

## Отзыв

**официального оппонента на диссертационную работу Шкирской Светланы Алексеевны «Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия**

### **Актуальность темы исследования.**

Диссертационная работа Шкирской С.А. представляет собой исследование, связанное с решением фундаментальной проблемы по установлению взаимосвязи между динамическими и равновесными характеристиками состояния воды в модифицированных ионообменных мембранах. Эффективность электромембранных процессов определяется комплексом физико-химических характеристик и транспортных свойств ионообменных мембран, которые работают в условиях внешнего электрического поля при одновременном изменении концентрации и состава раствора, а в ряде случаев и температуры. В настоящее время актуальной задачей является повышение эффективности электромембранных процессов путём оптимизации потоков ионов и воды в разделительных мембранах, для чего применяют их модифицирование органическими и неорганическими компонентами. Современные экспериментальные и теоретические работы преимущественно ориентированы на изучение переноса ионов в модифицированных мембранах, в то время как перенос воды менее изучен. Для оценки влияния природы модифицирующих компонентов на механизм переноса не только ионов, но и воды, и установления строения гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион необходимо исследование равновесных и динамических гидратных характеристик. Таким образом, диссертационная работа Шкирской С.А. по экспериментальному изучению и теоретическому описанию электроосмотической проницаемости модифицированных ионообменных мембран является актуальным научным исследованием, имеющим фундаментальный характер и практическое значение в области электрохимии мембранных процессов.

**Цель диссертационной работы** состояла в установлении зависимости электроосмотической проницаемости композитных и гибридных мембран от природы модификатора, способа модифицирования, типа полимерной матрицы мембраны, природы электролита, а также выявлении взаимосвязи между динамическими и равновесными характеристиками состояния воды в исследуемых материалах и теоретическом описании электротранспорта воды в ионообменных мембранах.

Актуальность и степень новизны темы исследования подтверждена поддержкой этой тематики грантами РФФИ (6 грантов), ФЦП (2 проекта), РНФ (2 гранта).

### **Общая характеристика работы.**

Диссертационная работа Шкирской С.А., 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, заключение и список цитируемой литературы. Работа изложена на 299 страницах машинописного текста и содержит 133 рисунка, 32 таблицы и 4 приложения, список литературы из 322 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Диссертационная работа представляет собой логически выстроенное и завершенное научное исследование.

**Во введении** диссертационной работы охарактеризована актуальность и степень разработанности темы исследований, четко обозначены цель и задачи исследования, а также сформулирован ряд научных положений.

**В первой главе** в рамках обзора литературы определяется роль воды в ионообменных мембранах для повышения эффективности применения электромембранных процессов. Представлено обобщение известных основных представлений, используемых автором в работе (электроосмотическая и осмотическая проницаемость, равновесные гидратационные характеристики). Дана объективная авторская оценка проблеме модифицирования ионообменных мембран компонентами органической и неорганической природы. Представлены основные

математические подходы, описывающие транспорт противоиона и воды через ионообменные мембраны, на которые автор опирается при обосновании своих результатов. Обзор отражает современные достижения в исследуемой области и характеризуется глубоким анализом не только российских, но и зарубежных публикаций. На основе изучения литературы автором аргументировано проведено обоснование выбора объектов, цели, задач и методов исследования. Изложенные в первой главе теоретические представления о явлениях переноса в мембранных системах и результаты экспериментального изучения способов получения композитных материалов, характеристики их структурных и транспортных свойств явились методологической основой диссертационного исследования.

**Во второй главе** представлены характеристики основных объектов и методы исследования, используемые в работе.

Объекты исследования (сульфокатионообменные перфторированные мембраны) отличались способом получения (экструзия или полив) и природой трех используемых модификаторов (оксид кремния, галлуазит и полианилин). Для сравнения использовались гетерогенные катионо- и анионообменные мембраны с полистирольной матрицей.

Подробно описаны как известные методы изучения электрохимических, транспортных и структурных характеристик мембранных систем, так и оригинальные методики, разработанные для достижения поставленных в работе задач. Автором использован комплекс метрологически аттестованных экспериментальных методик исследования ионообменных материалов, разработанных в лаборатории мембранного материаловедения, созданной проф. Березиной Н.П. на кафедре физической химии Кубанского государственного университета. Анализ использованных автором методов исследования, а также их аппаратное современное обеспечение не оставляют сомнений в надежности полученного экспериментального материала.

