

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Рулевой Валентины Дмитриевны «Электрохимические характеристики коммерческих и модифицированных ионообменных мембран и их влияние на процесс электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

### **Актуальность темы исследования**

Представленная диссертация посвящена изучению физико-химических закономерностей электродиализа умеренно концентрированных растворов, в том числе содержащих двухзарядные ионы. Разработка новых и оптимизация существующих экспериментальных и теоретических подходов к оценке структурных и транспортных характеристик в таких сложных системах представляют научный интерес. Несмотря на достаточно большое разнообразие коммерческих гомогенных и гетерогенных катионо- и анионообменных мембран, они не лишены недостатков, что обуславливает необходимость поиска путей улучшения их свойств для решения конкретных задач. В случае электродиализного концентрирования принципиально важными являются снижение электроосмотического переноса воды через мембрану и повышение ее селективности, в том числе моновалентной. Для этого могут быть использованы модификаторы с гидрофобными свойствами или имеющие функциональные группы, противоположно заряженные фиксированным группам мембраны (например, модификация катионообменных мембран азотсодержащими полимерами). Выявление возможностей химической и электрохимической модификации мембран для варьирования их селективности требует проведения дальнейших исследований.

С практической точки зрения актуальность работы связана с расширением областей применения электродиализа, что полностью отвечает современным тенденциям развития зеленой химии и создания производств замкнутого цикла, обеспечивающих ресурсосбережение и снижение экологической нагрузки на окружающую среду.

### **Содержание и структура диссертации**

Представленная диссертация по *содержанию и структуре* полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы (252 наименований). Диссертация изложена на 194 страницах печатного текста, содержит 52 рисунка и 11 таблиц.

Во *введении* обоснована актуальность темы работы, поставлены цель и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* включает обзор российской и зарубежной научной литературы, который отражает современные достижения и проблемы в исследуемой области. Изложены подходы к экспериментальной оценке и теоретическому описанию структурных и транспортных характеристик полимерных ионообменных мембран. Обсуждены проблемы реализации процессов концентрирования растворов электролитов с применением электродиализа. Представлен анализ способов модификации ионообменных мембран, способствующих повышению их моновалентной селективности.

Во *второй главе* представлены основные характеристики коммерческих и полученных в лабораторных условиях гомогенных и гетерогенных катионо- и анионообменных мембран. Рассмотрены мембраны с различным типом полимерных матриц с фиксированными сульфо- и четвертичными аминогруппами. Описаны методики выполнения эксперимента и обработки данных, в том числе организация установок для измерения диффузионной проницаемости, электропроводности, вольтамперных характеристик и хронопотенциограмм мембран, оценки потенциометрических чисел

переноса противоионов и визуализации электроконвективных структур в растворе у поверхности мембраны.

В *третьей главе* описаны установленные равновесные и транспортные свойства коммерческих мембран в растворах неорганических электролитов (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Для прогнозирования зависимостей удельной электропроводности мембран ( $\kappa^*$ ) от концентрации внешнего раствора ( $c$ ) в широком диапазоне (от 0.1 до 1.0 М) предложено выполнять оценку производной  $\frac{d \lg(\kappa^*)}{d \lg(c)}$  на нескольких линейных участках функции  $\lg(\kappa^*) = f(\lg(c))$ . Согласно микрогетерогенной модели структуры ионообменной мембраны, значение данного параметра в области разбавленных растворов (в условиях, когда электропроводность мембраны близка к точке изоэлектропроводности) характеризует объемную долю межгелевых промежутков ( $f_2$ ). Аналогичный параметр, установленный в диапазоне более высоких концентраций, автор предлагает считать «кажущейся объемной долей межгелевых промежутков» ( $f_{2app}$ ). Выполнена оценка хронопотенциограмм мембран в условиях, позволяющих связывать появление локального максимума с переносом коионов из камеры концентрирования в камеру обессоливания в электродиализной ячейке.

*Четвертая глава* посвящена исследованию характеристик модифицированных полипорролом анионообменных мембран с группами триметиламмония. Показано, что присутствие полипиррола в приповерхностном слое мембран преимущественно способствует снижению их удельной электропроводности. В то же время, более выраженное снижение диффузионной проницаемости данных мембран обуславливает увеличение селективности некоторых из них. Объемная модификация мембран полипирролом обеспечивает существенное возрастание электропроводности и снижение диффузионной проницаемости, а число переноса противоиона (Cl<sup>-</sup>) достигает  $1.00 \pm 0.01$ . По-видимому, полипиррол, располагаясь в мезо- и макропорах мембраны, вытесняет часть «электронейтрального» раствора, а с участием его функциональных групп формируется двойной электрический слой одноименно направленный слою, образованному фиксированными группами мембраны и противоионами. Однако воздействие электрического тока на модифицированную мембрану приводит к резкому снижению скорости переноса противоионов при сохранении высокой селективности вследствие деградации функциональных групп допанта. Отмечается, что предпочтительнее использовать в качестве инициатора полимеризации ионы S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, нежели Fe<sup>3+</sup>, поскольку присутствие в модифицированной мембране остаточных количеств ионов Fe<sup>3+</sup> приводит к увеличению скорости каталитической диссоциации воды у поверхности, обращенной в сторону камеры обессоливания.

