

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию Екатерины Викторовны Назыровой
«Селективность и электроосмотическая проницаемость модифицированных
перфторированных сульфокатионитовых мембран»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.05 – электрохимия

Одними из основных органических ионообменных материалов, к изучению которых привлечено внимание исследователей, являются перфторированные сульфокатионитовые мембраны типа Нафион (Nafion) и отечественного аналога МФ-4СК и синтезированные на их основе композиты. Эти системы характеризуются разнообразным поведением и проявляют уникальные эксплуатационные свойства, что отразилось в их широком применении на практике. К основным областям применения таких мембран относятся получение хлора и щелочи развивающиеся электродиализные технологии. Исследование гидратных характеристик и электроосмотической проницаемости перфторированных мембран и композитов на их основе весьма актуально, поскольку эти параметры оказывают существенное влияние на концентрацию получаемой щелочи или кислоты и, как следствие, на эффективность мембранного электролиза и электродиализного концентрирования. Кроме того, в топливной индустрии исследованию свойств гомогенных протонпроводящих мембран МФ-4СК и Нафион, как основного элемента твердополимерных топливных элементов, уделяется повышенное внимание.

В настоящее время модификация мембран является одним из наиболее перспективных путей направленного повышения эффективности мембранных процессов разделения. Наряду с достижением заданных характеристик приходится сталкиваться с рядом трудностей, связанных с наличием нескольких конкурирующих факторов. Поэтому исследование таких свойств как селективность, электропроводность и электроосмотическая проницаемость мембран является актуальной научно-практической задачей. Диссертационная

работа Назыровой Е.В. как раз посвящена систематическому исследованию структурно-транспортных свойств композитных мембран.

В диссертации Назыровой Е.В. проведено сравнительное исследование селективных и электроосмотических свойств и гидратных характеристик перфторированных сульфокатионитовых мембран, содержащих модификаторы различной природы.

Рассмотрим содержание диссертации Е.В. Назыровой более подробно. Она состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения. И благодарностей. Список использованных литературных источников содержит 161 наименование.

Во введении сформулированы цели и задачи работы, актуальность темы диссертации, ее практическая значимость и выносимые на защиту положения, обозначены личный вклад автора и апробация работы, описана структура диссертации.

Первая глава посвящена обзору литературы. Сначала обозначены основные области применения перфторированных сульфокатионитовых мембран. Обоснована необходимость модифицирования для их более эффективной эксплуатации. Достаточно подробно представлены литературные сведения о модификации ионообменных мембран неорганическими компонентами, в частности наночастицами различных оксидов, гетерополиксилотами и цеолитами. Рассмотрено влияние природы и содержания модифицирующих добавок на влагосодержание, протонную проводимость, диффузионную проницаемость и др. характеристики мембран. Проанализированы возможные структурные изменения мембраны в результате модификации. Отмечено, что модификация мембраны МФ-4СК неорганическими компонентами позволяет сделать материал менее влаговисимым. Затем детально обсуждается модифицирование ионообменных мембран органическими компонентами. Основное внимание уделено системам, где модификатором служит электропроводящий полимер. Почти исчерпывающе описаны композиционные катионообменные мембраны,

полученные *in situ*, в которых в роли модификатора выступает полианилин. Здесь же рассмотрены теоретические подходы для описания структурно-транспортных характеристик ионообменных мембран. Отмечено, что существующие подходы имеют ряд существенных ограничений при описании многих свойств мембран. Обсуждены математические подходы, описывающие транспорт воды и протона через ионообменные мембраны а также модели, позволяющие описать транспортные свойства мембраны с учетом ее структуры. В частности, рассмотрена расширенная трехпроводная модель проводимости микрогетерогенной мембраны и отмечена возможность характеризовать мембрану, используя лишь одну концентрационную зависимость электропроводности. В целом, по данной главе можно заключить, что диссертант знаком не только с экспериментальными исследованиями полимерных мембранных материалов, но и с различными теоретическим моделями для описания их структуры и свойств. Заканчивается глава обоснованием выбора теоретической модели для оценки селективности модифицированных мембран и распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион. Эта глава позволяет также понять место и роль представленных в диссертации результатов.

Во второй главе приведены сведения об объектах исследования. Раскрыты способы формирования композитных мембран на основе нанонаполнителей различной природы. Охарактеризованы методики и условия проведения эксперимента, использовавшееся оборудование и подходы, привлекаемые к обработке диссертантом экспериментальных данных. Вторая глава говорит от тщательной проработке автором диссертации экспериментальных методик, высоком уровне и разнообразии освоенного им научного оборудования. Все это позволяет судить о достоверности полученных диссертантом результатов. Кроме того, эта глава позволяет заключить, что автор диссертации успешно овладел разнообразными методами исследования мембранных материалов.

