

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Порожного Михаила Владимировича
**«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН С
ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ»**,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.05 – электрохимия

Диссертационная работа Порожного Михаила Владимировича посвящена комплексному изучению электрохимических характеристик ионообменных мембран с иммобилизованными наночастицами.

Внедрение неорганических частиц в структуру мембран может приводить к улучшению их свойств применительно к различным процессам разделения и генерации энергии. В частности, иммобилизация наночастиц позволяет повысить влагосодержание, термостойкость и электрическую приводимость протонообменных мембран, широко используемых в топливных элементах. Таким образом, модифицирование ионообменных мембран путем внедрения неорганических частиц оксидов различных металлов является перспективным способом повышения эффективности и производительности процессов в различных приложениях. Помимо этого, большой интерес представляет влияние иммобилизованных частиц не только на свойства объема, но и на свойства поверхности.

Образование органических коллоидных частиц при использовании мембран в электродиализной переработке растворов винной и молочной промышленности, напротив, приводит к снижению обменной емкости, электрической проводимости и существенному уменьшению жизненного цикла мембран. Для борьбы с таким явлением, называемым фаулингом, важно глубже понимать механизмы, лежащие в его основе.

Перечисленные эффекты представляют большой научный интерес для современной мембранной электрохимии, поэтому тема диссертационной работы представляется **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы заключается в комплексном подходе к изучению влияния иммобилизованных неорганических наночастиц одновременно на свойства объема и поверхности катионообменных мембран. Впервые установлена корреляция между величиной плотности тока вблизи предельного значения и удельной электропроводностью. Проведено экспериментальное исследование концентрационных зависимостей удельной электропроводности и других электрохимических характеристик серии образцов мембран с различными свойствами функционализированной поверхности внедренных наночастиц. Впервые установлена и интерпретирована корреляция между параметрами вольтамперных характеристик, хронопотенциограмм и значениями удельной электропроводности мембран. В рамках предложенной физико-химической интерпретации, объясняющей различное влияние иммобилизованных наночастиц различной природы, разработана математическая модель, позволяющая адекватно количественно учесть такое влияние на комплекс транспортных характеристик мембран, а также объяснить наличие максимума на зависимости удельной электропроводности мембраны от объемной доли внедренных заряженных наночастиц.

Теоретическая значимость заключается в разработанных физико-химической и математической моделях, позволяющих объяснить вид концентрационной зависимости удельной электропроводности в растворах малой концентрации (прирост электропроводности с разбавлением раствора) и установить причины и механизмы, по которым в ту или иную сторону изменяются свойства мембран в результате образования в их структуре наночастиц различной природы (неорганические или органические коллоидные наночастицы).

Практическая значимость диссертационной работы заключается в возможности использования полученных результатов для разработки новых ионообменных мембран с улучшенными характеристиками применительно к различным процессам разделения и топливным элементам. Установленные механизмы и разработанная модель дают возможность целенаправленно выбирать способ модификации мембран и заранее определять их транспортные характеристики.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается использованием современного оборудования и взаимодополняющих методов исследования, согласованностью экспериментальных и теоретических данных, соответствием полученных данных результатам, представленным в литературных источниках, а также основательной апробацией результатов работы на многочисленных профильных научных конференциях и опубликованием основных положений диссертационной работы в авторитетных научных журналах.

Основные результаты работы.

Диссертационная работа изложена на 112 страницах, включает 27 рисунков, 10 таблиц и содержит введение, 5 глав, заключение и список литературы, содержащий 172 наименования использованных источников.

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертационной работы, четко сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимости, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* приводится литературный обзор, посвященный теме исследования. Описаны основные представления о структуре и свойствах ионообменных мембран. Рассмотрены основные подходы к математическому моделированию процесса переноса в мембранах, особое внимание при этом уделено подходам, учитывающим влияние структуры мембран на их свойства. Проанализированы различные способы модифицирования ионообменных мембран с целью улучшения их свойств, рассмотрено объяснение влияния наночастиц на свойства мембран в рамках физико-химической модели. Описана проблема фаулинга и связанные с ней вызовы.

Во *второй главе* описаны объекты исследования, а также изложены методики проведенных экспериментов и способы обработки полученных экспериментальных данных.

В *третьей главе* представлена разработанная математическая модель переноса ионов в мембране, содержащей иммобилизованные частицы. Она базируется на известной микрогетерогенной модели и вытекает из предложенной физико-химической интерпретации влияния внедренных частиц на транспортные характеристики мембран, в соответствии с которой наночастицы формируются в межгелевых промежутках, не затрагивая микропористую гелевую фазу мембраны. Предполагается, что непроводящее тело наночастицы и формирующийся вокруг нее двойной электрический слой (ДЭС),

концентрация противоионов в котором превышает концентрацию в электронейтральном растворе, вытесняют часть электронейтрального раствора из порового пространства, что и приводит к изменению транспортных характеристик мембраны. Результаты расчетов с использованием разработанной модели сравниваются с литературными экспериментальными данными и демонстрируют хорошее согласие.

