

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Е.В. Княгиничевой "Электрохимические характеристики анионообменных мембран, модифицированных сополимерами диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой или малеиновой кислотой" на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (химические науки)

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена необходимостью интенсификации электромембранных процессов при электродиализе за счет подавления генерации протонов и гидроксид-ионов в сверхпредельных и предельных токовых режимах и стимулирования эффектов вынужденной конвекции. Одним из решений указанной проблемы в настоящее время является модификация промышленно выпускаемых мембран, приводящая к улучшению их электрохимических характеристик. Кроме того, важной задачей представляется получение комплексных данных о связи структуры поверхности мембраны, ее ионообменных характеристик с электрохимическим поведением в электродиализаторе. В рамках описанной научной проблемы в диссертационной работе Е.В. Княгиничевой целью являлось изучить явления, возникающие в предельном и сверхпредельном режимах поляризации гомо- и гетерогенных анионообменных мембран, а также разработать нетоксичные бифункциональные модификаторы поверхности мембран и определить их влияние на генерацию ионов H^+/OH^- и на развитие сверхпредельного переноса.

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

1. Установлена однозначная связь между структурой/свойствами поверхности мембраны и снижением скачка потенциала после прохождения им локального максимума на хронопотенциограммах.
2. Впервые разработаны малотоксичные растворимые в воде модификаторы анионообменных мембран на основе сополимеров

полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) и акриловой (АК) или малеиновой (МК) кислот, что выгодно отличает их от известных модификаторов на основе ДМДААХ/НАК.

3. Использование разработанных модификаторов приводит к ослаблению генерации протонов/гидроксид-ионов и усилению электроконвекции в примембранных слоях. В предельных и сверхпредельных режимах поляризации на начальных участках хронопотенциограмм обнаружены локальные максимумы, обусловленные ранним развитием электроконвекции у неоднородной поверхности мембраны. Обнаружено, что подавление генерации H^+ / OH^- ионов усиливает эффект снижения скачка потенциала

Теоретическая значимость. В работе разработана методика получения малотоксичного модификатора и модифицирования им гомогенных и гетерогенных анионообменных мембран. Предложен способ контроля генерации H^+ / OH^- ионов у поверхности монополярных мембран с использованием импедансной электрохимической спектроскопии. Выполнено экспериментальное подтверждение особого механизма развития сверхпредельного массопереноса при небольших временах с момента включения электрического тока, а также влияния на эти механизмы электрической неоднородности поверхности анионообменных мембран и каталитической активности фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды.

Практическая значимость. В работе обосновано применение метода импедансной спектроскопии как высокочувствительного метода электрохимического контроля генерации монополярными мембранами протонов/ионов гидроксида в области среднечастотных спектров. Предложен довольно простой метод синтеза и модификации гомогенных и гетерогенных мембран экологичными сополимерами, позволяющий замедлить процессы электрохимической деградации мембран и интенсифицировать электродиализ за счет ослабления электрогенерации протонов/гидроксид-анионов и раннему развитию электроконвекции.

Востребованность этих теоретических и практических результатов подтверждается с одной стороны, поддержкой исследований, проведенных в диссертационной работе РФФИ, Минобрнауки РФ (ФЦП), 7-й рамочной программой Евросоюза «CoTraPhen», а с другой - включением их в материал для спецкурсов и лабораторных по программе магистерской подготовки.

Достоверность результатов работы подтверждается тем, что исследования проведены классическими физико-химическими методами, применяемыми для характеристики ионообменных мембран, на типовых тестовых установках, при обработке результатов привлекались известные теоретические представления, полученные экспериментальные данные не противоречат известным из научной литературы и прошли апробацию на нескольких международных и российских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 213 страницах машинописного текста, содержит 6 основных разделов, введение и выводы, включает 64 рисунка и 17 таблиц. Список цитируемой литературы насчитывает 223 библ. наим., в том числе работы автора диссертации. Работа оформлена по ГОСТ для научно-исследовательских работ. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, поставлены цель и задачи работы, обоснована научная и практическая значимость, новизна работы, выделен личный вклад соискателя.

