

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. проректора по науке,
инновациям и цифровизации
ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»,
доктор физико-математических
наук, доцент



Д.В. Костин

«27» ноября 2025 года

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Кутенко Натальи Анатольевны на тему
«Композиты на основе гетерогенных ионообменных мембран и
полианилина: получение и электрохимические свойства в растворах
электролитов различной природы», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы исследования.

Электромембранные технологии широко применяются при решении комплексных задач по очистке и разделению многокомпонентных жидких сред. При этом их дальнейшее развитие требует повышения эффективности таких процессов, которая определяется, прежде всего, свойствами ионообменных мембран. Несмотря на высокий уровень основных электрохимических и транспортных характеристик, присущих коммерческим мембранам, они не всегда в полной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым при реализации конкретных технологических процессов. Наряду с задачами, связанными с глубоким удалением ионных примесей, актуальной является проблема разделения многокомпонентного раствора на составляющие, в частности, на одно- и полизарядные ионы. В этом случае ионообменная мембрана должна быть селективной не только по знаку заряда иона, но и по его величине, а также по размеру иона. Известно, что модификация перфторированных мембран полианилином позволяет получать композиты с регулируемой специфической селективностью по однозарядным ионам, за счет создания на поверхности гомогенной мембраны барьерного слоя, препятствующего переносу воды. При этом в

электродиализе зачастую используются гетерогенные анионо- и катионообменные мембраны, отличающиеся более низкой стоимостью, однако получить на их основе модифицированные полианилином композиты до сих пор не удавалось. Прежде всего, это обусловлено затруднениями при формировании сплошного слоя модификатора на поверхности гетерогенных мембран из-за выраженной неоднородности их структуры.

Таким образом, актуальной является задача поиска эффективных способов модифицирования гетерогенных ионообменных мембран полианилином, позволяющих получать композиты, электротранспортные свойства и высокая специфическая селективность которых обеспечивают перспективность их практического использования в процессах электродиализа многокомпонентных растворов, содержащих одно- и полизарядные ионы. Именно на решение этой задачи направлено диссертационное исследование Кутенко Н.А., поскольку целью работы является, согласно тексту диссертации, «изучение влияния условий получения композитов на основе гетерогенных ионообменных мембран и полианилина на их электрохимические свойства в растворах электролитов различной природы».

Научные исследования Кутенко Н.А. были поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-38-20069, № 19-48-230040 р_а) и Российского научного фонда (проект № 22-29-00938), а также были отмечены именной стипендией администрации Краснодарского края и стипендией Президента РФ для аспирантов, что дополнительно подтверждает актуальность проведенных исследований.

Общая характеристика работы. Представленная диссертационная работа, изложенная на 156 страницах, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников из 202 наименования, приложения; содержит 55 рисунков, 20 таблиц. Автором выполнен обстоятельный обзор публикаций по теме диссертации, в котором обоснована актуальность темы исследований.

Диссертация и автореферат изложены ясным научным языком и оформлены согласно требованиям, предъявляемым к диссертационным исследованиям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы. Диссертационная работа Кутенко Натальи Анатольевны представляет собой логично выстроенное, завершенное

научное исследование, посвященное установлению роли условий модификации гетерогенных анионо- и катионообменных мембран полианилином на электротранспортные свойства получаемых композитов в водных растворах электролитов. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Оценка новизны полученных результатов. Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые научные результаты, наиболее значимые из которых следующие.

Впервые получены композитные материалы на основе гетерогенных анионообменных мембран, модифицированных сульфированным полианилином. Обнаружено, что скорость реакции полимеризации мономера сильно зависит от последовательности обработки мембраны растворами, содержащими мономер и окислитель.

Установлено, что на удельную электропроводность, а также на форму и параметры вольтамперной характеристики модифицированных анионообменных мембран МА-40 и МА-41 влияет как тип модификатора (полианилин или сульфированный полианилин), так и природа функциональных групп немодифицированных мембран. Впервые подтверждено, что модификация поверхности мембраны МА-40 полианилином способствует значительному повышению плотности предельного тока получаемого композита по сравнению с исходной мембраной.

