

ОТЗЫВ

официального оппонента члена-корреспондента РАН Ярославцева Андрея Борисовича, работающего в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в должности заведующего лабораторией ионизируемых функциональных материалов на диссертационную работу Фалиной Ирины Владимировны «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия.

Актуальность диссертационной работы

Эффективность электромембранных технологий в существенной степени определяется правильным выбором ионообменных мембран с оптимальными эксплуатационными свойствами. Для этого нужна характеристика мембранных материалов, включая определение круга параметров мембраны, необходимых как для описания потоков в электромембранной системе, так и для прогнозирования эффективности применения данного материала в конкретном процессе. Важнейшей задачей при этом является обоснование и выбор наиболее значимых для конкретного электромембранного процесса свойств мембран. Диссертант пишет, что решение этой проблемы возможно путем создания системы модельных подходов, позволяющих установить требуемую характеристику на основании ограниченного набора физико-химических свойств ионообменного материала, что позволит не только существенно упростить процесс их характеристики, но и на новом уровне раскрыть фундаментальную взаимосвязь «структура-свойства-применение», которая лежит в ее основе.

В связи с этим **целью работы** Фалиной стало обоснование и разработка 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. Диссертантом также проведено измерение электроосмотической проницаемости, диффузионной проницаемости при диффузии электролита через мембрану в воду и селективности мембран потенциометрическим методом, дополненные изучением физико-химических характеристик мембран. В качестве объектов исследования использовались промышленно производимые и экспериментальные лабораторные образцы ионообменных мембран различных структурных типов (гомогенные, гетерогенные), образцы перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных полианилином, и антикоррозионные композиционные материалы на основе катионообменной и

эпоксидной смол и полианилина.

В настоящий момент теоретические исследования развиваются по пути усложнения модельных подходов с целью повышения точности рассчитываемой величины. Фалиной И.В., напротив, предлагается набор достаточно простых модельных подходов, позволяющих рассчитывать физико-химические характеристики мембран в растворах различных электролитов. Диссертационная работа Фалиной И.В. является **актуальным научным исследованием**, направленным на установление взаимосвязи взаимосвязи «структура-свойства-применение» с использованием предложенных моделей. Актуальность темы диссертации Фалиной И.В. подтверждается ее поддержкой проектами Российского фонда фундаментальных исследований (18-38-20069, 18-08-00771, 15-08-03285, 13-08-96537, 13-08-00544, 13-08-96540).

Научная новизна диссертационной работы обусловлена тем, что в ней разработана система характеристики, позволяющая на основании ограниченного набора экспериментальных данных оценить селективные, диффузионные, равновесные и электроосмотические характеристики мембран. Показана возможность оценки структурных параметров, 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. Рассчитаны концентрационные зависимости числа переноса воды для ряда ионообменных мембран. Выявлено влияние степени гетерогенности и влагоемкости мембран на долю сквозных мезопор в материале.

Значимость работы обусловлена расширением возможностей использования результатов изучения мембран кондуктометрическим методом применительно к оценке ряда важных эксплуатационных свойств ионообменных мембран, таких как число переноса противоионов, электроосмотическая проницаемость в концентрированных растворах. Результатом этого является снижение трудоемкости процесса характеристики материала. Автором разработан подход для определения электроосмотического переноса воды, позволяющий прогнозировать максимальное содержание электролита при проведении процессов концентрирования в электродиализаторах с непроточными гидравлически замкнутыми камерами (в электродиализаторах-концентраторах).

Полученные Фалиной И.В. научные результаты могут быть использованы в организациях, деятельность которых связана с изучением ионообменных мембран и процессов с их использованием: Воронежском государственном университете, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, РГУ им. И.М. Губкина РАН, ИПХФ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, НХС им. А.В. Топчиева РАН.

Получены акты об использовании результатов диссертации в ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология», ОАО «Пластполимер», ООО «Интеллектуальные композиционные решения». Разработанные модельные подходы включены в учебное пособие «Мембранная электрохимия», допущенное Федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия.

Обоснованность и достоверность научных результатов подтверждается использованием современных методов анализа, которые дополняют друг друга при характеристике мембранных материалов. Полученные результаты воспроизводимы и не противоречат известным из литературы данным. Экспериментальные данные согласуются с прогнозируемыми зависимостями, полученными с помощью теоретических моделей.

