

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Кутенко Натальи Анатольевны

«Композиты на основе гетерогенных ионообменных мембран и полианилина: получение и электрохимические свойства в растворах электролитов различной природы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Электромембранные технологии представляют собой перспективное направление для решения задач разделения, очистки сточных вод и водоподготовки. В условиях ограниченного числа мембранных материалов эффективной стратегией является модификация существующих материалов с целью придания им требуемых свойств. В этой связи особую актуальность приобретают исследования, посвященные изучению поведения мембран в растворах различных электролитов, сопоставлению методов модификации и варьированию полимерных матриц. Подобные работы формируют обширный массив экспериментальных данных, который служит основой как для целенаправленного поиска и оптимизации материалов под конкретные прикладные задачи, так и для углубления фундаментальных знаний о процессах переноса в мембранах. Диссертационная работа Кутенко Натальи Анатольевны посвящена изучению электрохимических свойств гетерогенных мембран с различными функциональными группами, в том числе поверхностно модифицированных полианилином и сульфированным полианилином, в растворах различных электролитов с точки зрения поиска материалов для электродиализной очистки и разделения растворов. **Целью** исследования являлось изучение влияния присутствия полианилина на проводимость, селективность и вольтамперные характеристики гетерогенных катионо- и анионообменных мембран в растворах электролитов, содержащих одно- и двухзарядные ионы, в том числе с учетом ориентации мембран относительно потока ионов. Таким образом, **актуальность научного исследования** не вызывает сомнений. Использование модифицированных мембран может представлять интерес с точки зрения их применения в процессах электродиализа для очистки и разделения растворов.

Научная новизна работы заключается, прежде всего, в установлении влияния сульфированного полианилина на свойства гетерогенных анионообменных мембран, а также в демонстрации возможности создания асимметрии вольтамперных характеристик гетерогенных мембран в зависимости от ориентации мембраны относительно потока противоионов. Значимым результатом является комплексное исследование влияния природы электролитов (как индивидуальных, так и смешанных, с одно- и двухзарядными противоионами) на электрохимические параметры модифицированных мембран, включая оценку асимметрии свойств, чисел переноса и транспортных характеристик.

Практическая значимость работы подтверждается тем, что подобранные условия модификации позволили целенаправленно улучшить ключевые эксплуатационные параметры мембран: проводимость, селективность и плотность предельного тока. Это открывает перспективы для повышения эффективности электродиализных процессов с использованием таких мембран по сравнению с существующими промышленными аналогами. Предложенный автором способ контроля синтеза полианилина на поверхности гетерогенных мембран, позволяющий добиваться асимметрии вольтамперной характеристики, также представляет существенный практический интерес. Важно отметить, что результаты диссертационного исследования уже внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются применением комплексного подхода к характеристике мембран с использованием современных инструментальных методов. Научные положения, выносимые на защиту, и выводы соответствуют поставленным цели и задачам и не противоречат литературным данным. Основные материалы и результаты диссертации полно отражены в 6 статьях в рецензируемых научных журналах и 1 патенте на изобретение, а также прошли апробацию на ряде международных и всероссийских конференций.

Диссертация Кутенко Натальи Анатольевны по **содержанию и структуре** соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа включает в себя введение, обзор литературных данных, описание методики экспериментальных исследований, результаты и их

обсуждение, заключение, список использованных источников (202 наименования) и приложение. Работа изложена на 156 страницах и содержит 55 рисунков, 20 таблиц.

Во **введении** постановлена цель работы и приведены задачи диссертационного исследования, обоснована актуальность работы, описана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных и посвящена систематизации сведений о различных типах ионообменных мембран, свойствах полианилина, выбранного в качестве модифицирующего агента, и методах его внедрения в матрицу мембран. Также рассмотрены ключевые транспортные свойства мембран и поляризационные явления в электромембранных системах. Анализ литературы выявил недостаточную изученность способов модификации гетерогенных мембран полианилином, способных привести к значимым изменениям их функциональных свойств, в частности, к возникновению асимметрии. Этот вывод послужил надежной основой для обоснования выбора объектов и направления исследований.

