

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Шкирской Светланы Алексеевны "Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран" на соискание ученой степени доктора наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (химические науки)

Актуальность темы. Диссертационная работа Шкирской С.А. посвящена теоретическому и экспериментальному описанию электроосмотической проницаемости ионообменных мембран, модифицированных различными соединениями. Ионообменные мембраны являются одной из важнейших частей разнообразных электрохимических устройств - электродиализаторов, электрохимических источников энергии разных типов, работающих при низких температурах. Основным требованием к таким мембранам является их селективная проводимость по ионам одного типа, т.е. полупроницаемость. Возникающее при этом явление осмоса осложняется наличием электрического поля. При этом важными практическими вопросами для электрохимических устройств на основе таких мембран являются снижение кроссовера через мембраны, а также увеличение влагосодержания при повышенных температурах эксплуатации, что достигается путем их модифицирования различными органическими и неорганическими соединениями. Теоретические вопросы, связанные с транспортно-структурными характеристиками подобных мембран (как модифицированных так и немодифицированных) решаются до сих пор.

В связи с этим, поставленная в работе С.А. Шкирской цель - установление зависимости электроосмотической проницаемости композитных и гибридных мембран от природы модификатора, способа модифицирования, типа полимерной матрицы мембраны, природы электролита; выявление взаимосвязи между динамическими и равновесными характеристиками состояния воды в исследуемых материалах и теоретическое описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах, - является вполне актуальной.

В рамках поставленной цели получены следующие основные результаты, составляющие **новизну** данной диссертационной работы:

1. Определено влияние способов модифицирования ионообменных мембран на их электроосмотическую проницаемость, при этом установлено, что, несмотря на одинаковые условия модифицирования гомогенных и гетерогенных мембран, наблюдается различный эффект в изменении их электроосмотической проницаемости.

2. Выявлен вклад миграционного механизма переноса протона в составе гидрониевых комплексов в общий перенос протона в перфторированных мембранах

и композитах на их основе, при этом показано изменение доли воды, переносимой с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране в зависимости от природы модификанта.

3. Выделены вклады осмотического и электроосмотического потоков воды в общем переносе воды через индивидуальную мембрану для модельных условий, близких к режиму работы электродиализных установок, и определено влияние модификатора (полианилина) на полученные значения.

4. Оценено распределение воды в составе гидратированного комплекса «фиксированный ион – противоион» в перфторированных мембранах с неорганическим модификантом (оксид кремния).

5. Известная ячеечная модель использована для расчета электроосмотической проницаемости и электропроводности гомогенных перфторированных ионообменных мембран в растворах различных электролитов и, путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных подтверждена ее применимость.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в установлении механизма переноса воды с протоном в ионообменных мембранах с выделением вклада миграционной составляющей в общем потоке протонов в мембране. Кроме того, важный теоретический результат представляют развитые модели для оценки распределения воды между ионогенными группами мембраны и противоионами, динамических чисел гидратации простых противоионов.

Установленная связь электроосмотической проницаемости и селективности модифицированных мембран, а также определение условий модификации ионообменных гомогенных мембран для придания им барьерных свойств к переносу ионов и воды (для электродиализного концентрирования), несомненно, составляют **практическую значимость** работы.

Достоверность результатов работы подтверждается тем, что работа базируется на известных методологических и теоретических подходах, полученные теоретические результаты не расходятся с экспериментом, в том числе, не противоречат известным из научной литературы сведениям, выполненный эксперимент базируется на известных в электрохимии и физической химии ионообменных материалов методах. Работа прошла достойную апробацию, в том числе, по материалам диссертации опубликовано 28 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, найденные технические решения защищены шестью патентами РФ. Работа имеет плановый характер, а выполнение ее определенных разделов поддержано субсидиями и грантами российских научных фондов и Минобрнауки.

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.

Автореферат довольно полно отражает содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы работы, поставлены цель и задачи работы, обоснована ее научная и практическая значимость, выделена новизна работы, сформулированы защищаемые научные положения, определен личный вклад автора.

В первой главе, построенной как обзор литературы, показана ключевая роль воды в ионообменных мембранах для эффективного применения в электромембранных процессах. Показана роль мембран в различных электрохимических устройствах (электролизер, электродиализатор, твердополимерный топливный элемент). Приведены варианты и указаны причины модификации ионообменных мембран различными органическими и неорганическими соединениями. Основное внимание уделено механизмам, теоретическому и экспериментальному определению переноса воды и структуры гидратных комплексов в мембранах. Проведенный анализ следует считать довольно полным и практически всесторонним.

Во второй главе диссертации обоснован выбор объектов и методов исследования. В работе используются как классические, так и современные методы исследования ионообменных материалов. Автор уделяет внимание и способам подготовки мембран, приводя результаты измерений их физико-химических характеристик в зависимости от предподготовки.

В третьей главе изложены способы модифицирования ионообменных мембран органическими и неорганическими компонентами. Основная часть третьей главы посвящена способам разнообразной модификации различных ионообменных мембран полианилином и влиянию способа модификации и природы модификанта на структурные, физико-химические и электрические характеристики получаемых мембран.

