

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Фалиной Ирины Владимировны «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа Фалиной И.В. представляет собой исследование, связанное с решением фундаментальной проблемы по установлению взаимосвязи структура – свойство – процесс, которая лежит в основе характеристики мембранных материалов. Решение проблемы эффективности электромембранных технологий в значительной степени возможно путем обоснованной характеристики мембранных материалов, которая включает определение круга параметров мембраны необходимых и достаточных для повышения эффективности применения мембранного материала в конкретном процессе. При этом немаловажной является задача снижения трудозатрат на характеристику материала, которая может быть решена путем создания системы модельных подходов, позволяющих установить требуемую характеристику на основании ограниченного набора физико-химических свойств ионообменного материала. **Цель** диссертационной работы состояла в обосновании и разработке системы характеристики ионообменных мембран на основе комплексных подходов к оценке их равновесных, селективных, диффузионных и электроосмотических свойств в растворах электролитов различной природы с преимущественным использованием результатов кондуктометрических исследований. Таким образом, диссертационная работа Фалиной И.В. по характеристике ионообменных мембран с помощью модельных подходов является актуальным научным исследованием, имеющим новизну и практическое значение в области электрохимии мембранных процессов. Актуальность и степень новизны темы исследования подтверждена поддержкой этой тематики шестью грантами РФФИ.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Фалиной И.В., выполненная в ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет",

по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук.

Диссертация включает введение, семь глав, выводы и список цитируемой литературы, приложения. Работа изложена на 275 страницах машинописного текста и содержит 95 рисунков, 30 таблиц, список литературы из 315 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Диссертационная работа представляет собой логически выстроенное и завершенное научное исследование.

Во **введении** содержится постановка цели и задач диссертационного исследования, отмечается актуальность, обсуждаются научная новизна, теоретическая и практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведен обзор научной литературы по характеристике и основным модельным представлениям о структуре и свойствах полимерных ионообменных мембранных материалов. Изложенные в первой главе теоретические представления и экспериментальные результаты по характеристике структурных и транспортных свойств мембранных материалов явились методологической основой диссертационного исследования.

Во **второй главе** рассматривается возможность использования расширенной трехпроводной модели для упрощенной характеристики мембран на основании концентрационных зависимостей их электропроводности, включающей определение объемной доли и проводимости гелевой фазы, долей тока, протекающих через структурные фрагменты мембраны, и чисел переноса противоионов. Описана процедура верификации указанного подхода, а также результаты оценки влияния инертных компонентов на значения модельных параметров.

В **третьей главе** обсуждается хорошо известная двухфазная микрогетерогенная модель. Автор анализирует возможность описания диффузионной проницаемости, удельной электропроводности и необменной

сорбции с применением указанной модели в растворах простых симметричных и несимметричных электролитов.

В четвертой главе экспериментально подтверждена возможность расчета константы ионообменного равновесия в системах, содержащих крупные органические и двухзарядные противоионы, с использованием данных по удельной электропроводности мембран в области точки изоэлектропроводности. Полученные значения констант сопоставлены с результатами разделения смешанных растворов методом электродиализа.

В пятой главе представлена капиллярная модель электроосмотического переноса свободного растворителя через ионообменные мембраны. Изучено влияние природы полимерной матрицы и природы ионообменных групп на величину чисел переноса воды. Обсуждается влияние противоиона в ряду хлоридов щелочных металлов и модифицирования мембран на электроосмотический перенос.

Шестая глава посвящена вопросам асимметрии диффузионной проницаемости бислойных мембран. Разработан подход к оценке диффузионной проницаемости бислойных ионообменных мембран, позволяющий на основании диффузионных характеристик индивидуальных слоев оценить их толщины. Предложенная модель бислойной мембраны апробирована для анизотропных перфторированных мембран, модифицированных полианилином.

В седьмой главе представлены результаты исследования перколяционного поведения ионообменных материалов в сухом состоянии при различном содержании в них модификатора полианилина или в процессе набухания. Обобщены возможности предложенной в работе системы характеристики ионообменных материалов для различных электромембранных процессов с акцентом на преимущественное использование данных об удельной электропроводности полимерного материала.

В заключении работы суммируются основные выводы, сделанные на основании выполненного экспериментального и теоретического анализа. Выдвинутые положения, сделанные выводы и рекомендации являются полностью обоснованными. Выводы соответствуют цели и задачам, представленным во введении.

Научная новизна работы Фалиной И.В. обусловлена разработкой характеристики ионообменных материалов, позволяющей на основании ограниченного набора экспериментальных данных с преимущественным использованием результатов кондуктометрических исследований мембран оценить их селективные, диффузионные, равновесные и электроосмотические характеристики, с использованием блока моделей, для каждой из которых четко определены границы применимости. В частности, получен ряд новых важных результатов:

- показана возможность оценки структурных параметров и механизма переноса тока в мембранах и чисел переноса ионов на основании концентрационной зависимости удельной электропроводности в рамках расширенной трехпроводной модели в разбавленных и умеренно концентрированных растворах;

- предложен метод расчета чисел переноса воды для широкого круга ионообменных мембран на основании теории Штерна для строения двойного электрического слоя и уравнения Гельмгольца-Смолуховского. Выявлено влияние степени гетерогенности и влагоемкости мембран на долю сквозных мезопор в материале;

- доказана применимость теории обобщенной проводимости для описания проводящих, диффузионных и сорбционных свойств ионообменных мембран в разбавленных и умеренно концентрированных растворах широкого круга электролитов различной природы.