Впервые показана возможность прямого мониторинга синтеза полианилина на поверхности гетерогенных катионообменных мембран методом хронопотенциометрии, а также найдена оптимальная продолжительность модификации мембраны, требуемая для получения композита с заметной асимметрией вольтамперной характеристики, которая служит признаком формирования биполярной границы между полианилином и катионообменником внутри композита.

Достоверность полученных результатов обусловлена применением комплекса современных методов исследования электрохимических характеристик промышленно выпускаемых и модифицированных гетерогенных ионообменных мембран в многокомпонентных растворах электролитов. Грамотно и обоснованно использованы нестационарные электрохимические методы (вольтамперометрия, хронопотенциометрия),

кондуктометрия, сканирующая электронная микроскопия. Достоверность проведенных исследований подтверждается воспроизводимостью экспериментальных результатов, широкой апробацией работы и отсутствием в работе противоречий с литературными данными.

Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов с достижениями передовых научных школ в области электрохимии.

Результаты диссертации изложены в 22 печатных работах. Основные результаты изложены в 6 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science и рекомендуемых ВАК РФ, и неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Значимость полученных результатов.

Полученные в диссертационной работе результаты имеют существенное значение для электрохимии в целом и, в частности, для развития научных основ электромембранных процессов разделения и очистки многокомпонентных растворов электролитов.

Научная ценность диссертации заключается в следующем:

- работа вносит вклад в понимание механизмов ионного переноса в гетерогенных ионообменных мембранах, подвергнутых модификации. Установлено влияние природы и заряда противоионов, их подвижности, а также обменной емкости и функциональных групп мембраны на основные транспортные свойства, включая удельную проводимость и диффузионную проницаемость, а также на вольтамперные характеристики;

- развиты представления о возможности регулирования вкладов основных сопряженных эффектов концентрационной поляризации (электроконвекции и диссоциации воды в сверхпредельном токовом режиме) путем модификации поверхности анионообменных мембран полианилином: при использовании сульфированного полианилина появление сульфогрупп подавляет диссоциацию воды и способствует развитию электроконвекции, что отражается в форме вольтамперных кривых.

- установлена зависимость между условиями синтеза и транспортными свойствами получаемого композита, что является важным вкладом в мембранное материаловедение, так как позволяет получать мембранный

материал с необходимыми электрохимическими характеристиками, варьируя порядок обработки реагентами, природу окислителя и длительность полимеризации.

Практическая значимость результатов диссертационного исследования заключается в разработке способа получения композитов на основе гетерогенных анионообменных мембран и сульфированного полианилина, а также выявлении условий синтеза полианилина на поверхности гетерогенной мембраны МК-40, приводящих к получению композитов с анизотропной структурой и выраженной асимметрией транспортных свойств, что позволяет прогнозировать перспективность их применения в процессах электродиализного разделения электролитов с одно- и двухзарядными катионами. Разработанные воспроизводимые методики модифицирования мембран (включая контроль процесса с помощью хронопотенциометрии и измерения pH) могут быть использованы в промышленности и научных лабораториях при создании новых мембранных материалов с заданными свойствами.

Результаты исследования, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в организациях, занимающихся изучением электромембранных систем: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина», ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

Общие замечания и вопросы по диссертационной работе:

После изучения диссертации и автореферата Кутенко Н.А. возник ряд вопросов и замечаний.

1. Соискатель использует термин «асимметричная вольтамперная характеристика (ВАХ)», «композиты с существенной и незначительной асимметрией ВАХ». Следовало бы более чётко пояснить смысл применяемого термина. Это композиты с ВАХ, имеющей какую-либо асимметрию самой кривой или имеется в виду нарушение симметрии при различной ориентации поверхности мембраны? Какой параметр выбран в

качестве количественной характеристики меры «существенной» и «незначительной» асимметрии ВАХ? В чем состоят преимущества и недостатки мембран с существенной асимметрией ВАХ?