В первом разделе проведен довольно полный обзор научно-технической литературы, посвященной как общим вопросам строения и электрохимических свойств мембран, так и описанию явлений, происходящих при работе мембран в интенсивных токовых режимах. Показаны причины электродеградации мембран и способы уменьшения деградации, в частности, путем модифицирования поверхности анионообменных мембран сополимерами с четвертичными азотными и карбоксильными группами. Описаны недостатки известных модификантов и сделаны выводы о возможности улучшения модифицирующих слоев.

Во **второй** части диссертации обоснован выбор объектов и методов исследования, довольно полно описаны методы всесторонней характеристики мембран, используемые в данной работе. Особое внимание уделено обоснованию применимости микроскопических методов и обработке получаемых с их помощью изображений.

В **третьей** части работы проведен анализ поверхности исследуемых мембран, определение их структуры и степени шероховатости, нахождению распределения ионогенных участков и инертных полимерных в случае гетерогенных мембран. Рассчитаны геометрические характеристики неоднородностей поверхности и величины предельных токов. Измерены вольтамперные характеристики исследуемых мембран и проведен анализ наблюдаемых закономерностей с точки зрения геометрической и химической неоднородности поверхности, сопоставлены свойства гетерогенных и гомогенной мембран. Обсуждены причины развития сверхпредельных токовых режимов и изменения рН на выходе из канала обессоливания. Проведенный анализ позволил сделать вывод о том, что мембраны АМХ и МА-41П₁ являются наиболее перспективными для последующего модифицирования с точки зрения повышения сверхпредельного переноса ионов соли.

В **четвертой** части диссертации дано полное описание метода синтеза модифицирующих сополимеров на основе полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) и акриловой (АК) или малеиновой (МК) кислот, описан подбор параметров синтетической процедуры, очистка растворов сополимеров и модификация ими мембран из водных растворов.

В **пятом** разделе работы проведен глубокий анализ применимости теории импеданса к описанию электрохимических характеристик гомогенной мембраны АМХ-SB, в частности, применимости этого метода для контроля интенсивности генерации ионов H^+ / OH^- на поверхности анионообменных мембран. Рассчитаны эффективные числа переноса ионов гидроксида и сопротивление Геришера. Сопоставление полученных из спектров импеданса расчетных параметров подтверждает уникальную чувствительность этого

метода к известному явлению электрохимической деструкции четвертичных аминогрупп в каталитически активные по отношению к реакции диссоциации воды вторичные и третичные аминогруппы. Проведен анализ состаривания мембраны в условиях непрерывной эксплуатации в режимах, близких к предельному, и изменение спектров импеданса, наблюдаемое при этом. Обсуждены причины деградации мембраны.

В **шестой** части диссертации дается всесторонняя характеристика модифицированных мембран. Изучено распределение модификанта по поверхности мембраны, показано, что изменение геометрических и ионообменных характеристик происходит лишь в незначительной степени. Напротив, результаты вольтамперных испытаний (ВАХ) свидетельствуют о значительных улучшениях свойств модифицированных мембран в сравнении с немодифицированными аналогами. Обсуждается эффект изменения переходного времени на ВАХ для модифицированных мембран. Полученные результаты, обработанные в рамках моделей, апробированных для описания гомогенной мембраны в предыдущем разделе, позволяют автору сделать однозначный вывод о влиянии геометрических/электрических неоднородностей на поверхности модифицированных мембран на развитие ранней электроконвекции за счет ослабления генерации протонов/гидроксид-анионов.

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

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

1. В работе показана применимость метода импедансной спектроскопии для характеристики исследуемых мембран и изменения их электрохимических свойств. В то же время описание спектров импеданса и методики их получения проведено недостаточно тщательно. Стоит отметить, что довольно скупо описана процедура подготовки ячейки с исследуемой мембраной к наложению переменного токового сигнала в методе спектроскопии импеданса. В частности, не ясно, является ли время выдержки в 1200 с достаточным для приведения описанной экспериментальной системы, состоящей фактически из

трех мембран в стационарное состояние (стр. 74-78). Кроме того, для изучения сопротивления мембраны и емкости ДЭС, а также импеданса Геришера, могла использоваться различная методика съемки спектров импеданса, как это косвенно следует из описания к рис. 5.4 на стр. 155, однако в деталях это в работе не описано.