Во **второй главе** описаны методы модификации мембран и их исследования.

Третья глава посвящена описанию свойств композитов на основе анионообменных гетерогенных мембран, модифицированных полианилином и сульфированным полианилином. Определены оптимальные условия получения композитов с сульфированным полианилином, установлено влияние порядка обработки растворами реагентов и их природы. Важным достижением является получение материалов с выраженной асимметрией электрохимических свойств, зависящей от ориентации модифицированного слоя относительно потока противоионов. В результате исследования диффузионной проницаемости, проводимости и вольтамперных характеристик полученных мембран в растворах различных электролитов обнаружено повышение плотности предельного тока в присутствии полианилина на поверхности анионообменной мембраны МА-40.

В **четвертой главе** описано влияние модификации катионообменных гетерогенных мембран полианилином различными методами (включая последовательную диффузию, электродиффузию), в том числе описаны двухслойные мембраны, содержащие слой перфторсульфополимера МФ-4СК.

Установлена зависимость свойств получаемых материалов от времени модификации, определены условия получения композитной гетерогенной катионообменной мембраны с выраженной асимметрией вольтамперной характеристики. Обоснована возможность использования хронопотенциограммы и контроля pH раствора при модификации в условиях электродиффузии реагентов, как способа контроля процесса синтеза полианилина на поверхности мембраны.

На основании обобщения полученных результатов сформулированы обоснованные **выводы** по работе, которые соответствуют ее цели и задачам.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы:

1. Во введении и общей характеристике работы можно было бы добиться большей четкости и конкретики в формулировках. Принимая во внимание значительный научный задел кафедры физической химии КубГУ, целесообразно уделить внимание новым эффектам и подходам, использованным в данной работе. До ознакомления с результатами работы, представленными в главах 3 и 4, неочевидны целевые свойства создаваемых мембран и критерии оценки успешности модификации. Исходя из результатов, представленных в работе, можно заключить, что наиболее значимым параметром, к которому стремились – асимметрия свойств в зависимости от ориентации мембраны. Однако при постановке задач этот вопрос не сформулирован. Также представляется полезным дополнить текстовое описание результатов конкретными численными данными, наглядно иллюстрирующими значимость наблюдаемых изменений свойств модифицированных мембран по сравнению с исходными.

2. Заключение о том, что для гетерогенных катионообменных мембран и полианилина для получения материалов с анизотропной структурой при использовании метода последовательной диффузии время синтеза не должно превышать 4 часов звучит как универсальный критерий, однако не учитывает влияние других ключевых параметров, таких как толщина и ионообменная емкость исходной мембраны, а также внешних условий проведения процесса (температура, интенсивность перемешивания). Утверждение следует рассматривать как справедливое для частного случая исследованной системы.

3. В диссертационной работе содержится ряд противоречий между текстом и экспериментальными данными, представленными в таблицах и рисунках.

Это вводит в заблуждение и не понятно, на что опираться. Например: (1) текст на стр. 63 и рисунок 16 и текст на стр. 85 и рисунок 26, несоответствие названий мембран и данных; (2) текст на стр. 69, рисунок 18, таблица 5, несоответствие описания и значений плотности предельного тока; (3) текст на стр. 70-71 несоответствие в ориентации мембран по отношению к потоку, гистерезис наблюдается при ориентации модифицированной стороной к потоку противоионов; (4) текст на стр. 82 и данные в табл. 10 не согласуются, для композита на основе МА-40 снижение диффузионной проницаемости в результате модификации более значимо, чем для композита на основе МА-41, также в заголовке таблицы 10 указан смешанный состав раствора, в работе отсутствует описание такого эксперимента и не известно, как были получены коэффициенты диффузионной проницаемости растворов HCl и H_2SO_4 , представленные в таблице; (5) текст на стр. 115 и рисунок 45, противоречие между текстом и рисунком в ориентации мембран по отношению к потоку противоионов.

