

## ОТЗЫВ

### официального оппонента на диссертационную работу Бондарева Дениса Александровича " Модифицированные и бислойные мембраны с функциональными группами на основе гетероциклических аммониевых оснований: получение, электрохимические характеристики и стабильность" на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки)

**Актуальность темы.** Важной и актуальной задачей электрохимии мембранных процессов является разработка стабильно функционирующих под действием градиента потенциала селективных ионообменных мембран, которая может осуществляться как по пути синтеза новых, так и по пути модификации производимых промышленных мембран. Именно на это и направлена данная работа. Ионообменные мембраны играют ключевую роль в процессах традиционного и реверсивного электродиализа, электродеионизации, электродиализа с биполярными мембранами, емкостной деионизации, в создании топливных элементов. Они должны быть не только селективными и механически прочными, но и устойчивыми в агрессивных средах, выдерживать высокие напряжения без ухудшения своих важнейших характеристик. Требуется обеспечить эффективную работу мембран в сверхпредельных режимах электродиализа, когда на межфазной границе мембрана-раствор протекает реакция диссоциации воды, скорость которой зависит от типа функциональных групп ионообменного материала. Разработке новых стабильных мембран с низкой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды, мембран, обладающих другими заданными свойствами, с использованием различных методических подходов посвящена данная работа. Это и обуславливает **актуальность** и **перспективность** диссертационного исследования.

В соответствии с поставленной целью автором получены следующие основные результаты, составляющие **новизну** данной диссертационной работы:

1. Синтезированы полиэлектролиты на основе N,N-диаллил-N,N-диметиламмония хлорида (ДАДМАХ) и этилметакрилата для разработки новых анионообменных мембран и модификации промышленных образцов с целью увеличения их электрохимической стабильности, обеспечения более низкой каталитической активности в реакции диссоциации воды. Подтверждена структура полиэлектролита и его стабильность спектральными методами.

2. Разработаны новые мембраны разных типов (модифицированные гетерогенные, гомогенная, бислойные), содержащие в качестве ионогенных групп гетероциклические аммониевые основания и обеспечивающие достоверно доказанные автором снижение вклада продуктов диссоциации воды на межфазной границе мембрана-раствор в массоперенос и увеличение вклада электроконвективного потока. Изучены структурные и электрохимические характеристики полученных мембран.



3. Установлено увеличение селективности полученных бислойных катионообменных мембран с разной толщиной анионообменного слоя к однозарядным катионам для раствора, содержащего ионы кальция и натрия.

4. Описаны и подтверждены механизмы деградации разработанных мембран, содержащих гетероциклические аммониевые основания, на основе сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата, а также на основе поли-N,N-диаллилморфолина.

5. На основе промышленной катионообменной мембраны МК-40 и синтезированного автором сополимера ДАДМАХ-этилметакрилата, обладающего анионообменной функцией, получена асимметричная биполярная мембрана с низким перенапряжением биполярной области и высокой каталитической активностью за счет использования окисленного графита на межфазной границе монополярных слоев.

**Теоретическая значимость** полученных результатов заключается в описании вкладов сопряженных эффектов концентрационной поляризации в механизме транспорта ионов раствора через новые (впервые полученные) модифицированные и бислойные ионообменные мембраны с функциональными группами на основе гетероциклических аммониевых оснований в сверхпредельном токовом режиме. Исследованы особенности механизма деградации модифицированной, гомогенной и бислойной мембран под действием химических факторов и при плотности тока, превышающего предельный.

**Практическая значимость.** Имеющиеся практические потребности электромембранных технологий стимулируют постановку задач диссертационного исследования, нацеленных на создание новых мембран, выявление их специфических свойств и поиск условий, оптимизирующих их эксплуатацию. Практическая значимость работы определяется предложенными подходами и способами модифицирования мембран, получения модификаторов для создания мембран с регулируемыми характеристиками. Результаты исследований имеют хорошие перспективы использования в практике электромембранных технологий. Получено два патента Российской Федерации на предложенные способы получения мембран. Показана возможность увеличения селективности к однозарядным ионам у полученных бислойных мембран на основе промышленной мембраны МК-40 с тонким анионообменным слоем синтезированного сополимера, что позволяет использовать их для разделения двух- и однозарядных катионов. Получена новая биполярная мембрана с окисленным углеродом в качестве катализатора в межфазной области.