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, выводов, списка обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации включает 95 рисунков, 30 таблиц, список литературы, акты об использовании результатов диссертационного исследования. Общий объем работы составляет 275 страниц, библиография представлена 315-ю ссылками.

Во **введении** дается обоснование целесообразности и актуальности данного исследования, его новизна, а также сформулированы цель и задачи работы.

Первая глава посвящена анализу представленных в литературе подходов к теоретическому описанию транспортных и структурных свойств ионообменных мембран и их характеристике. Приводится обзор модельных подходов к описанию структуры ионообменных материалов, содержится детальный анализ границ применимости моделей, основанных на представлении мембраны, как микрогетерогенной системы с разупорядоченной структурой.

Вторая глава посвящена верификации расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменных материалов, а также ее применению к диагностике структурных изменений в мембране на стадии получения. Уравнения этой модели связывают структурные параметры двухфазной модели проводимости и геометрические параметры трехпроводной модели. Выполнен анализ возможности определения параметров f_1 и α в рамках подхода расширенной трехпроводной модели и диапазона концентраций равновесного раствора, в котором возможен данный расчет. Показана возможность использования расширенной трехпроводной модели для диагностики структуры и транспортных свойств ионообменных мембран на стадии изготовления.

В **третьей главе** представлены результаты оценки границ применимости двухфазной микрогетерогенной модели к описанию проводящих, диффузионных и сорбционных свойств ионообменных мембран в растворах электролитов различной

природы. В качестве равновесных растворов автор изучал симметричные 1:1-валентные и несимметричные 2:1- и 1:2-валентные электролиты. Обоснованы границы применимости микрогетерогенной модели к описанию удельной электропроводности и диффузионной проницаемости ионообменных мембран.

В **четвертой главе** микрогетерогенная модель использована для расчета ионного состава мембраны, находящейся в равновесии со смешанным раствором двух электролитов, содержащих общий коион. Это позволило рассчитать значения констант ионного обмена на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран в индивидуальных и смешанных растворах.

Пятая глава посвящена развитию и экспериментальной проверке капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя на основе экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости, удельной электропроводности и распределению пор по эффективным радиусам для ионообменных мембран в растворах хлоридов щелочных металлов. Мембрана моделировалась как пучок изопористых капилляров, часть из которых являются сквозными. Выявлено ключевое влияние уровня гетерогенности базовой матрицы на электроосмотический перенос в ионообменных мембранах.

Шестая глава посвящена изучению диффузионной проницаемости модифицированных ионообменных мембран, а также подходу к описанию диффузионной проницаемости бислойных мембран с учетом толщин слоев. Автором развит модельный подход, позволяющий на основе концентрационной зависимости диффузионной проницаемости отдельных слоев оценить величину плотности диффузионного потока через бислойную мембрану и определить толщину каждого слоя, имеющего постоянные диффузионные характеристики.

В **седьмой главе** рассматриваются эффекты электрической перколяции в композиционных ионообменных материалах. В данной работе перколяционную модель использовали для описания проводящих свойств мембран, модифицированных полианилином, и композиционных антикоррозионных покрытий. Это позволило обосновать состав функциональных антикоррозионных покрытий с электрохимическим откликом на изменение условий среды. В данной главе также обобщена информация о возможности преимущественного использования удельной электропроводности при характеристике ионообменных материалов различного функционального назначения.

Вместе с тем, в диссертационной работе Фалиной И.В. имеются некоторые

недостатки и дискуссионные моменты:

