

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Антипова Анатолия Евгеньевича
о диссертационной работе «Модифицированные и бислойные мембраны с функциональными группами на основе гетероциклических аммониевых оснований: получение, электрохимические характеристики и стабильность»,
представленной Бондаревым Денисом Александровичем
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Диссертация Д.А. Бондарева «Модифицированные и бислойные мембраны с функциональными группами на основе гетероциклических аммониевых оснований: получение, электрохимические характеристики и стабильность» является научно-квалификационной работой, которую в свете Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции от 11.09.2021 г) можно квалифицировать как работу, в которой содержится решение научной задачи получения и характеристики новых мембранных материалов, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний – современной электрохимии и электрохимической энергетики. Также в данной работе изложены соответствующие новые научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны. Таким образом она отвечает критериям, сформулированным в разделе II Постановления.

АКТУАЛЬНОСТЬ ДИССЕРТАЦИИ

Основная задача работы по разработке и исследованию новых поверхностно модифицированных и двухслойных мембран безусловно актуальна. Недосток полимерных мембранных материалов в России в последние годы был одним из существенных факторов, сдерживающих развитие как технологий электродиализа, так и (если взглянуть более общо) отраслей мембранных технологий и электрохимической энергетики в целом. После событий февраля 2022 года необходимость в импортозамещении зарубежных мембранных материалов значительно увеличилась, что дополнительно увеличивает актуальность представленного исследования.

Денисом Александровичем Бондаревым развиты и детально описаны не только подходы к синтезу и охарактеризованию новых полимерных модификаторов для ионообменных мембран, но и разработаны способы модификации промышленных анионообменных мембран, получения гомогенных, бислойных и биполярных мембран на основе водонерастворимых сополимеров. Установление механизмов переноса ионов при

сверхпределных токовых режимах через полученные гомогенную, бислойную и модифицированные мембраны является при этом несомненной заслугой диссертанта.

ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертантом разработаны способы модификации промышленных ионообменных мембран, позволяющие существенно повысить их электрохимическую стабильность и полезный массоперенос при наиболее интересных с прикладной точки зрения режимах эксплуатации – высокоинтенсивных токовых режимах. Следует отметить, что прикладное значение проведенных работ подтверждает и то обстоятельство, что разработанные мембраны защищены патентами РФ № 190582 и № 194918.

ОБОСНОВАННОСТЬ И НОВИЗНА ДИССЕРТАЦИИ

Обоснованность и новизна диссертационной работы Д.А. Бондарева гарантируется 11 публикациями, в том числе 3 статьями, опубликованными в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также 2 статьями в журналах перечня ВАК РФ. Соискатель внес личный вклад в детальное описание механизмов химической и электрохимической деструкции анионообменных мембран с функциональными группами на основе стабильных гетероциклических аммониевых оснований, впервые комплексно представил результаты анализа факторов, приводящих к увеличению гидрофильности поверхности бислойной и гомогенной анионообменных мембран, негативно сказывающихся на развитии электроконвекции в таких системах.

ДОСТОВЕРНОСТЬ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОЛОЖЕНИЙ ДИССЕРТАЦИИ

Достоверность теоретических положений, выносимых Д.А. Бондаревым на защиту, обеспечивается разносторонним подходом к синтезу и охарактеризованию новых поверхностно модифицированных и двухслойных мембран (глава 2), а также прямым экспериментом (главы 3, 4 и 5). Достоверность полученных результатов исследования подтверждается использованием современных электрохимических, физических и физико-химических методов исследования, равно как и тем фактом, что основные результаты согласуются с имеющимися литературными данными.

ВНУТРЕННЕЕ ЕДИНСТВО ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация Д.А. Бондарева состоит из 5 глав. В главе 1 дан анализ современного состояния проблемы изучения эффектов концентрационной поляризации ионообменных мембран при сверхпределных токовых режимах, механизмов деструкции ионообменных фрагментов, а также представлены наиболее известные способы модификации анионообменных мембран. В главе 2 представлена общая методология работы: описаны

объекты и методы исследования, схемы установок и электрохимических ячеек, использованных в данной работе. В главе 3 соискатель сконцентрировал усилия на описании синтеза и доказательном представлении структуры поли-N,N-диаллилморфолина бромиды, равно как подробно остановился на анализе электрохимических характеристик и стабильности модифицированных данным полиэлектролитом анионообменных мембран МА-41. Глава 4 посвящена вопросам получения и исследования водонерастворимого сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата, а также представляет результаты исследования электрохимических характеристик и стабильности гомогенной и бислойной мембран, полученных на его основе. Заключительная глава 5 предлагает результаты проведенного соискателем поиска эффективных направлений практического применения разработанных полимерных модификаторов и мембран на их основе.

Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, проиллюстрирована 72 рисунками и 11 таблицами. Диссертацию связывает воедино фундаментальный подход соискателя к многостороннему теоретико-экспериментальному рассмотрению процессов массопереноса и переноса заряда в различных мембранных системах, функционирующих в высокоинтенсивных токовых режимах.

САМОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ СОИСКАТЕЛЯ

Диссертационная работа Д.А. Бондарева выполнена под научным руководством доктора химических наук, профессора В.И. Заболоцкого. Вместе с тем, можно с уверенностью сказать, что диссертация написана соискателем самостоятельно. Самостоятельность соискателя также подтверждается тем, что Д.А. Бондарев стоит первым или вторым автором в публикациях по теме диссертации.

ССЫЛКИ НА ЛИТЕРАТУРУ

Список литературы насчитывает 176 наименований. Цитирование публикаций других авторов оформлено с соблюдением авторских прав.

АВТОРЕФЕРАТ

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

ЗАМЕЧАНИЯ по диссертационной работе Д.А. Бондарева «Модифицированные и бислойные мембраны с функциональными группами на основе гетероциклических аммониевых оснований: получение, электрохимические характеристики и стабильность»:

- Соискатель по ходу работы неоднократно отмечал, что «превышение предельного экспериментального тока над рассчитанным электродиффузионным, в случае с

использованием ВМД, обусловлено развитием электроконвекции». Могут ли для данной модельной системы (ВМД) создаваться условия, когда превышение предельного экспериментального тока обусловлено иными факторами помимо электроконвекции, возможно ли протекание паразитных электрохимических процессов в ходе выполняемых соискателем экспериментов, дающих вклад в интегральное значение экспериментального тока?

- Требуется дополнительное уточнение тезиса из главы 4 «Ресурсные испытания проводили при плотности электрического тока в два раза превышающей предельный» в части достаточности двукратного превышения по величине предельного тока в системе для наблюдения стабильных механизмов переноса ионов в сверхпредельных токовых режимах. Чем обусловлена именно двукратное увеличение данной величины, достаточно/избыточно ли оно?
- В автореферате диссертации на стр. 5 формулировка первой задачи работы носит несогласованный характер: «... полимерные модификаторы для ионообменных мембраны, содержащие кватернизированные атомы ...».

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ по диссертационной работе Д.А. Бондарева «Модифицированные и бислойные мембраны с функциональными группами на основе гетероциклических аммониевых оснований: получение, электрохимические характеристики и стабильность»

- Д.А. Бондаревым получен новый сополимер N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата, содержащий стабильные гетероциклические аммониевые основания, а также определены оптимальные условия его синтеза, охарактеризовано спектральными методами (ИК-, ЯМР 1H-спектроскопия) его строение.
- Д.А. Бондаревым разработаны способы модификации промышленных ионообменных мембран, позволяющие существенно повысить их электрохимическую стабильность и полезный массоперенос при наиболее интересных с прикладной точки зрения режимах эксплуатации – высокоинтенсивных токовых режимах. Также соискателем разработаны способы получения гомогенной, бислойной (с одинаковым зарядом матриц), модифицированной и биполярной (с противоположным зарядом матриц) мембран.

Учитывая вышеизложенное, считаю, что диссертационная работа «Модифицированные и бислойные мембраны с функциональными группами на основе гетероциклических аммониевых оснований: получение, электрохимические

характеристики и стабильность» представляет собой законченную научно-квалификационную работу и соответствует требованиям к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9 - 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» согласно Постановлению Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (в редакции от 11.09.2021), а её автор – Бондарев Денис Александрович – заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:
Заместитель начальника управления научно-методического руководства и экспертной деятельности федерального государственного бюджетного учреждения "Российская академия наук"
Доктор химических наук
(специальность 02.00.05 - электрохимия)

7 ноября 2022г.

Антипов Анатолий Евгеньевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук"
Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т., 14
рабочий телефон: +7(963)6941963
e-mail: 89636941963antipov@gmail.com