2. Название работы не полностью отражает её специфику и новизну, так как предполагает получение результатов изучения электрохимических свойств композитов в растворах электролитов различной природы, однако соответствующая информация не нашла глубокое отражение в научной новизне основных результатов или в выводах. При этом не вызывает сомнения, что соискателем впервые получены композиты на основе гетерогенных анионообменных мембран и сульфированного полианилина. Именно этот факт следовало отразить в названии, например: «Композиты на основе гетерогенных анионообменных мембран и сульфированного полианилина: получение и электрохимические свойства».

3. Полианилин является довольно-таки сложным соединением с окислительно-восстановительной функцией. Какую роль играет полианилин в цепи последовательных стадий переноса заряда в ионообменных мембранах и на границах мембрана - раствор?

4. Трудно согласиться с выводом на основе сравнения ВАХ катионообменных мембран МК-40 (рис. 3 Автореферата), что модифицирование полианилином не оказывает существенного влияния на характеристики вольтамперной кривой. Анализ формы и характеристик ВАХ показывает, что по сравнению с исходной мембраной модифицирование приводит к изменениям протяжённости плато предельного тока и сопротивления участка ВАХ в области сверхпредельных токовых режимов. К тому же экспериментальные данные, представленные на этом рисунке, дают возможность соискателю сделать вывод о влиянии природы электролита на форму и параметры ВАХ модифицированной катионообменной мембраны МК-40.

5. В работе используются некорректные термины, например, вместо «мембранная кондуктометрия» и «мембранная вольтамперометрия» следует использовать «кондуктометрия мембран» и «вольтамперометрия мембран». В предложении на стр. 93 диссертации и стр. 10 автореферата пропущено слово, несущее большую смысловую нагрузку: «Уменьшение протяжённости плато предельного тока с одновременным увеличением (.....?) ВАХ в сверхпредельной области, указывает на более раннее развитие электроконвекции».

Отмеченные недостатки не снижают общей высокой теоретической и практической значимости выполненных Кутенко Н.А. исследований, а вопросы и замечания могут быть использованы при развитии данного направления исследований.

Заключение

В целом диссертация Кутенко Натальи Анатольевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, обладающую научной новизной и практической значимостью, в которой содержится решение актуальной научной задачи по получению композитов на основе гетерогенных ионообменных мембран и полианилина, обладающих электротранспортными свойствами, обеспечивающими перспективность их практического использования в процессах электродиализа растворов, содержащих одно- и полизарядные ионы, что имеет существенное значение для мембранной электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Содержание работы Кутенко Н.А. «Композиты на основе гетерогенных ионообменных мембран и полианилина: получение и электрохимические свойства в растворах электролитов различной природы» соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия по направлениям исследования:

п.1. Транспортные свойства ион-проводящих полимеров и композитных материалов.

п.5. Транспортные явления в жидких и твердых средах; диффузионный, миграционный и конвективный перенос; вынужденная и естественная конвекции; стационарные и переменного-токовые процессы;

п.7. Электрохимия мембран. Явления переноса ионов и молекул в мембранных системах. Электродиализ. Очистка растворов.

По совокупности представленных материалов и уровню их обсуждения рассматриваемая диссертационная работа соответствует требованиям п.п.9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Кутенко Наталья Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на совместном заседании кафедры физической химии и кафедры аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (протокол № 1004-12 от 06.11.2025).

Отзыв составил:

Заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «ВГУ»,
доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия),
доцент



Козадеров Олег Александрович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Воронежский государственный университет»

Сайт организации: <https://www.vsu.ru>

Электронная почта: ok@chem.vsu.ru

Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1

Телефон: +7 (473) 220-85-46

Подпись Козадерова О.А. заверяю

Ученый секретарь

Ученого совета ФГБОУ ВО «ВГУ»



Лопаева Мария Артуровна