

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кутенко Натальи Анатольевны на тему **«Композиты на основе гетерогенных ионообменных мембран и полианилина: получение и электрохимические свойства в растворах электролитов различной природы»**, представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки)

Актуальность темы

Мембранные технологии являются весьма перспективными, а в некоторых случаях - незаменимыми для решения задач очистки и разделения жидких сред в самых разных отраслях экономики. Свойства ионообменных мембран определяют эффективность электромембранных технологий, однако коммерческие мембраны не всегда удовлетворяют необходимым требованиям. Поэтому подбор мембранных материалов с оптимальными свойствами до сих пор остается актуальной проблемой, одним из способов решения которой является модифицирование промышленно выпускаемых мембран допантами различной природы. Перспективным модификатором является полианилин, отличающийся простотой синтеза, химической и термической стабильностью, способностью изменять селективность мембран по отношению к одно- и полизарядным ионам. Электротранспортные свойства гомогенных мембран изменяются более существенно по сравнению с гетерогенными, однако в электродиализе используются более дешевые гетерогенные мембраны, на поверхности которых до сих пор не удалось получить сплошного слоя модификатора из-за высокой неоднородности их структуры.

Научные исследования Кутенко Н.А. были поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда, а также отмечены именной стипендией администрации Краснодарского края и стипендией президента РФ для аспирантов, что также подтверждает актуальность проведенных исследований.

В работе Кутенко Н.А. получен ряд **новых научных результатов**, имеющих **теоретическую и практическую значимость**. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести следующие:

Предложен способ модифицирования анионообменных мембран сульфированным полианилином, защищенный патентом на изобретение РФ. Обнаружен интересный эффект влияния порядка воздействия реагентами на скорость полимеризации мономера, что является методологически важным результатом.

Обнаружено возрастание плотности предельного тока в результате модифицирования поверхности анионообменных мембран полианилином или его сульфированным производным, что позволяет прогнозировать перспективность использования композитных материалов в процессах электродиализа. Этот результат особенно ценен для практического применения композитов в электродиализе.

Для гетерогенных катионообменных мембран и полученных на их основе композитов с полианилином в рамках двухфазной модели проводимости рассчитаны параметры, характеризующие проводящие и структурные особенности ионообменных мембран, что позволяет провести анализ фундаментальной взаимосвязи структура – свойства этих материалов.

Установлены условия синтеза полианилина на поверхности гетерогенной мембраны МК-40, приводящие к получению композитов с анизотропной структурой и выраженной асимметрией транспортных свойств, что расширяет объекты теоретического описания явлений переноса в подобных системах.

Говоря о практической значимости, отмечу, что обнаруженное повышение проводимости электромембранной системы с модифицированной мембраной МК-40 в растворах кислот открывает перспективы для применения в более энергоэффективных режимах. Получение композитов с повышенной плотностью предельного тока (для мембраны МА-40 с ПАНИ) указывает на возможность повышения производительности электродиализного оборудования, что может иметь прямое экономическое значение.

Достоверность полученных результатов, а также обоснованность научных положений и сделанных выводов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа, согласованностью полученных результатов с известными из литературы. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня. По материалам диссертации опубликовано 22 печатные работы, из них 6 статей, опубликованных в журналах, индексируемых в системах цитирования WoS и Scopus, и рекомендуемых ВАК РФ.

Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, имеет 55 рисунков, 20 таблиц и 202 наименования списка использованных источников, 1 приложение. Работа хорошо структурирована, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованных источников. Диссертация и автореферат оформлены согласно предъявляемым к ним требованиям и изложены ясным научным языком. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертация имеет традиционную структуру. Во *введении* диссертации показана актуальность исследуемой темы и степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, выделены новые научные результаты, полученные в работе, описаны их теоретическая и практическая значимость, достоверность, личный вклад автора и сформулированы основные положения работы, выдвигаемые на защиту.

В *первой главе* представлен подробный обзор литературных источников. Детально рассмотрены методики получения композитов на основе ионообменных мембран и полианилина, а также выявлены ключевые факторы, влияющие на процесс синтеза модификатора в матрице мембраны. Особое внимание уделено методам исследования концентрационной поляризации и факторам, влияющим на параметры и форму вольтамперных характеристик.