В *пятой главе* обсуждается влияние присутствия ионов Ca<sup>2+</sup> в концентрируемом растворе на электрохимические характеристики сульфокатионообменных мембран при их эксплуатации в электродиализной установке. На основании оценки дзета-потенциала мембран доказана электрохимическая модификация их поверхности, обусловленная сверхэквивалентной адсорбцией ионов Ca<sup>2+</sup>. Это приводит к повышению селективности мембран к однозарядным ионам в присутствии двухзарядных и не оказывает значимого влияния на процесс каталитической диссоциации воды. Однако, перезарядка поверхности подавляла развитие неравновесной электроконвекции, способной интенсифицировать массоперенос в электромембранной системе. Выявлены условия, при которых описанная модификация является полностью обратимой.

В *шестой главе* предложена поправка к процедуре расчета потенциометрических (кажущихся) чисел переноса противоионов, используемых наряду с их истинными числами переноса для оценки чисел переноса воды в мембране по уравнению Скачарда. Показано, что учет с помощью уравнения Гендерсона вкладов потенциалов жидкостных соединений на границах исследуемых растворов и внутреннего раствора электродов сравнения в измеряемое значение напряжения цепи, обеспечивает хорошее согласие рассчитанных чисел переноса воды с установленными объемным методом (на примере

систем с анионообменной мембраной АМХ и 0.5-2.0 М растворами NaCl). Для пар мембран, включающих катионообменную мембрану МК-40 и различные коммерческие или модифицированные полипирролом анионообменные мембраны, установлены методом Гитторфа экспериментальные значения выхода по току процесса электродиализного концентрирования раствора NaCl, а также его теоретические значения, рассчитанные с учетом эффективных чисел переноса коионов (принятых равными истинным числам переноса). Оценка обоими способами показала некоторое увеличение выхода по току при использовании модифицированной мембраны с повышенной селективностью по сравнению с таковым для исходного образца. При этом требуемая концентрация электролита (2.3 М) в камере концентрирования достигалась на 1ч раньше.

В **заключении** диссертации сформулированы выводы, в которых отражены основные результаты работы, достигнутые в соответствие с поставленными задачами, а также обозначены перспективы дальнейшего развития темы.

#### **Научная новизна**

Показано, что появление локального максимума на хронопотенциограммах ионообменных мембран, установленных в сверхпредельных токовых режимах электродиализа, наиболее вероятно связано с обратной диффузией коионов. Величина данного максимума может служить мерой селективности мембран.

Выявлено, что введение полипиррола в мезо- и макропоры анионообменных мембран может способствовать изменению условий переноса противоионов вследствие вытеснения части «электронейтрального» раствора и формирования с участием аминогрупп допанта двойного электрического слоя одноименно направленного слоя, образованному фиксированными группами мембраны и противоионами.

Обнаружена возможность электрохимической модификации сульфокатионообменных мембран за счет сверхэквивалентной адсорбции ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Изменение знака заряда поверхности мембраны приводит к росту моновалентной селективности, но одновременно с этим снижается скорость массопереноса в сверхпредельных токовых режимах из-за подавления электроконвекции.

#### **Теоретическая и практическая значимость результатов**

Введен параметр  $f_{2app}$  (кажущаяся объемная доля межгелевых промежутков), использование которого совместно с принятым параметром  $f_2$ , (объемная доля межгелевых промежутков), позволило распространить микрогетерогенную модель структуры ионообменной мембраны на системы с умеренно концентрированными растворами, для которых условие изоэлектропроводности не выполняется.

Оценка чисел переноса воды по уравнению Скачарда с учетом вкладов потенциала жидкостного соединения на границе электродов сравнения и исследуемых растворов в измеряемое значение напряжения цепи при расчете потенциометрических (кажущихся) чисел переноса противоионов позволяет получить значения, близкие к установленным из прямых измерений переноса воды.

Оценка выхода по току в процессах электродиализа умеренно концентрированных растворов с учетом эффективных чисел переноса коионов, принятых равными истинным числам переноса, хорошо согласуется с экспериментальными значениями, найденными с помощью метода Гитторфа.

Выявлены условия модификации полипирролом анионообменных мембран, обеспечивающие увеличение их селективности и снижение скорости каталитической реакции диссоциации воды на границе модифицированной мембраны с обедненным раствором.

Установлены условия эксплуатации сульфокатионообменных мембран при электродиализе раствора  $\text{CaCl}_2$ , приводящие к формированию на их поверхности слоя ионов  $\text{Ca}^{2+}$  с зарядом, противоположным заряду фиксированных групп, а также определены условия регенерации мембран.

