

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 (химические науки)

Производство чистых и высокочистых веществ, разделение и концентрирование компонентов различных смесей успешно развивается с применением мембранных технологий. Модифицирование мембран является эффективным способом изменения структуры, морфологии и химического состава промышленно выпускаемых мембран в нужном направлении, что открывает возможность существенно улучшать их физико-химические характеристики и электротранспортные свойства. Это позволяет расширять области применения электромембранных процессов, а также повышать их эффективность и эксплуатационные характеристики. Вода является ключевым компонентом набухших ионообменных мембран, поэтому исследование равновесных и динамических аспектов состояния воды имеет фундаментальное значение для эmemбранной электрохимии, а глубокое понимание механизмов переноса воды имеет важное значение для поиска способов повышения эффективности работы электродиализаторов-концентраторов, мембранных электролизёров и твердополимерных топливных элементов. В связи с этим, поставленная в диссертационной работе Шкирской С.А. цель – установление зависимости электроосмотической проницаемости композитных и гибридных мембран от природы модификатора, способа модифицирования, типа полимерной матрицы мембраны, природы электролита, а также выявление взаимосвязи между динамическими и равновесными характеристиками состояния воды в исследуемых материалах и теоретическое описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах, **является актуальной.**

Новизна диссертационной работы обусловлена следующими впервые полученными результатами:

- разработаны условия получения композитных ионообменных мембран на основе гомогенных или гетерогенных мембран и полианилина, которые защищены 6 патентами РФ;
- определено влияние способов модифицирования ионообменных мембран на их электроосмотическую проницаемость и показано, что используя один и тот же модификатор, но применяя различные условия модифицирования мембраны можно достигать как увеличения, так и уменьшения ее электроосмотической проницаемости и таким образом управлять потоком воды в электрическом поле;
- при изучении электроосмотической проницаемости ионообменных мембран исследованы механизмы переноса воды с протоном и определен вклад переноса воды с протоном в составе гидрониевых комплексов по миграционному (экипажному) механизму в общий перенос протона через мембрану;
- экспериментально разделен вклад осмотического и электроосмотического потока воды в общем переносе воды через индивидуальную мембрану в условиях работы реальных электродиализных установок, а также определено влияние модифицирования полианилином на эти величины;
- установлено влияние модификаторов различной природы на долю воды, переносимую с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране;
- оценено влияние модифицирования оксидом кремния на распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион - противоион в перфторированных мембранах;
- выполнена верификация ячеечной модели для расчета электроосмотической проницаемости и электропроводности гомогенных ионообменных мембран МФ-4СК в растворах различных электролитов.

Достоверность результатов работы.

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне, достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов анализа, которые дополняют друг друга при характеристике мембранных материалов. Полученные результаты не противоречат известным из литературных источников. Экспериментальные данные хорошо согласуются с зависимостями, полученными с помощью теоретических моделей. Достоверность данных диссертационной работы подтверждается также успешным внедрением результатов работы в практику, как следует из актов внедрения в научную, учебную и производственную деятельность. Выполнение диссертационных исследований поддержано грантами Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда, Федеральной целевой программой и государственного задания, а результаты разработок отмечены медалями и дипломами на различных международных выставках изобретений.

Работа прошла **апробацию** на различных международных и всероссийских конференциях и симпозиумах в рамках устных и стендовых докладов. По материалам диссертации опубликовано 28 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 6 патентов РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 основных глав, заключения, списка литературы, включающего 322 библиографических наименования, изложена на 299 страницах, содержит 133 рисунка, 32 таблицы и 4 приложения.

Результаты, изложенные в диссертационной работе С.А. Шкирской имеют важное значение для развития электрохимического материаловедения. Основные результаты диссертационного исследования С.А. Шкирской можно сформулировать следующим образом:

Разработаны методы модифицирования коммерческих гетерогенных и гомогенных мембран полианилином для получения материалов с комплексом улучшенных транспортных характеристик. На основании экспериментального

исследования комплекса электротранспортных свойств исходных и модифицированных полианилином мембран в широкой области концентраций растворов NaCl 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.

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.