Третья глава посвящена изложению установленных закономерностей влияния природы модификатора на селективность модифицированных перфторированных мембран. Селективность и проводимость мембран была исследована в водных растворах хлорида натрия и соляной кислоты. Для оценки влияния модификатора на селективность мембраны были экспериментально получены концентрационные зависимости кажущихся чисел переноса противоионов. Оценка истинных чисел переноса проводилась автором с использованием четырех различных теоретических подходов: на основании определения электродиффузионных коэффициентов противо- и коионов; с использованием расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменного материала с использованием некоторых допущений; с помощью расчета по уравнению Скачарда; с помощью порометрической кривой, базируясь на представлениях о наличии свободной и связанной воды в мембране. Существенным результатом является установленный диссертантом факт высокой селективности в разбавленных растворах модифицированных галлуазитом мембран, а также определение значения концентрации соляной кислоты, при котором наблюдается снижение чисел переноса противоионов. Напротив, для мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния и полианилином было обнаружено наиболее существенное снижение селективности. Это говорит о формировании различных структур при модифицировании мембран *in situ* (SiO_2 , полианилин) и в случае получения гибридной мембраны методом полива (нанотрубки галлуазита). В этой главе автор диссертации показал возможность применения любого из четырех использованных теоретических подходов для оценки селективности модифицированных мембран.

В четвертой главе рассмотрены результаты исследования равновесных и динамических гидратных характеристик модифицированных перфторированных мембран. Были построены концентрационные зависимости влагосодержания и гидратной емкости гелевой фазы исходных и модифицированных мембран в растворах NaCl и HCl . Дана оценка чисел

гидратации противоиона и фиксированного иона в исследованных мембранах. Здесь же обсуждается эффект более равномерного распределения воды вблизи сульфогруппы и противоиона как в растворах NaCl, так и HCl при модифицировании мембраны Нафион оксидом кремния. Приводятся результаты оценки количества относительно свободной воды в фазе геля, не входящей в первичную гидратную оболочку фиксированного иона и противоиона. В этой же главе рассмотрено влияние природы модификатора на долю воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля и от ее общего содержания в мембране. Было установлено, что введение в мембрану любого из использованных модификаторов приводит к уменьшению этого параметра. При этом для растворов HCl доля переносимой воды как в исходных, так и модифицированных мембранах примерно в 2 раза меньше, чем в растворах NaCl, что, по всей видимости, обусловлено особым механизмом переноса протона.

В целом диссертация Е.В. Назыровой написана на высоком научном уровне. В ней получен ряд новых результатов, представляющих научно-практический интерес. Среди них стоит отметить оценку распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в перфторированных мембранах, модифицированных оксидом кремния, что позволило установить влияние модификатора на долю воды, переносимую с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране. Достоверность установленных закономерностей сомнений не вызывает, поскольку при проведении всесторонних исследований использовались современные методы, анализ экспериментальных данных проведен на базе общепризнанных теоретических представлений. Полученные в работе результаты, несомненно, будут востребованы, поскольку позволяют охарактеризовать селективность перфторированных сульфокатионитовых мембран, содержащих модификаторы различной природы.

Результаты проведенных диссертантом исследований широко представлены в периодической печати и на многочисленных научных конференциях, всероссийских и международных.

Диссертация написана ясным русским языком, в изложении материала видна логическая последовательность, оформление работы осуществлено на хорошем уровне.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

В критической части отзыва, прежде всего, необходимо отметить, что представленная диссертационная работа не содержит каких-либо принципиальных ошибок. Вместе с тем, никак не умаляя достоинств рецензируемой работы, следует высказать ряд замечаний и пожеланий.

1. В п. 1.1.1 литературного обзора «Модифицирование ионообменных мембран неорганическими компонентами» было бы нелишним, не просто сослаться на оригинальную работу, но и указать в самом тексте диссертации чуть подробнее условия модификации мембран, привести характеристики использованных модификаторов. Как это было сделано в случае модификации полианилином. На рисунке 2 не указано содержание модификатора.

2. При описании расширенной трехпроводной модели (с. 39) не раскрывается физический смысл структурных параметров f и α .