## **Достоверность результатов, обоснованность научных положений и выводов**

**Достоверность** полученных результатов подтверждается системным подходом исследования, использованием современных физико-химических методов (в том числе кондуктометрии, потенциометрии, вольтамперометрии, электрофоретического рассеяния света, а также гибридных электрохимических и оптических методов) и математических подходов. Результаты работы согласуются между собой и не противоречат существующим представлениям электрохимии, физической химии и мембранной науки.

Научные положения, выносимые на защиту, и сформулированные в работе выводы представляются **обоснованными**, поскольку базируются на применении независимых взаимодополняющих методов исследования. Представленные в работе результаты прошли апробацию на российских и международных научных конференциях, а также опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах по профилю работы. Основное содержание диссертации изложено в 7 статьях в журналах, входящих в утвержденный ВАК перечень рецензируемых научных изданий, в том числе 5 статьях в журналах первого и второго квартиля базы данных Web of Science, и 9 тезисах в сборниках материалов научных конференций.

**По материалам диссертации сформулированы следующие вопросы и замечания:**

1. Сохраняется ли физический смысл параметров  $f_2$  (объемная доля межгелевых промежутков) и  $\alpha$  (характеристика взаимного расположение фаз геля и раствора) в микрогетерогенной модели структуры ионообменной мембраны и каков физический смысл нового параметра  $f_{2app}$  (кажущаяся объемная доля межгелевых промежутков) при описании электропроводности мембран в растворах электролитов, концентрация которых существенно выше концентрации в точке изоэлектропроводности? Отражают ли установленные значения параметров структурные изменения в мембранах при переходе к умеренно концентрированным растворам (такие как упорядочение фаз геля и раствора относительно друг друга, уменьшение ширины диффузной части двойного электрического слоя, сформированного с участием фиксированных групп мембраны и противоионов, сужение проводящих пор)?

2. Учитывая сходный элементный состав исследуемых анионообменных мембран и полипиррола, установление характера его распределения в мембране является сложной задачей. В то же время описание методики получения композиционных мембран не позволяет судить о возможности надежно контролировать толщину модифицированного слоя. В этой связи, возможно, было бы корректнее говорить о градиентном распределении допанта, а не о поверхностной модификации. Не указаны такие важные условия синтеза полипиррола в мембране, как время и число циклов ее обработки растворами прекурсоров. Влияние природы окислителей, в том числе их ионной формы, на формирование допанта также заслуживает большего внимания.

3. Предложенные подходы к описанию электропроводности мембран в умеренно концентрированных растворах электролитов (с учетом кажущейся объемной доли межгелевых промежутков) и оценке их селективности (по высоте локального максимума на хронопотенциограммах) не апробированы для систем с полученными композиционными мембранами. Применение микрогетерогенной модели к оценке структурных параметров объемно модифицированных мембран, несомненно, украсило бы работу, поскольку присутствие в мезо- и макропорах заряженных или подвергшихся деградации частиц полипиррола должно оказывать существенное влияние на распределение зарядов и размеры «свободного» пространства в межгелевых промежутках, относя при определенных условиях их к гелевой фазе.

4. Отмечено, что учет потенциала жидкостного соединения на границах электродов сравнения и исследуемых растворов при установлении потенциометрических чисел переноса противоионов позволяет более реалистично оценить число переноса воды, особенно в анионообменных мембранах. Действительно, суммарный потенциал

жидкостного соединения на двух границах вносит симбатный или антибатный вклад в измеряемую величину в зависимости от знака мембранного потенциала. В то же время абсолютная величина этого вклада зависит от концентрации и подвижности ионов в исследуемых растворах и внутренних растворах электродов. Поэтому было бы интересным продемонстрировать значимость учета соответствующей поправки для разного сорта катионов и анионов.


5. С точки зрения дальнейшего развития темы, представляется ли возможным контролировать структуру и стабильность адсорбированного слоя ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на поверхности сульфокатионообменной мембраны при реализации электрохимической модификации?

С работой следует ознакомить Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», а также другие научные и учебные организации, готовящие специалистов в области электрохимии и мембранных технологий.

#### Заключение

Диссертационная работа Рулевой Валентины Дмитриевны «Электрохимические характеристики коммерческих и модифицированных ионообменных мембран и их влияние на процесс электролиза умеренно концентрированных растворов электролитов» представляет законченную научно-исследовательскую работу, которая удовлетворяет требованиям п. 9-11, 13-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертационной работы, Рулева Валентина Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «ВГУ», доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия)

 Паршина Анна Валерьевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», химический факультет

Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1

Тел.: +7 (473) 220-87-97

E-mail: [parshina\\_ann@mail.ru](mailto:parshina_ann@mail.ru)

«29» ноября 2023 г.



Я, Паршина Анна Валерьевна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

 А.В. Паршина