2. Несмотря на неоднократное упоминание об эквивалентных схемах, описывающих экспериментальные спектры (см., например, стр. 145, рис.5.2), в работе не приведено ни одной использованной эквивалентной схемы. Многие полуокружности на полученных спектрах не являются идеальными ("просажены"), тем не менее в тексте работы об этом не упоминается, как и не объясняются причины такого искажения спектров, а также вводились ли поправочные коэффициенты для "исправления" формы полуокружностей при расчетах. Ни на одном спектре не отмечены частоты, тогда как именно частотные характеристики позволяют автору отнести полуокружности на спектрах к той или иной характеристике мембранной системы (импеданс Геришера, импеданс Варбурга, сопротивление мембраны и ДЭС).

3. Спектры импеданса на рис. 5.2 и 5.4 для одной и той же мембраны при примерно одной и той же плотности тока сильно отличаются, как и величины изменения рН. Следовало бы обсудить причины этого в работе.

4. При описании модели импеданса монополярной мембраны (раздел 5.2, стр. 146) не обсуждается возможность интенсификации процесса диссоциации воды вследствие смещения равновесия диссоциации при уменьшении концентрации всех ионов с увеличением тока.

5. В диссертационной работе неоднократно подчеркивается важность геометрической и электрической неоднородностей мембран, тогда как автором найдено важное влияние и химической неоднородности поверхности за счет частичного химического превращения поверхностных ионогенных центров немодифицированных мембран, однако такой термин не используется.

6. Структура поверхности исходных мембран хорошо исследована и полно описана, тем не менее выводы, сделанные автором о деградации

характеристик мембраны AMX-SB вследствие увеличения шероховатости поверхности (стр.157) логично было бы подтвердить аналогичными микроскопическими исследованиями.

7. При модифицировании поверхности анионообменных мембран синтезированными сополимерами для получения структуры поверхности по схеме 6.3 следовало бы брать мембрану не в солевой, а в гидроксидной форме, что, вероятно, дало бы более равномерное распределение модификатора и, возможно, лучшее взаимодействие модификатора с поверхностью мембраны.

8. Работа не лишена опечаток, терминологических неточностей и ошибок. В частности, используемое автором описание на стр. 164 к уравнению (6.2) - толщина плотной части диффузионного слоя, не верно, поскольку формула относится к плотной части ДЭС. В разделе 2 нарушена нумерация уравнений (дважды дана нумерация уравнений (2.1) - (2.3)), тогда как эти уравнения далее используются по тексту. Уравнение Левека обозначено номером (2.2), тогда как (2.3), на которое автор ссылается далее по тексту (см., например, рис. 6.2) относится к уравнению Пирса.

Сделанные замечания не умаляют значимости выполненной работы, в которой решена важная для электрохимии мембран научная задача: определено влияние геометрической и химической неоднородности анионообменных мембран на их электрохимические свойства в сверхпредельных и близких к предельным режимам и разработаны экологичные методы модификации поверхности, позволяющие интенсифицировать полезные процессы при электродиализе.

Выдвинутые на защиту научные положения и сделанные выводы в полной мере обоснованы. Основное содержание диссертации опубликовано в 2 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 1 статье в высокорейтинговом журнале, входящем в системы цитирования Web of Science и Scopus.

Заключение. Диссертация Е.В. Княгиничевой "Электрохимические характеристики анионообменных мембран, модифицированных сополимерами

диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой или малеиновой кислотой" является научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, сформулированным применительно к кандидатским диссертациям, и паспорту специальности 02.00.05 - электрохимия (в пп. 1, 2, 7), а ее автор заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата наук по специальности 02.00.05 - электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник

ФГБУН "Институт проблем химической физики

Российской академии наук"

Профессор МГУ им. М.В. Ломоносова

Доктор химических наук

 Золотухина Екатерина Викторовна

142432, г. Черноголовка,
проспект Академика Семенова, 1
www.icp.ac.ru
тел./факс: (49652)21681/(49652)21657
E-mail: zolek.ya@yandex.ru

"Личную подпись Е.В. Золотухиной заверяю"

Ученый секретарь ИПХФ РАН

Доктор химических наук



 Б.Л. Психа