Разработан комплексный подход к оценке селективности модифицированных ионообменных мембран на основе экспериментальных данных по электропроводности, электроосмотической и диффузионной проницаемости, кажущихся чисел переноса ионов, а также порометрической кривой.

Решена проблема 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.

Проведена верификация ячеечной модели для определения электроосмотической проницаемости и электропроводности исходных и

модифицированных ионообменных мембран и показано хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений транспортных характеристик.

На основании изучения равновесных и динамических гидратных характеристик ионообменных мембран рассчитан коэффициент Шпиглера, который характеризует долю воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от её общего содержания в мембране. Показано, что введение в перфторированную матрицу модификатора любой природы приводит к уменьшению этого коэффициента.

Разработан методологический подход для экспериментального определения вкладов осмотического и электроосмотического переноса воды в общий перенос воды через мембрану при наложении внешнего электрического поля. Установлено влияние модифицирования мембраны МФ-4СК слоем полианилина на соотношение потоков воды по двум механизмам: электроосмотический перенос воды уменьшается в 1,5-2 раза, а осмотический поток воды снижается в 5-6 раз по сравнению с исходной мембраной. Таким образом, полученные композиты перспективны для эффективного применения в электродиализном концентрировании из-за снижения потока свободной воды, а перенос воды из камеры обессоливания в камеру концентрирования остается только в составе первичной гидратной оболочке иона.

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.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Вместе с тем, по работе можно, сформулировать некоторые **замечания и вопросы**:

1. Имеется ли корреляция между изменением доли воды, перенесенной в электрическом поле, от ее общего содержания (коэффициент Шпиглера), с результатами оценки вкладов осмотического и электроосмотического переноса в общий поток воды через мембрану после ее модифицирования полианилином?
2. В работе описан барьерный эффект ПАН на поверхности перфторированной мембраны, заключающийся в существенном снижении электроосмотического, осмотического и диффузионного потоков. Наблюдался ли подобный эффект для других модификаторов?
3. Много внимания автор уделяет расчету истинных чисел переноса ионов. Действительно ли это необходимо при оценке эффективности электромембранных процессов?
4. На рис.3.32 приведены АСМ-изображения в разном масштабе и не указан режим получения изображения, это затрудняет их сравнение и интерпретация артефактов на изображении.
5. Стоит отметить, что термодинамическая температура (T) и температура в Цельсиях обозначается (t) обозначается одним символом – T на рисунках 3.19-3.20 и в таблицах 3.8-3.9, что не соответствует номенклатуре IUPAC (а не ЮПАК (стр. 79.)).

Сделанные замечания носят рекомендательный и дискуссионный характер и не умаляют значимости выполненной работы, в которой решена важная для электрохимии мембран научная проблема. Выдвинутые на защиту научные положения и сделанные выводы в полной мере обоснованы.

Заключение. Диссертация Шкирской С.А. на тему: «Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран» по тематике, методам исследования, предложенным новым научным решениям соответствует и удовлетворяет всем **требованиям** пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, с изменениями от 01.10.2018 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

Содержание диссертационной работы и автореферат соответствует паспорту научной специальности 02.00.05 – Электрохимия по пунктам: п. 1. «Термодинамические и транспортные свойства ионных систем, электрон- или ионпроводящих полимеров, интеркаляционных соединений; гомогенные химические реакции с переносом заряда», п. 4. «Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран». п. 7. «Фундаментальные и прикладные аспекты процессов, составляющих основу электрохимических производств», п. 8. «Теория, исследование и моделирование химических источников тока и топливных элементов, суперконденсаторов, электрохромных систем, электрохимических сенсоров, электролизеров, электродиализаторов и др. устройств и реакторов», а ее автор заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

Доктор технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, профессор, профессор кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Илья Владимирович Воротынцев

25.11.2019 г.

603950, Н.Новгород, ул. Минина, д.24

E-mail: ilyavorotyntsev@gmail.com

тел. 8-920-060-90-30

ilyavorotyntsev@gmail.com

Личную подпись И.В. Воротынцева заверяю:

Ученый секретарь НГТУ



И.Н. Мерзляков