Практическая значимость рецензируемой диссертационной работы состоит в том, что полученные знания могут быть в полном объеме использованы для выявления ионообменных мембран с заданными

эксплуатационными свойствами и оптимизации условий их изготовления с целью применения в конкретных электрохимических устройствах и процессах. Результатом разработанного в работе Фалиной И.В. подхода является значительное снижение трудоемкости процесса характеристики мембран. Имеются 4 акта об использовании результатов на предприятиях, деятельность которых связана с производством ионообменных мембран и электромембранных установок: ОАО «Пластполимер», ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология», ООО «Интеллектуальные композиционные решения», а также в учебном процессе факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета.

Достоверность и обоснованность научных результатов, выводов и рекомендаций в диссертационной работе Фалиной И.В. определяется системностью исследований, всесторонним анализом, воспроизводимостью экспериментальных данных. Работа выполнена на кафедре физической химии Кубанского государственного университета в лаборатории мембранного материаловедения, которая в российском и международном научном сообществе является общепризнанным лидером в области характеристики полимерных материалов и ионообменников, в частности. Применение автором современных методов исследования, метрологически аттестованных методик определения свойств мембран, а также современное аппаратное обеспечение гарантируют надежность полученных данных. Достоверность полученных результатов сомнения не вызывает, так как использованные в работе подходы проверены с привлечением экспериментальных результатов для широкого круга ионообменных материалов в электролитах различной природы. Научные положения и выводы диссертационной работы соответствуют поставленным цели и задачам и представляются обоснованными, они хорошо коррелируют с литературными и экспериментальными данными. Материалы диссертации достаточно полно опубликованы в 23 печатных работах в изданиях,

включенных в перечень ВАК и входящих в международные базы научного цитирования Scopus и Web of Science, пяти патентах РФ и всесторонне апробированы на Международных и Всероссийских конференциях.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы:

1. В работе используется ряд моделей, которые содержат сходные по смыслу параметры, однако их взаимосвязь не раскрывается. Например, требует пояснения, есть ли корреляция между величиной параметра, характеризующего долю сквозных мезопор в рамках капиллярной модели с порогом перколяции? Известно, что порог перколяции для ионообменных материалов соответствует объемной доле проводящего материала равной 18-22 %. Полученные в работе значения указанного параметра для гетерогенных мембран по величине ниже порога перколяции. Как можно объяснить указанное несоответствие?

2. Верификация подхода к оценке константы ионного обмена в системе ионообменная мембрана – раствор электролита, содержащий одно- и двухзарядные противоионы не является однозначной и достаточно убедительной, так как значения констант приведены без указания доверительных интервалов, а сопоставление с литературными данными представлены лишь для двух величин. Требуется дополнительного пояснения факт аномальных значений констант ионообменного равновесия для мембран, модифицированных полианилином. Не понятно, с какой целью при рассмотрении равновесия в системе ионообменная мембрана - раствор, содержащий двухзарядные катионы, автор приводит данные по электродиализному разделению смешанного раствора одно- и двухзарядных ионов.

3. В результате диагностики структурных изменений с применением расширенной трехпроводной модели проводимости автором установлено, что при достижении значения «пороговой» объемной доли инертного компонента, равной 0.45, происходит резкое изменение структуры мембран. Это сказывается на значениях модельных параметров (стр. 79 диссертации).

Однако причины выявленного изменения модельных параметров для экспериментальных образцов гетерогенных мембран МК-40 не понятны, так как их электропроводность при уменьшении объемной доли ионообменной смолы в мембране снижается монотонно.

4. В главе 3 с применением двухфазной модели проводимости выявлено влияние природы противоиона на диффузионные характеристики сульфокатионитовых гомогенных и гетерогенных мембран. Известно, что диффузионная проницаемость мембран определяется характеристиками коиона в составе диффундирующего электролита. Каков авторский прогноз по сравнению степени влияния природы противоиона и коиона на величину коэффициента диффузионной проницаемости ионообменных мембран? Требуется дополнительное разъяснение как факт снижения влагосодержания, так и одновременного роста диффузионной проницаемости мембран при снижении радиуса гидратированного противоиона в ряду хлоридов щелочных металлов. Чем обусловлен нисходящий вид концентрационной зависимости диффузионной проницаемости мембраны в растворах, содержащих двухзарядные коионы?

5. Цель работы состояла в обосновании и разработке системы характеристики мембран. Требуется пояснение смысла вложенный автором в понятие «система». Под системой обычно понимают комбинацию взаимодействующих элементов, организованных для достижения одной или нескольких поставленных целей. Образуют ли определённую целостность и находятся ли во взаимосвязи и взаимодействии друг с другом предлагаемые модельные подходы характеристики мембран? По мнению оппонента, в работе отсутствуют чёткие доказательства «системного эффекта» (синергичность), когда возможности предлагаемой в работе системы характеристики ионообменных материалов превосходят сумму возможностей составляющих её компонентов, т.е. отдельных модельных подходов.

Указанные замечания, по большей части, не являются принципиальными, носят дискуссионный и рекомендательный характер, поэтому не снижают положительную оценку диссертации.

Заключение соответствия диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России. Представленная работа является оригинальным и завершенным научно-квалификационным исследованием, открывает новые возможности в характеристике ионообменных материалов и не оставляет сомнений в научной и экспериментальной компетенциях автора. Диссертация изложена строгим научным языком, удачно структурирована и хорошо оформлена, содержит мало технических замечаний.

Автореферат и опубликованные автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации.

Диссертационная работа Фалиной Ирины Владимировны на тему «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов» соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент, доктор химических наук (специальность 02.00.05 - электрохимия), доцент, профессор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет»,

Васильева Вера Ивановна

В. В.

«05» октября 2020 г.

394018, Россия, г. Воронеж,
Университетская площадь, 1,
viv155@mail.ru, +7 (473) 2208828