**В третьей главе** изложены важные результаты, составляющие новизну и практическую значимость диссертационной работы. Представлено детальное описание разработанных способов модифицирования гомогенных и

гетерогенных ионообменных мембран полианилином и приведены методы получения гибридных мембран, модифицированных оксидом кремния и галлуазитом. Условия получения композитных ионообменных мембран на основе гомогенных или гетерогенных мембран и полианилина защищены шестью патентами РФ. Проведен анализ влияния модифицирования на основные физико-химические характеристики, а также структуру, морфологию, теплофизические, диффузионные и проводящие свойства исходных мембран. Впервые показано, что модифицирование гетерогенных катионо- и анионообменных мембран не приводит к существенным изменениям их электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости, в то время как поверхностное модифицирование гомогенных перфторированных мембран вызывает резкое снижение электротранспортных свойств в результате барьерного эффекта слоя полианилина, который приводит к переносу воды только в составе первичной гидратной оболочки ионов.

**В четвертой главе** представлены электроосмотические особенности поверхностно- и объемно-модифицированных полианилином гомогенных и гетерогенных мембран. Отмечу, что в этой главе представлен ряд высококласных результатов, составляющих научную новизну работы. Эти результаты получены лишь благодаря экспериментальному мастерству автора, так как простота методики экспериментального определения электроосмотической проницаемости мембран является кажущейся. Доказано, что одинаковые условия модифицирования приводят к различным эффектам изменения электроосмотической проницаемости гомогенных и гетерогенных мембран. Установлено влияние модификаторов различной природы на долю воды, переносимую с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране. Автор решил проблему определения чисел ближней гидратации противоионов на основании изучения электроосмотической проницаемости с использованием поверхностно-модифицированных полианилином перфторированных мембран. Показано, что анализируя особенности переноса воды с протоном, можно выявить вклад переноса протона по миграционному механизму в составе гидрониевых

комплексов. Из экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости ионообменных мембран в растворах кислот выявлен механизм переноса воды с протоном и определён вклад эстафетного и миграционного переноса протона в составе гидрониевых структур. Показано, что вклад миграционного переноса протона составляет от 15 до 30% как в исходных, так и в модифицированных мембранах независимо от природы модификатора. Важность информации об электроосмотических свойствах мембран обусловлена тем, что эти характеристики непосредственно связаны с их селективностью. В этой главе автором предложен подход для оценки селективности модифицированных ионообменных мембран на основе экспериментальных данных по электропроводности, электроосмотической и диффузионной проницаемости, кажущихся чисел переноса ионов, а также из порометрической кривой. Показано совпадение истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах, рассчитанных с помощью феноменологических коэффициентов противоионов, по уравнению Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников, что подтверждает возможность применения любого из этих методов для оценки селективности гибридных и композитных мембран.

**В пятой главе** выполнено сравнительное исследование равновесных и динамических гидратных характеристик композитных мембран в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты. Одним из основных результатов явилось решение проблемы определения чисел ближней гидратации противоионов в ионообменных мембранах на основании экспериментально полученных концентрационных зависимостей электроосмотической проницаемости и влагосодержания с применением модельного подхода к ионообменной мембране как двухфазной системе. Охарактеризовано распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион в мембране в различных растворах электролитов и найдены числа ближней гидратации противоионов  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$  в мембране МФ-4СК, которые уменьшаются в этом ряду. На основании изучения равновесных и динамических гидратных



характеристик ионообменных мембран показано, что введение в перфторированную матрицу модификатора любой природы приводит к уменьшению коэффициента Шпиглера. Наибольшее снижение установлено для мембран, поверхностно-модифицированных полианилином, как в растворах хлоридов щелочных металлов, так и соляной кислоты, что имеет важное практическое значение и свидетельствует о перспективности применения этих материалов в процессах электродиализного концентрирования растворов электролитов.

**В шестой главе** впервые выполнена верификация ячеечной модели для определения электроосмотической проницаемости и электропроводности исходных и модифицированных ионообменных мембран. Доказана ее адекватность, методами оптимизации найдены геометрические и физико-химические параметры модели и показано соответствие рассчитанных и экспериментальных значений транспортных характеристик.