4. Интересным было бы обсуждение наблюдаемого гистерезиса вольтамперных кривых при развертке тока в сторону увеличения или уменьшения (таблица 7, рисунок 20 в диссертации). Такой эффект проявляется только когда модифицированная сторона направлена к потоку противоионов. Возможно, в данном случае могут происходить изменения в форме полианилина, приводящие к таким отличиям.

5. В работе обсуждается схожесть вольтамперных кривых мембраны МК-40 в растворах NaCl и смеси H_2SO_4 и NiSO_4 и предположение о близости свойств этих растворов (стр. 89-90 диссертации). Не понятно, о какой близости растворов, отличающихся составом как коионов, так и противоионов, может идти речь и почему сходство кривых в различных растворах имеет место для обсуждения.

6. Рассуждения на стр. 91-92 диссертации об изменении длины плато на кривой ВАХ мембраны МК-40/ПАНИ в зависимости от ориентации мембраны в растворе сульфата никеля не подтверждены экспериментальными данными – на рис. 31г отсутствует кривая ВАХ для ориентации немодифицированной стороной к потоку противоионов, кроме того, на кривой отсутствует переход в область сверхпредельного тока. В работе 187, опубликованной по результатам работы и

цитируемой в диссертации, также отсутствуют подтверждающие это утверждение результаты.

7. В работе имеются неточности и ошибки, некоторые из которых затрудняют понимание материала. Например: (1) неудачное использование термина «исходная сторона мембраны» по отношению к немодифицированной стороне (не имеющей модификатора); (2) в экспериментальной части не описана методика хронопотенциометрии и ИК- спектроскопии, результаты которых представлены в главах 3-4; (3) стр. 66 и рис. 18, визуальный анализ кривых на рисунке 18 показывает, что для мембраны МА-41 характерны более высокие значения указанных величин, что противоречит тексту; (4) согласно результатам в таблице 7 в смешанных растворах $\text{CaCl}_2\text{-HCl}$ асимметрия вольтамперной характеристики составляет 20-40%, хотя на стр. 71 написано об отсутствии асимметрии для этого состава; (5) схемы ориентации мембраны к потоку противоионов на рисунках 49 а и б перепутаны, в подписи к рисунку 54 не указана ориентация мембраны к потоку противоионов, на рисунке 54 б не корректно приведена размерность по оси ординат; (6) часть рисунков с экспериментальными данными не переведена на русский язык; в списке литературы приведены библиографические данные на английском языке для русскоязычных статей.

Приведенные замечания не снижают ценности и значимости диссертационного исследования и полученных результатов.

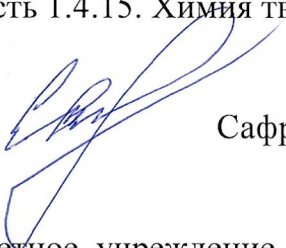
Заключение

На основании рассмотрения материалов диссертации, автореферата и публикаций автора можно заключить, что представленная работа является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена научная задача по комплексному исследованию влияния природы электролитов (как индивидуальных, так и смешанных, с одно- и двухзарядными противоионами) на электрохимические параметры гетерогенных мембран, модифицированных полианилином, включая оценку асимметрии вольтамперных характеристик в зависимости от ориентации мембраны относительно потока противоионов, что открывает перспективы для повышения эффективности электродиализных процессов с использованием таких мембран. Автореферат и опубликованные автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации. По

новизне, актуальности, теоретической и практической значимости проведенных исследований и их результатов диссертационная работа Кутенко Натальи Анатольевны «Композиты на основе гетерогенных ионообменных мембран и полианилина: получение и электрохимические свойства в растворах электролитов различной природы», отвечает требованиям ВАК РФ и соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции) в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия, а ее автор, Кутенко Наталья Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук (специальность 1.4.15. Химия твердого тела)

 Сафронова Екатерина Юрьевна

1.12.2025 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

рабочий телефон: +7 (495) 775-65-85 (доб. 411)

e-mail: safronova@igic.ras.ru

Я, Сафронова Екатерина Юрьевна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись руки
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН





/ Сафронова Е.Ю./