Во *второй главе* описаны объекты исследования, а также изложены методики проведенных экспериментов и способы модифицирования ионообменных мембран. Учитывая опыт применения гетерогенных мембран в процессах электродиализа, основным критерием их успешного модифицирования полианилином автор считает асимметричность вольтамперной характеристики.

Третья глава посвящена процессу получения композитов на основе анионообменных мембран МА-40, МА-41 и полианилина или сульфированного полианилина. В ней представлены результаты изучения электрохимических свойств исходных мембран и композитных материалов в растворах электролитов различной природы. Установлено, что изменение транспортных свойств полученных композитов зависит не только от присутствия модификатора на поверхности ионообменных мембран, но и от свойств исходных мембран.

В *четвертой главе* представлено исследование, посвященное поиску условий получения композитов на основе полианилина и гетерогенных катионообменных мембран МК-40 или Ralex CMHPES с анизотропной структурой и асимметричной вольтамперной характеристикой. Показано, что даже увеличив время синтеза полианилина до 4-х часов, методом последовательной диффузии мономера и окислителя невозможно получить такие композиты, так же как путем нанесения на одну из поверхностей слоя МФ-4СК с последующим синтезом полианилина в этом слое. Проведенный анализ электротранспортных характеристик исходных мембран и композитов в растворах электролитов различной природы показал, что получение композитов на основе катионообменных мембран и полианилина с существенной асимметрией вольтамперных характеристик возможно только в условиях электродиффузии мономера и окислителя, при этом время синтеза должно составлять не менее 3-х часов.

В *заключении* приводятся выводы, которые точно и в полной мере отражают основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Квалификационная работа Кутенко Н.А. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. С учетом полученных результатов, в литературном обзоре (глава 1.4.3 диссертации) желательно было бы дать более глубокий анализ особенностей вольтамперных характеристик модифицированных мембран.

2. Было бы желательно привести теоретическое обоснование механизма образования двух предельных токов в композите МК-40/ПАНИ_300. Автор правильно описал явление, но глубокого теоретического анализа свойств биполярной границы раздела внутри мембраны не представлено. На мой взгляд, здесь помогло бы математическое описание этого явления.

3. В диссертации обсуждается разная скорость полимеризации полианилина и сульфированного полианилина, однако не описана причина этого явления. Кроме того, недостаточно обосновано использование сульфированного полианилина для модификации анионообменных мембран.

4. В качестве пожелания отмечу, что было бы полезно провести испытания полученных композитов непосредственно в процессе электродиализа многокомпонентных растворов электролитов. В работе также не хватает данных о сохранении достигнутых свойств мембран при их длительном использовании в электродиализных условиях.

5. Недостаточно обсуждены механизмы, обуславливающие различное влияние ПАНИ на мембраны МК-40 и Ralex CMHPES. Соискатель правильно отметила роль микроструктуры поверхности, но более детальное сравнение структурных параметров различных мембран было бы полезно для углубления понимания этой роли.

6. В диссертации присутствуют незначительные опечатки и неточности, например, несогласованное предложение на стр. 7.

Сделанные замечания носят частный или рекомендательный характер, не затрагивают ключевые результаты и выводы, и не мешают высоко оценить данную работу.

Заключение. Диссертация Кутенко Натальи Анатольевны на тему «Композиты на основе гетерогенных ионообменных мембран и полианилина:

получение и электрохимические свойства в растворах электролитов различной природы», является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача по изучению влияния условий получения композитов на основе гетерогенных ионообменных мембран и полианилина на их электрохимические свойства в растворах электролитов различной природы. Работа полностью соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пп. 1, 5, 7, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:
Профессор, главный научный
сотрудник химического факультета
ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет», доктор химических наук
(02.00.05 – электрохимия)



Владимир Ефимович Гутерман
10 ноября 2025 г.



Гутерман В. Е.
Ученый секретарь Совета
Южного федерального университета
Мирошниченко О.С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Южный федеральный университет»
344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42
Тел. +7-904-500-1050
e-mail: guter@sfedu.ru