3. Объекты исследования. Хотелось бы более четкого обоснования выбора объектов исследования. В разделе 2.1 диссертации можно было бы подробнее описать методики модифицирования, а не просто ссылаться на публикации с ними; привести в тексте больше информации о характеристиках модификаторов (для SiO_2 и галлуазита), что сделает более обоснованными выводы по работе. В работе использованы три серии образцов перфторированных мембран, в одной из которых использована Нафийон, а в остальных – МФ-4СК. Использование одной мембраны в качестве базовой позволило бы оптимизировать экспериментальное время, а результаты, касающиеся влияния природы модификатора на свойства мембран, выглядели бы более убедительными.

4. Автор пишет о важности удаления пузырьков воздуха из ячейки для определения электроосмотической проницаемости мембран, однако из текста диссертации не совсем ясно, каким образом и в какой момент времени удаляли.

5. Метод контактной эталонной порометрии. Поскольку исследуемые автором мембраны не являются типичными пористыми телами, было бы не лишним указать, какими допущениями руководствовался диссертант при постановке и проведении экспериментов и как учитывалась собственная пористость наполнителя. Стоило бы прокомментировать такие источники ошибок измерений, как, например, неоднократными взвешиваниями, погрешности определения порометрической кривой эталона и др., а также влияние продолжительности измерений на результат.

6. На рисунке 20 хотелось бы видеть величину ошибок измерений, а при его обсуждении – комментария относительно различного хода кривых для модифицированной мембраны Нафион/SiO₂ в растворах соли и кислоты (для исходной мембраны эти зависимости схожи для обеих сред).

7. Было бы полезно, возможно, в будущем проверить, как будут меняться полученные автором диссертации результаты при варьировании содержания модификатора в мембране и размера вводимых частиц.

8. При обсуждении результатов по модифицированию мембран нанотрубками галлуазита корректнее бы приводить данные (например, в случае рис. 26, рис. 33) не только для исходной мембраны и МФ-4СК+Hall+Fe/Pt, но и для системы МФ-4СК +Hall, то есть не содержащей наночастиц металла.

9. Формулировка «Из рисунка {29} видно, что во всем исследованном диапазоне концентраций растворов HCl наибольшей удельной электропроводностью обладает образец МФ-4СК+2%Hall+Pt» не совсем убедительна: с исходной мембраной следовало бы сравнивать два образца МФ-4СК+2%Hall+Me, в которых а) частицы одного и того же металла локализованы на поверхности нанотрубок (первый образец) и – внутри (второй образец), или б) частицы Pt (первый образец) и Fe (второй образец) локализованы в одной и той же части нанотрубок.

10. Автор пишет: “Как видно из таблицы, введение в исходную мембрану Нафион гидратированного оксида кремния приводит к увеличению влагосодержания... Это обусловлено наличием гидрофильного компонента в порах мембраны, что приводит к раздвижению цепей полимерной матрицы, инициируя появление дополнительного пространства для удержания воды”. Данное утверждение весьма полезно было бы визуализировать, используя, например, данные электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

11. Нелишним было бы оценить точность, с которой автор определил параметр A , характеризующий структуру гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион.

12. После слов «Оценка доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от ее общего содержания в мембране МФ-4СК в растворах HCl показала, что введение в матрицу мембраны нанотрубок галлуазита с частицами металлов приводит к уменьшению этого параметра» хотелось бы видеть физикохимическое объяснение наблюдаемому эффекту.

13. Имеются замечания по оформлению. Работать с литературными источниками было бы намного удобнее (и привычнее), если бы автор выстроил нумерацию в порядке появления ссылки на источник в тексте, как это принято в научной периодике. Некоторым рисункам (рис. 14 – 16) явно недостает дополнительных подписей. Содержание раздела 3.1 “Способы оценки селективности мембран” лучше было бы изложить в литературном обзоре. В таблицах 3 и 6 значения одних и тех же параметров приводятся с разной точностью. Встречаются опечатки.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Диссертационная работа Назыровой Е.В. на тему «Селективность и электроосмотическая проницаемость модифицированных перфторированных сульфокатионитовых мембран» выполнена на высоком научном уровне и полностью отвечает требованиям п.п. 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), применительно к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия (п.п. 1, 2, 4, 8), а ее автор, Назырова Екатерина Викторовна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Кандидат химических наук
старший научный сотрудник



Иван Николаевич Сенчихин

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
119071, г. Москва,
Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
тел.: +7.495.955.44.41;
e-mail: usekretar@phych.ac.ru

Подпись И.Н. Сенчихина заверяю
Ученый секретарь ИФХЭ РАН к.х.н.
27.02.2017 г.



Ирина Германовна Варшавская