другими методами. На примере мембраны МК-40 показана возможность применения разработанного способа для исследования электрической неоднородности коммерческих образцов мембран и визуализации осадка на их поверхности, возникающего в процессе электродиализной переработки сложных растворов. Показано, что экранирование части поверхности гомогенной мембраны путем нанесения непроводящих параллельных друг другу полос приводит к росту предельной плотности тока и скорости массопереноса. Оптимальное значение доли непроводящей поверхности близко к 10 %. Полученные результаты согласуются с теоретическими представлениями и более ранними теоретическими оценками.

В **пятой главе** приведены результаты изучения геометрической неоднородности поверхности ионообменных мембран. Показано, что по измеряемому распределению электрического потенциала вблизи поверхности набухших коммерческих гомогенных мембран можно характеризовать ее геометрическую неоднородность. Этот факт подтверждается данными, полученными методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Разработанный автором способ визуализации поверхности ионообменной мембраны может быть использован для определения параметров геометрической неоднородности. Формирование волнистой поверхности приводит к снижению скорости генерации H^+/OH^- ионов и росту скорости электроконвективного перемешивания. Наличие геометрической неоднородности, специально сформированной на поверхности коммерческих мембран МК-40, способствует также снижению энергозатрат в электродиализе по сравнению с вариантом использования обычных коммерческих мембран.

В **заключении** приведены основные выводы, объективно и полно отражающие результаты проведенных исследований.

По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, и 9 тезисов докладов на российских и зарубежных научных конференциях.

Замечания, вопросы и положения для обсуждения:

Отмечая несомненные достоинства диссертационной работы Д.Ю. Бутыльского, необходимо выделить и некоторые дискуссионные вопросы и недостатки.

1. На основании исследования электрической неоднородности ионообменных мембран автор приводит аргументы в пользу возможности регистрации распределения скачка потенциала у поверхности мембраны *in situ* через определенные промежутки времени с целью визуализации процесса роста осадка на поверхности мембраны в процессе электродиализа, и это, по мнению оппонента, представляется вполне возможным. Необходимо, однако, отметить, что в работе показаны результаты визуализации осадка только для случаев, когда размер кластеров составляет 100-150 мкм. Остается невыясненным, каким образом автор намерен визуализировать осадок на ранних этапах его роста, когда размер кластеров составляет около десятка микрометров. Неясно также, как решается вопрос об учете влияния электрической и/или геометрической неоднородности исходной мембраны на результат визуализации осадка.
2. В недавних работах М.А. Андреевой и др., а также S. Mikhaylin и др. показана принципиальная возможность образования осадка в камерах обессоливания в противовес устоявшегося мнения, согласно которому осадкообразование может иметь место только в камерах концентрирования. Однако в перечисленных работах информация о наличии и структуре осадка была получена методом СЭМ после изъятия мембраны, ее высушивания и покрытия слоем металла. Оппонент считает целесообразным применить разработанный автором способ визуализации для прямого исследования осадкообразования в камерах обессоливания и количественного подтверждения результатов коллег.
3. В четвертой главе показаны результаты визуализации специально сформированной электрической неоднородности на поверхности некоторых условно гомогенных мембран, для которых автор установил корреляцию между параметрами неоднородности, определенными разработанным им способом СЭХМ, и параметрами, найденными другими известными методами. Кроме того, в диссертации приводятся результаты визуализации распределения скачка потенциала у поверхности коммерческой мембраны МК-40. Остается, однако, неясным, почему автор не дает оценку доли проводящей поверхности этой мембраны, определенной разработанным способом.
4. В пятой главе автор приводит результаты прямого измерения параметров геометрической неоднородности ионообменной мембраны с использованием разработанного способа, которые представляют интерес для эффективного практического применения электродиализа. В качестве рекомендации можно

отметить возможность использования метода СЭХМ для измерения параметров геометрической неоднородности при использовании растворов разных электролитов с разными концентрациями.

5. В пятой главе утверждается, что формирование волнистости на поверхности исследуемой ионообменной мембраны приводит к снижению энергозатрат на ЭД обессоливание. Однако автор не представляет никаких расчетов в подтверждение этого утверждения.

Перечисленные замечания не оказывают влияния на научные результаты представленной работы и не снижают ее общей положительной оценки.

Диссертационная работа Д.Ю. Бутыльского представляет собой логически выстроенное и завершенное научное исследование, которое выполнялось автором самостоятельно. Полученные результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.


Официальный оппонент считает, что диссертационная работа Бутыльского Дмитрия Юрьевича «Исследование морфологии поверхности ионообменных мембран и ее влияния на электрохимические характеристики» соответствует специальности 02.00.05 - электрохимия. Диссертационная работа соответствует всем требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции Постановления правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), как завершенная научно-квалифицированная работа, а ее автор Бутыльский Д.Ю. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент:

Доцент кафедры аналитической химии

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

кандидат химических наук (специальность 02.00.05 - электрохимия), доцент

 Елисеева Татьяна Викторовна
25.11.2019

394006, Университетская пл., д. 1,
г. Воронеж, Воронежская обл., Россия
e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru,
тел. +7 4732 208932

Подпись Елисеевой Татьяны Викторовны заверяю



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись	<u>Елисеевой Т.В.</u>
Заверяю	<u>Еф. Семенов</u>
	25.11.2019
подпись, расшифровка подписи	