Четвертая глава описывает изменение электроосмотических свойств и селективности ионообменных мембран, модифицированных органическими и неорганическими компонентами. Приводятся результаты определения электропроводности, чисел переноса, диффузионной проницаемости модифицированных мембран в различных условиях синтеза. На основании выполненных экспериментов показано, что модифицирование полианилином гетерогенных мембран не приводит к существенным изменениям их электротранспортных свойств по сравнению с исходной мембраной, тогда как для

гомогенной перфторированной мембраны такое изменение существенно. В связи с этим оценивается влияние природы однозарядных катионов раствора на числа переноса воды в таких мембранах и электроосмотическая проницаемость объемно-модифицированных мембран в растворе соли и кислоты. В последнем случае оценивается вклад миграционной составляющей потока массопереноса протонов и состав переносимых частиц. Показаны и особенности электроосмотических свойств мембран, модифицированных неорганическими соединениями. В главе проведено сравнение различных моделей для расчета чисел переноса воды и селективности ионообменных мембран и экспериментальных результатов. Делается вывод о применимости как уравнения Скачарда, так и расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников для оценки селективности гибридных и композитных мембран.

В главе 5 изучены равновесные и динамические гидратные характеристики композитов в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты, такие как влагосодержание, удельная влагоёмкость мембраны, влагоёмкость гелевой фазы и гидратная структура фиксированной группы с противоионом, их эффективные числа гидратации, электроосмотическая проницаемость, числа переноса воды, а также динамические числа гидратации противоиона и коиона, доля воды, перенесенная в электрическом поле, от ее равновесного содержания.

Глава 6 посвящена моделированию электроосмотической проницаемости и электропроводности ионообменных мембран с точки зрения термодинамики неравновесных процессов. Использована и верифицирована ячеечная модель, в которой ионообменные мембраны представлены как упорядоченный массив заряженных микропористых шаров, погруженных в жидкие сферические оболочки – ячейки. Показана хорошая сходимость расчетных и экспериментальных данных для электроосмотической проницаемости и электропроводности модифицированных мембран.

Глава 7 является экспериментальным приложением полученных результатов и посвящена применению модифицированных мембран для электродиализного концентрирования растворов электролитов. Проведены эксперименты по концентрированию и теоретическая оценка транспортных характеристик мембранных пар на основе экспериментальных данных, полученных в процессе электродиализного концентрирования. Сделаны выводы о предпочтительном использовании определенных типов модифицированных мембран на основе найденных закономерностей. Разделены вклады осмотического и электроосмотического механизмов переноса воды.

Найденные экспериментальные и теоретические закономерности полностью отражены в основных выводах по диссертационной работе, приведенных в **заключении**.

Приложения содержат акты передачи и внедрения результатов работы в различных организациях.

По работе можно, тем не менее, сформулировать некоторые **замечания**:

1. В обзоре литературы при рассмотрении устройств, для которых электромембранные процессы имеют значение, не упомянуты проточные редокс-батареи и литий-полимерные аккумуляторы. Выбор систем для исследования с точки зрения электролитов ограничен водными электролитами, содержащими однозарядные ионы, что, вероятно, логично для электродиализных процессов, и батарей нейтрализационного типа, но является определенным недостатком для использования результатов работы применительно к другим электрохимическим источникам тока.
2. Несмотря на важность полученных в работе теоретических и экспериментальных данных, их значительный объем перегрузил работу, сделав ее несколько тяжеловесной. Особенно перегруженной является часть по модифицированию мембран полианилином (Глава 3). Следовало бы, вероятно, выделить лишь несколько наиболее удачных способов модификации как основные, позволяющие получить улучшенные электротранспортные свойства.
3. Для рассматриваемых в работе гомогенных мембран при условии их применения в электрохимических источниках тока одними из важнейших параметров являются сопротивление при разной влажности среды, ресурсная стабильность и химическая стойкость в присутствии окислителя и локальном изменении pH. Автору следовало бы обратить на эти вопросы внимание, говоря о перспективности применения модифицированных мембран в таких устройствах.
4. В работе автор прибегает к несколько абстрактному "структурному", а не химическому подходу, останавливаясь в основном на электротранспортных свойствах мембран и практически не учитывая химический состав поверхности допантов и степень их заряженности. Поверхность изучаемых допантов имеет дополнительные центры структурирования воды, вовлекаемые в протонный транспорт, а также в изменение внутренней структуры электрических слоев в поре мембраны. В частности, варьирование химического состава поверхности неорганических допантов и их размера позволило бы установить однозначно, влияют ли указанные факторы на общий транспорт протонов или нет.
5. Работа не лишена некоторых технических недостатков.

Сделанные замечания носят лишь рекомендательный и дискуссионный характер и несколько не умаляют значимости выполненной работы, в которой

решена важная для электрохимии мембран научная проблема: установлены особенности электротранспортных явлений в модифицированных мембранах в зависимости от их структурных характеристик.

Выдвинутые на защиту научные положения и сделанные выводы в полной мере обоснованы.

Заключение. Диссертация Светланы Алексеевны Шкирской "Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран" является цельной и законченной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем критериям 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., сформулированным применительно к докторским диссертациям, паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени доктора наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки).

23.11.2019 г.

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
Доктор химических наук (специальность 02.00.04 - физическая химия)

Золотухина Екатерина Викторовна

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



Цейха Борис Львович