**В седьмой главе** доказана эффективность применения поверхностно-модифицированных композитов МФ-4СК/ПАН, обладающих низкой электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемостью, в электродиализаторах-концентраторах. Показано, что при использовании поверхностно-модифицированных композитных мембран МФ-4СК/ПАН в процессе электродиализа солевых растворов концентрация раствора NaCl увеличивается в 2 раза по сравнению с использованием исходной мембраны МФ-4СК и на 20% по сравнению с традиционно используемой мембраной МК-40. Разработан методологический подход экспериментального определения вкладов осмотического и электроосмотического переноса воды в общий перенос воды через мембрану при наложении внешнего электрического поля для обоснования эффективного применения полученных композитов в электродиализном концентрировании.

**В заключении работы** суммируются основные выводы, сделанные на основании выполненного экспериментального и теоретического анализа. Таким образом, выдвинутые положения, сделанные выводы и рекомендации являются полностью обоснованными.

### **Научная новизна.**

В диссертационной работе получен ряд новых важных результатов:

- Разработаны условия получения композитных ионообменных мембран на основе гомогенных или гетерогенных мембран и полианилина, которые защищены шестью патентами РФ.
- Определено влияние способов модифицирования ионообменных мембран на их электроосмотическую проницаемость. Показано, что, используя одну исходную мембрану, один и тот же модификатор, но применяя различные условия модифицирования можно достигать как увеличения, так и уменьшения электроосмотической проницаемости композитных мембран.
- Выявлены особенности переноса воды с протоном в перфторированных мембранах и композитах на их основе и выявлен вклад миграционного механизма переноса протона в составе гидрониевых комплексов в общий перенос протона.
- Экспериментально разделен вклад осмотического и электроосмотического потоков воды в общем переносе воды через индивидуальную мембрану в условиях близких к работе электродиализных установок, а также определено влияние модифицирования полианилином на эти величины.

**Практическая значимость** рецензируемой диссертационной работы Шкирской С.А. состоит в том, что полученные знания могут быть использованы для создания новых ионообменных мембран с заданными свойствами и принципиально новых электрохимических устройств.

В работе установлено, что применение композитов МФ-4СК/ПАН в процессе электродиализного концентрирования приводит к увеличению предельной концентрации раствора электролита в 2 раза по сравнению с применением исходной мембраны МФ-4СК и на 20% по сравнению с МК-40. Результаты испытаний поверхностно-модифицированных МФ-4СК/ПАН в электродиализаторе-концентраторе лабораторного масштаба, а также технология получения таких композитов переданы в ООО «Инновационное Предприятие «Мембранная Технология» (г. Краснодар). Полученные автором результаты исследований структурных и транспортных свойств перфторированных мембран

МФ-4СК после различных условий предподготовки и модифицирования учитываются специалистами ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург) при изготовлении мембранных материалов, обладающих комплексом физико-химических и электротранспортных характеристик, которые отвечают требованиям различных потребителей таких материалов. Охарактеризовано распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион в мембране в различных растворах электролитов. Эти данные позволяют предсказать транспортные свойства ионообменных мембран в условиях работы электромембранных устройств.

**Достоверность и обоснованность научных результатов** в диссертационной работе С.А.Шкирской, выводов и рекомендаций определяется системностью исследований, всесторонним анализом, воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современных методов исследования и стандартизированных методик определения физико-химических свойств мембран. Научные положения диссертации имеют экспериментальное подтверждение, что делает достоверным все выводы и заключения диссертанта.

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе Шкирской С.А. прошли серьезную апробацию: автор принял личное участие более чем в 20 конференциях, симпозиумах и совещаниях международного и всероссийского уровней, проводимых как в России, так и за рубежом. Всего по теме диссертации опубликовано более 100 научных работ, из них 28 статей в реферируемых российских и международных журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ и 6 патентов РФ.

#### **Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы:**

1. При исследовании влияния природы противоиона на равновесные и динамические гидратные характеристики исходных перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК в растворах солей щелочных металлов автором установлено закономерное уменьшение общего влагосодержания мембраны в соответствии с падением числа гидратации иона в растворе при переходе в ряду от лития к цезию. При этом величина коэффициента Шпиглера, характеризующего долю воды, перенесенную



ионами в электрическом поле относительно ее равновесного содержания в мембране, уменьшается с ростом увеличения концентрации и в растворах хлоридов лития и цезия практически одинакова во всем исследованном диапазоне концентраций. Автор объясняет установленное расхождение порядка изменения величин коэффициента Шпиглера в исследуемом ряду ионов с порядком изменения их равновесных характеристик гидродинамической причиной («эффект прокачивания воды»), проявляющейся в случае крупного иона цезия.