**Достоверность результатов** работы подтверждается тем, что исследования основаны на известных методологических подходах, полученные теоретические результаты не расходятся с экспериментом, в том числе, не противоречат известным из научной литературы сведениям. Выполненный эксперимент базируется на известных в электрохимии и физической химии ионообменных материалов методах. Работа прошла достойную апробацию, в том числе, по материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, найденные технические решения защищены двумя патентами РФ. Работа имеет



плановый характер, а выполнение ее определенных разделов поддержано субсидиями и грантами российских научных фондов и Минобрнауки.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 основных глав, заключения, списка литературы, включающего 176 библиографических наименований, она изложена на 137 страницах, содержит 72 рисунка, 11 таблиц.

Автореферат довольно полно отражает содержание диссертации.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, поставлены цель и задачи работы, обоснована ее научная и практическая значимость, выделена новизна работы, сформулированы защищаемые научные положения, определен личный вклад автора.

**В первой главе**, построенной как обзор литературы, показаны возможные механизмы деструкции ионогенных групп и способы модификации анионообменных мембран, рассмотрены структурные особенности анионообменных полиэлектролитов, проявляющих высокую химическую и электрохимическую стабильность в условиях высокоинтенсивного электролиза. В целом, литература по указанной тематике рассмотрена достаточно полно и основательно. Особенно информативны разделы, посвященные модифицированию анионообменных мембран и синтезу полиэлектролитов для модификации. Ясность и логика изложения свидетельствуют о высоком уровне понимания автором рассматриваемых вопросов. Проведенный анализ данных литературы позволил обоснованно подойти к постановке задач работы и достаточно четко показывает роль и место выполненных Д.А. Бондаревым исследований.

**Во второй главе** диссертации обоснован выбор объектов и методов исследования. Автором применен комплекс современных физико-химических методов анализа. Оценка электрохимических характеристик мембран проведена на основе данных методов вольтамперометрии (установка с вращающимся мембранным диском), электрохимической импедансной спектроскопии. Свойства поверхности изучены методом АСМ, а также на основе измерения контактного угла смачивания. Структуру полученных модификаторов подтверждали методами ИК-спектроскопии (с использованием МНПВО) и спектроскопии ЯМР. Для количественного анализа компонентов растворов использованы методы ионной хроматографии и протолитометрии.

**В третьей главе** описаны методики синтеза модификатора поли N,N-диметилморфолина бромид и получения модифицированных анионообменных мембран МА-41М с его использованием. Показано, что модификация одинаково эффективна и в органической, и в водной фазе. Структура модификатора подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Исследованы электрохимические характеристики полученных мембран в сравнении с мембраной МА-41, методом вольтамперометрии на установке с вращающимся мембранным диском установлено существенное увеличение предельного тока и сдвиг начала диссоциации воды в область более высоких значений скачка потенциала. Показана более низкая каталитическая активность модифицированных мембран и значительное увеличение вклада электроконвективного переноса. Оценен вклад



различных механизмов массопереноса ионов раствора в сверхпределном токовом режиме. Проведены ресурсные испытания модифицированных мембран, для оценки их стабильности применен метод электрохимической импедансной спектроскопии. Оценка эффективной константы скорости диссоциации воды в ресурсных испытаниях показала изменение каталитической активности модифицированных мембран при длительной работе (50ч.), что связано с деградацией модифицирующего слоя. С использованием метода ИК-спектроскопии автором доказано, что это связано с десорбцией полимерного модификатора, а не деструкцией гетероциклических четвертичных аммониевых групп.

**Четвертая** глава посвящена разработке и исследованию новых гомогенной и бислойной анионообменных мембран, полученных с использованием сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата, методика синтеза которого подробно описана, структура доказана спектральными методами. Представлены вольт-амперные характеристики новых мембран в системе с вращающимся мембранным диском, обеспечивающим равнодоступность поверхности в диффузионном отношении. Отмечено, что более низкий вклад электроконвективной составляющей для исследуемых мембран обусловлен существенно большей долей ионного транспорта по электродиффузионному механизму. Представлено сравнение вкладов в массоперенос различных механизмов, обусловленных сопряженными эффектами концентрационной поляризации при плотности тока, превышающей предельную. Очень важным результатом представляется доказательство электрохимической стабильности мембран (модификатора) на основе ДАДМАХ и этилметакрилата, сохранение ими низкой каталитической активности в реакции диссоциации воды (вклад этого эффекта менее 3,5%). Изменение длины плато предельного тока ВАХ, а также незначительное изменение значения предельного тока (табл.9) после ресурсных испытаний доказательно объясняется изменением гидрофобности поверхности. Четвертичные гетероциклические группы сохраняются в поверхностном слое мембран после ресурсных испытаний.

