

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Фалиной Ирины Владимировны на тему "СИСТЕМА ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛЬНЫХ ПОДХОДОВ", представленной на соискание ученой степени доктора наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (электрохимия)

Определение важных при их эксплуатации электрохимических характеристик ионообменных мембран по сравнительно небольшому набору экспериментальных данных являлось до сих пор насущной проблемой мембранной электрохимии, которую удалось решить для ряда систем в диссертационной работе И.В. Фалиной. Диссертация ограничивается рассмотрением преимущественно одной крупной области мембранной электрохимии - электродиализом и затрагивает проблемы защиты от коррозии. Для отыскания параметров, характеризующих свойства мембраны в электродиализных процессах разных типов ранее использовались различные модели, учитывающее сложное строение ионообменных материалов, однако каждая из моделей имела ограниченные области применения, требовала ощутимого объема экспериментальных данных для ее верификации и давала различный набор характеристических параметров. Для практического применения, несомненно, целесообразно выделить лишь нескольких основных характеристик, позволяющих решить вопрос о практической применимости или отследить изменение эксплуатационных свойств мембран. В связи с этим цель, поставленная в работе Фалиной И.В., - 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, является вполне актуальной.

В работе получен ряд новых научных результатов, имеющих несомненную теоретическую и практическую ценность, к наиболее важным из которых, на мой взгляд, можно отнести следующие:

1. Разработана система, позволяющая на основании сравнительно небольшого набора экспериментальных данных, используя преимущественно результаты кондуктометрического анализа, оценить селективные, диффузионные, равновесные и электроосмотические характеристики мембран. В результате трудоемкость процесса получения нужных характеристик заметно уменьшается.
2. Разлит подход к оценке диффузионной проницаемости бислойных ионообменных мембран, позволяющий на основании диффузионных характеристик индивидуальных слоев оценить их толщины.
3. Установлено, что на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах, содержащих органические или двухзарядные противоионы, может быть количественно установлен ионный состав гелевых участков мембраны и рассчитано значение константы ионообменного равновесия.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием известных теоретических моделей, современных методов анализа, согласованностью полученных расчетных значений с экспериментальными, полученными не только лично автором, но и в других работах. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня, получила неоднократную поддержку РФФИ.

Работа изложена на 275 страницах, содержит 95 рисунков, 30 таблиц, список цитируемой литературы насчитывает 315 библиографических наименований. Работа оформлена в соответствии с нормативами госстандарта в отношении научно-исследовательских работ, состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы и приложений с актами о внедрении. Работа написана в нестандартном стиле, каждая глава представляет собой раскрытие какой-либо из задач, поставленных в работе.

Во введении к диссертации обоснована актуальность, степень разработанности изучаемой темы, отмечены основные новые результаты, их теоретическая и практическая значимость, цель и задачи работы, а также совокупность положений, выносимых на защиту.

В первой главе проведен анализ известных подходов к описанию транспортных и структурных свойств ионообменных мембран, нахождению их транспортных характеристик, структуры, а также границ применимости известных моделей.

Вторая глава содержит результаты по верификации расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменных материалов и ее применимости к диагностике структурных изменений в мембране на стадии получения. Важным результатом является оценка влияния инертных компонентов на формирование транспортных каналов в ионообменных мембранах.

В третьей главе представлены результаты исследования границ применимости теории обобщенной проводимости к описанию равновесных и транспортных свойств мембран в растворах 1:1 и 2:1 зарядных электролитов.

В четвертой главе проанализирована возможность применения данных концентрационных зависимостей удельной электропроводности для оценки концентрации противоионов в мембране в контакте с равновесным раствором сложного состава, рассчитаны константы обменного равновесия, в том числе для простых однозарядных органических ионов и систем с двухзарядными катионами.

Пятая глава содержит результаты экспериментальной верификации капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя на основе экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости, удельной электропроводности и распределения пор по эффективным радиусам для растворов хлоридов щелочных металлов.

В шестой главе изложены результаты по изучению диффузионной проницаемости модифицированных ионообменных мембран и бислойных мембран с учетом толщин

слоев. Развита модельный подход, позволяющий на основании концентрационной зависимости диффузионной проницаемости отдельных слоев оценить величину плотности диффузионного потока через бислойную мембрану.

В седьмой главе обсуждаются вопросы применения перколяционной модели для описания свойств ионообменных материалов. В частности, для применения в композиционных материалах для защиты от коррозии. Суммированы результаты работы и предложена система, позволяющая получить набор основных характеристик мембран на основе экспериментальных результатов кондуктометрии мембран и набора модельных подходов. Предложенная система является, на мой взгляд, основным оригинальным решением данной работы, позволяющим получить набор параметров, описывающих широкий круг электромембранных процессов.

Сделанные выводы не противоречат результатам работы и являются обоснованными. Автореферат довольно полно отражает результаты работы, приведенные в диссертации.

По работе можно сделать ряд замечаний:

1. В главах не выделен методический раздел, описывающий технику эксперимента, результаты которого обсуждаются. Это существенно затрудняет анализ результатов, описанных в диссертации. Было бы целесообразно выделить такой раздел в каждой главе как индивидуальный и привести примеры исходных экспериментальных кривых (например, импеданса и пр.).
2. Во второй главе предлагается использовать расширенную трехпроводную модель и дается сравнение расчетной концентрационной зависимости электропроводности и экспериментальной. Обсуждаются наблюдаемые отклонения в области сильноразбавленных и концентрированных растворов. Однако не ясно, как изменится верификация модели если использовать не удельные, а молярные электропроводности. Возможность использования молярных электропроводностей также не обсуждается в диссертации.
3. Проведенный в работе анализ и систематизация все же затрагивает в большей степени модельные системы, несмотря на то, что автору удалось показать применимость моделей к системам с однозарядными органическими катионами и двухзарядными катионами. Возникает вопрос о возможности расширении полученных в работе систематических представлений на более сложные системы: многокомпонентные по анодам (в том числе двухзарядным), содержащим нейтральные молекулы, вовлекаемые в перенос электролита в ходе электроосмоса (например, спирты), что позволило бы расширить область практического приложения результатов работы в том числе, для другой актуальной в настоящее время области альтернативной энергетики.

4. Работа не лишена определенного количества опечаток и пунктуационных ошибок. Кроме того, стоит отметить настойчивое использование устаревшего термина типа «ионит» вместо «ионообменник», нерусскоязычного термина «характеризация».

Высказанные замечания носят лишь рекомендательный характер и не снижают общую высокую оценку работы, которая по совокупности и степени обоснованности выдвинутых научных положений, выводов и рекомендаций представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой решена важная для электрохимии мембран проблема определения электрохимических характеристик ионообменных мембран важных при их эксплуатации по небольшому набору экспериментальных данных.

Таким образом, диссертационная работа Фалиной Ирины Владимировны «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов» является цельной и законченной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия (пп. 1, 2, 6), а ее автор, Фалина Ирина Владимировна, заслуживает присуждения искомой степени доктора наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник Центра компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук, зав. лабораторией электродных процессов в жидкостных системах
Доктор химических наук (специальность 02.00.04 - физическая химия)

Золотухина Екатерина Викторовна

02.10.2020 г.

142432, г. Черноголовка, Проспект Академика Семенова, 1
www.icp.ac.ru, +74965221681, zolek@icp.ac.ru

"Личную подпись Е.В. Золотухиной заверяю"

Ученый секретарь ИПХФ РАН

Доктор химических наук



Психа Борис Львович