Однако для мембраны МФ-4СК, модифицированной полианилином, обнаружено, что в разбавленных растворах доля воды, переносимой с ионом цезия, значительно меньше по сравнению с ионом лития. В зоне умеренных концентраций при одномолярной концентрации соли коэффициент Шпиглера практически совпадает с величинами, характерными для ионов натрия и калия. На мой взгляд, рассуждения автора о затруднении движения ионов и воды в модифицированной мембране из-за уменьшения площади внутренней удельной поверхности не объясняют факт влияния концентрации электролита в растворе только на перенос воды в мембране ионами цезия.

2. Для количественной оценки селективности мембран, определяющей эффективность электромембранных процессов, обычно используют электромиграционные числа переноса, определенные в условиях отсутствия градиента концентрации в мембранной системе. В работе для характеристики модифицированных мембран впервые использован комплексный подход, включающий ряд способов на основе теоретических расчетов по экспериментальным данным электропроводности, электроосмотической и диффузионной проницаемости, кажущихся чисел переноса ионов, и даже из порометрической кривой. На основании сравнения расчетов истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах автором сделан вывод о возможности применения любого из способов для оценки селективности. Однако, по мнению оппонента, решение этой проблемы проведено недостаточно корректно и статистически не обосновано. Следовало бы выполнить количественный сравнительный анализ возможностей и ограничений всех четырех используемых методов для оценки селективности

в системе с одной исходной мембраной и одним и тем же модификатором. Реализация такого подхода дала бы возможность более четкой классификации различных теоретических подходов по степени адекватности оценки селективности гибридных и композитных мембран.

3. Для теоретического описания электроосмотической проницаемости автором использованы два модельных подхода: известная двухфазная модель проводимости структурно-неоднородной мембраны и новая ячеечная модель на основе уравнений термодинамики неравновесных процессов. Из текста диссертации не ясно, чем обусловлена необходимость выбора конкретно этих моделей, какие ограничения и допущения использовались в каждом случае?

К тому же, качественное сравнение результатов математического моделирования и экспериментальных данных, представленных на рис. 6.4 диссертации, не является однозначным и строгим доказательством достоверности использованной автором ячеечной модели. Даже визуально видно, что теоретическая и экспериментальная концентрационные зависимости электроосмотической проницаемости модифицированной мембраны МФ-4СК описываются регрессионными уравнениями разных типов. При верификации математических моделей необходимо применение статистических количественных критериев согласования теории и эксперимента, например, распределения Пирсона или критерия Фишера.

4. В работе все экспериментальные и теоретические исследования выполнены в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты. Каков авторский прогноз возможности использования предлагаемых в работе подходов для характеристики модифицированных мембран в различных по составу растворах и для разных типов мембран? В частности, как изменятся величины электроосмотической проницаемости мембран в растворах солей многозарядных металлов и многоосновных кислот?

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



## Заключение

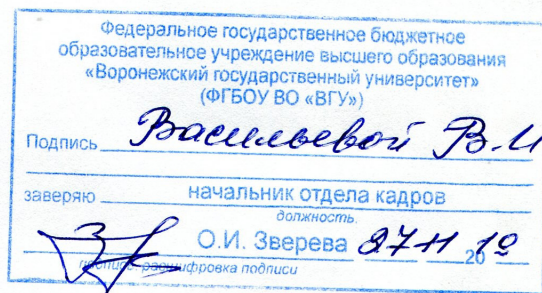
Диссертация С.А. Шкирской является оригинальным и законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком уровне. Представленная работа не оставляет сомнений в научной эрудиции и экспериментальном мастерстве автора. Диссертация изложена строгим научным языком, удачно структурирована и хорошо оформлена, содержит мало технических замечаний.

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

Диссертационная работа Шкирской Светланы Алексеевны на тему «Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран» соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а её автор заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки).

### Официальный оппонент:

Доктор химических наук  
(специальность по диплому  
– 02.00.05 электрохимия), доцент,  
профессор кафедры  
аналитической химии  
ФГБОУ ВО «Воронежский  
государственный университет»



В.И. Васильева Вера Ивановна Васильева  
«27» ноября 2019 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»  
Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1  
рабочий телефон: 8(473)2208-828  
e-mail: viv155@mail.ru



и отдела кадров  
З. Зверева О.И. 27.11.2019г.