В **главе 5** изучены новые модифицированные катионообменные (с разной толщиной анионообменного слоя) и биполярные мембраны на основе промышленной катионообменной мембраны МК-40 и полиэлектролита на основе ДАДМАХ и этилметакрилата. Как установлено автором, нанесение анионообменного слоя (от 6 до 28 мкм) на мембрану МК-40 приводит к существенному снижению коэффициента селективной проницаемости в паре  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ . Таким образом, модифицированная мембрана становится более селективна к однозарядным катионам по сравнению с серийной. С применением сополимера ДАДМАХ и этилметакрилата получена также эффективная биполярная мембрана с подтвержденным низким перенапряжением биполярной области и достаточно высокой каталитической активностью за счет использования окисленного графита, содержащего карбоксильные группы, на межфазной границе монополярных слоев.



Найденные экспериментальные и теоретические закономерности полностью отражены в основных выводах по диссертационной работе, приведенных в **заключении**.

По работе можно сделать некоторые **замечания**:

1. Широкий спектр используемых методов исследования и анализа представляется важным достоинством диссертационной работы, однако, не для всех применяемых автором методик указаны характеристики воспроизводимости экспериментальных данных.
2. Одним из наиболее интересных результатов диссертационной работы представляется оценка вкладов сопряженных эффектов концентрационной поляризации в массоперенос ионов через разработанные анионообменные мембраны в сверхпредельном токовом режиме (Табл.10). Однако возникает вопрос обоснования выбранных значений скачка потенциала, при которых это делается (Рис. 44 и Рис. 57), соотнесение со степенью превышения предельного тока для разных мембран.
3. После 50 ч. ресурсных испытаний, как показали исследования автора, произошла десорбция полимерного модификатора (поли-N,N-диаллилморфолина) с поверхности гетерогенной мембраны МА-41. Есть ли путь это предотвратить?
4. Какова возможная причина разной формы зависимости сопротивления импеданса Геришера от безразмерной плотности тока для свежей модифицированной мембраны и работавшей в испытаниях разной продолжительности? (Рис.49)
5. В работе есть некоторые технические недостатки.

На полученных ИК-спектрах не указаны волновые числа для конкретных обсуждаемых пиков, что затрудняет соотнесение их с описанием в тексте диссертации. Пропускание ИК-излучения, согласно шкале оси ординат, отложено в долях, а в подписях к данной оси оно фигурирует в процентах.

Автором не приводятся исходные концентрации растворов хлорида натрия ни в методической части, ни в экспериментах получения вольт-амперных характеристик мембран в системе с вращающимся мембранным диском, хотя, конечно, ее можно примерно оценить.

Сделанные замечания носят рекомендательный или дискуссионный характер и несколько не умаляют значимости выполненной работы, в которой решена важная для электрохимии мембран научная проблема: разработка новых поверхностно модифицированных, бислойных и биполярных мембран на основе не токсичных и обладающих высокой электрохимической стабильностью полимеров.

Выдвинутые на защиту научные положения и сделанные выводы в полной мере обоснованы.

**Заключение.** Диссертация Бондарева Дениса Александровича "Модифицированные и бислойные мембраны с функциональными группами на основе гетероциклических аммониевых оснований: получение, электрохимические характеристики и стабильность" является цельной и законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия. По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени обоснованности положений и выводов диссертационная работа Бондарева Д.А. удовлетворяет всем критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, с изменениями от 11.09.2021 г., а ее автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата наук по специальности 1.4.6 Электрохимия (химические науки).

08.12.2022 г.

Официальный оппонент:  
Заведующий кафедрой аналитической химии  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Воронежский государственный университет»  
кандидат химических наук  
(специальность 02.00.05 - электрохимия), доцент

Елисеева Татьяна Викторовна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»  
Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1  
рабочий телефон: +7 473 2208362  
e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