1. Диссертация называется «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов». Название не вполне удачно. После прочтения создается впечатление от множества небольших математических моделей, которые скорее рассматриваются именно как модели, а не как системный подход для характеристики мембран. Во второй главе верификация упрощенного метода параметризации была выполнена путем сравнения значений структурных параметров f_1 , f_2 и α , найденных с помощью расширенной трехпроводной модели в диапазоне концентраций равновесного раствора электролита 0.05 – 1 М, и по микрогетерогенной модели. Представляется не вполне правильным верификация одной модели при сопоставлении с другой. Все же нужно сопоставление с какими-то экспериментальными значениями. На рисунке 2.5 зависимости параметров расширенной трехпроводной модели в зависимости от концентрации растворов NaCl для мембран МК-40 представлены в виде шести точек, соединенных прямыми линиями. Такой подход может быть оправдан для исследования конкретной мембраны. Однако если мы говорим об общем подходе, видимо стоило бы провести более подробное исследование и расчеты с теоретической зависимостью. В таблице 2.1 сопоставлены параметры f_1 и α , найденные с помощью этих моделей для разных мембран. В частности, для той же мембраны МК-40 указана величина равная 0.40. В то время как на рисунке 2.5 эта величина изменяется в диапазоне $\approx 0,17-0,46$.

2. В главе 3 показано, что «расчет дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости с помощью двухфазной модели проводимости возможен для различных электролитов в случае возрастающей концентрационной зависимости коэффициента диффузионной проницаемости. ... В случае, если диффузионная проницаемость с ростом концентрации убывает, расчет коэффициентов диффузионной проницаемости невозможен». Получается, что для того, чтобы рассчитать коэффициенты диффузионной проницаемости надо знать растут ли они с ростом концентрации. Очевидно, что для этого их надо экспериментально определить для ряда концентраций. Но тогда какой смысл их рассчитывать?

3. В главе 4 авторы пишут, что существенное снижение электропроводности мембран при сорбции органическим противоионов позволяет использовать метод кондуктометрии для исследования сорбционных явлений в системах с органическими

противоионами. Логика не вполне понятна, ведь в литературе существуют методы расчета констант обмена на основании данных по электропроводности растворов произвольных солей.

4. В пятой главе автор рассчитывает долю сквозных мезопор. Делается вывод о том, что «доля сквозных мезопор увеличивается с ростом удельной влагоемкости мембраны и уменьшается в ряду ионов $K^+ - Na^+ - Li^+$, что согласуется с уменьшением в указанном ряду удельного количества свободной воды в мембране, равного разности между удельной влагоемкостью последней и числом первичной гидратации противоиона». По классификации IUPAC мезопоры -поры размером от 2 до 50 нм. Сюда попадают поры, образующиеся за счет самоорганизации ионообменных мембран с характерным размером порядка нескольких нанометров. При этом характерная толщина мембран обычно составляет от 50 до сотен микрометров. Такие поры по определению не могут быть сквозными. Сквозными могут быть каналы, образующиеся из причудливого сочленения множества пор. Кроме того, из приведенной фразы логично сделать вывод, что влагосодержание мембран уменьшается в ряду ионов $K^+ - Na^+ - Li^+$, но это не соответствует действительности.

5. Катионообменные мембраны используются автором и в качестве антикоррозионных покрытий. Но из электрохимии известно, что не только кислотные свойства, но и наличие солей в воде существенно усугубляют коррозию. При использовании ионообменной мембраны мы сами создаем эти проводящие контактные слои. Представляется, что такие покрытия вряд ли будут оптимальными.

Оценка содержания диссертации

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы Фалиной Ирины Владимировны «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов».

Диссертационная работа Фалиной И.В. по тематике, методам исследования, предложенным новым научным решениям соответствует паспорту научной специальности 02.00.05 – Электрохимия в части 1. "Термодинамические и транспортные свойства ионных систем, электрон- или ионпроводящих полимеров, интеркаляционных соединений; гомогенные химические реакции с переносом заряда"; в части 2. "Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Динамика процессов на межфазных границах (макрокинетика электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов,

теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ"; в части 6. "Электрохимические аспекты коррозии и защиты от коррозии; пассивность; теория и приложение процессов образования и растворения фаз (электроосаждение, электрополировка, электрохимическое формообразование, микро- и наноструктурирование)." Работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842, представляет собой завершенное научно-квалификационное исследование, в котором решена научная проблема, имеющая важное значение для электрохимии, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент, член-корреспондент РАН,
доктор химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия),
Заведующий лабораторией Ионики функциональных материалов
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

«05» октября 2020 г.

Ярославцев Андрей Борисович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
Телефон: 7-495-633-85-62; эл. почта: info@igic.ras.ru