В *четвертой главе* приведены результаты экспериментального исследования характеристик серии мембран с различными иммобилизованными неорганическими наночастицами на основе оксида кремния, а также результаты теоретических расчетов с использованием разработанной модели. Проведен анализ экспериментальных данных с точки зрения химической структуры функционализированной поверхности наночастиц. Впервые установлена корреляция между параметрами вольтамперных характеристик, хронопотенциограмм и значениями удельной электропроводности мембран. Особенности формы концентрационных зависимостей удельной электропроводности объясняются присутствием ДЭС у поверхности внедренных частиц, объем которого растет при уменьшении размера частиц. Толщина ДЭС растет также с уменьшением концентрации раствора, что при определенных соотношениях параметров структуры мембраны приводит к увеличению значения электропроводности. Отмечается, что основным фактором, определяющим увеличение плотности тока при заданном значении скачка потенциала на вольтамперных кривых исследуемых мембран, также является присутствие ДЭС, принадлежащего внедренным частицам. Таким образом, устанавливается корреляция между удельной электропроводностью и вольтамперными характеристиками мембран.

В *пятой главе* представлены результаты сравнения транспортных характеристик исходных образцов анионообменных мембран и образцов с образовавшимися органическими коллоидными наночастицами. Представлены результаты математического моделирования концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости, которые демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными.

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

Отмечая несомненные достоинства диссертационной работы, официальный оппонент считает необходимым обратить внимание автора на некоторые **вопросы и замечания**:

1. В диссертационной работе обсуждается, что основной причиной увеличения удельной электропроводности мембран с иммобилизованными частицами оксида кремния является наличие ДЭС у поверхности частиц. Однако у стенок пор мембраны также присутствует ДЭС, чья толщина растет с разбавлением раствора, что должно приводить к тем же эффектам. Но его присутствие и влияние на транспортные характеристики мембран в диссертационной работе не обсуждается.
2. В диссертации много раз повторяются рассуждения о влиянии пористой структуры как самих мембран, так и иммобилизованных частиц на функциональные характеристики полученных мембран, однако порометрических измерений в данной работе почему-то не проводилось. А между тем, такая информация позволила бы, в частности, определить площадь поверхности стенок пор и соответствующего ДЭС самой мембраны а также площадь поверхности пор внедренных частиц и соответствующего ДЭС.

3. В четвертой главе представлены экспериментальные данные по концентрационной зависимости удельной электропроводности. Эта зависимость имеет достаточно интересный вид в разбавленных растворах: наблюдается отклонение от линейного закона (увеличение электропроводности с уменьшением концентрации раствора), что достаточно убедительно объясняется присутствием ДЭС у поверхности наночастиц. Однако экспериментальное определение диффузионной проницаемости было выполнено в диапазоне более высоких концентраций. С чем это связано? Интересно было бы увидеть, какой характер имела бы концентрационная зависимость диффузионной проницаемости в сильно разбавленных растворах и какое влияние оказывал бы на нее ДЭС.

4. В диссертации утверждается, что значение обменной емкости определялось для образца исходной мембраны. Почему автор предполагает, что это же значение соответствует образцам с внедренными неорганическими частицами оксида кремния? Проводились ли отдельные измерения обменной емкости для этих образцов?

Следует отметить, что высказанные замечания носят характер пожеланий и не снижают общую положительную оценку работы.

Диссертация написана хорошим научным языком и аккуратно оформлена. Автореферат и публикации (4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, и 10 тезисов докладов, представленных на международных и всероссийских научных конференциях) в полной мере и правильно отражают положения и результаты диссертационной работы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Официальный оппонент считает, что диссертационная работа Порожного Михаила Владимировича «Электрохимические характеристики ионообменных мембран с органическими и неорганическими иммобилизованными наночастицами» является завершенной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям пп. 9-14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), а ее автор, Порожный Михаил Владимирович, заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

доктор химических наук,
главный научный сотрудник ФГБУН
«Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина» РАН

Вольфович Ю. М.

ИФХЭ РАН им. Фрумкина
Ленинский пр., 31, к.4, Москва, 119071
e-mail: yuvolf40@mail.ru, тел.: +7(495)955-40-19

Подпись Ю.М. Вольфовича заверяю
Ученый секретарь ИФХЭ РАН
К.х.н.

М.Т. Варшавская

06.12.2018

