УТВЕРЖДАЮ:
Директор федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
доктор химических наук, член-корреспондент РАН
_____ Иванов В.К.
«25» ноября 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Шкирской Светланы Алексеевны «Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия.

Актуальность диссертационной работы

Успешное развитие электромембранных технологий невозможно без оптимизации транспортных свойств ионообменных мембран. Интенсивно ведутся работы по модифицированию ионоселективных мембран с целью получения материалов с более совершенной структурой, более широкими функциональными возможностями или с заданными свойствами. Для выбора оптимальных условий модификации необходима информация о структурных и транспортных характеристиках мембранных материалов, определяющее влияние на которые оказывает влагосодержание мембран. Поэтому исследование равновесных и динамических аспектов состояния воды имеет важное значение для мембранной электрохимии. Глубокое понимание механизмов переноса воды необходимо для поиска способов повышения эффективности работы различных электромембранных устройств: электродиализаторов-концентраторов для концентрирования растворов электролитов; мембранных электролизёров для получения концентрированных щелочей; твердополимерных топливных элементов. Выполненные в диссертационной работе Шкирской С.А. систематические исследования электроосмотической проницаемости композиционных мембран различного рода в зависимости от природы допанта, способа модификации, типа полимерной матрицы мембраны, природы электролита; а также теоретическое описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах, вносят существенный вклад в развитие мембранной электрохимии. В связи с этим диссертационная работа Шкирской С.А.

является актуальным научным исследованием, направленным на установление взаимосвязи между динамическими и равновесными характеристиками состояния воды в исследуемых материалах. Актуальность темы диссертации Шкирской С.А. подтверждается ее поддержкой грантами Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда, Федеральной целевой программой и государственного задания.

Научная новизна диссертационной работы обусловлена тем, что в ней разработаны условия получения композиционных материалов на основе гомогенных или гетерогенных ионообменных мембран и полианилина, которые защищены 6 патентами РФ. Определено влияние природы допанта и способов модификации ионообменных мембран на их электроосмотическую проницаемость. Показано, что, используя одну исходную мембрану, один и тот же допант, в различных условиях модификации, можно достигать как увеличения, так и уменьшения электроосмотической проницаемости мембран. Изучены особенности переноса воды с протоном в перфторированных мембранах и композитах на их основе и выявлен вклад миграционного механизма переноса протона в составе гидрониевых комплексов в общий перенос протона. Экспериментально разделен вклад осмотического и электроосмотического потока воды в общем переносе воды через индивидуальную мембрану в условиях близких к работе электродиализных установок, а также определено влияние модификации полианилином на эти величины.

Значимость полученных результатов

Установлено влияние модификации полианилином на перенос воды через перфторированную мембрану в условиях работы электродиализных установок и соотношение между осмотическим и электроосмотическим потоками воды. Показано, что применение композитов МФ-4СК/ПАн в процессе электродиализного концентрирования приводит к увеличению предельной концентрации раствора электролита в 2 раза по сравнению с применением исходной мембраны МФ-4СК и на 20% по сравнению с МК-40. Результаты испытаний поверхностно-модифицированных МФ-4СК/ПАн в электродиализаторе-концентраторе лабораторного масштаба, а также технология получения таких композитов переданы в ООО «Инновационное Предприятие «Мембранная Технология» (г. Краснодар). Полученные в диссертационной работе результаты исследований структурных и транспортных свойств перфторированных мембран МФ-4СК после различных условий предподготовки и модифицирования учитываются специалистами ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург) при изготовлении мембранных материалов, обладающих комплексом физико-химических и электротранспортных характеристик, которые отвечают требованиям различных потребителей таких материалов.

Разработан метод определения чисел ближней гидратации противоионов в ионообменных мембранах с использованием экспериментально полученных концентрационных зависимостей электроосмотической проницаемости и влагосодержания с применением модельного подхода к ионообменной мембране как двухфазной системе. Охарактеризовано распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион в мембране в различных растворах электролитов. Эти данные позволяют предсказать транспортные свойства ионообменных мембран в условиях работы электромембраннных устройств.

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

Результаты исследования, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в организациях, занимающихся изучением мембранных систем: Воронежском государственном университете, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, ИПХФ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав основного текста, заключения, списка литературы. Общий объём работы составляет 299 страниц, библиография представлена 322-мя ссылками.

Во **введении** обсуждена актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи работы, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость и апробация работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором описано применение ионообменных мембран, в том числе модифицированных, в основных электромембранных устройствах. Особое внимание уделено работам по изучению гидратации ионов в мембранах как в равновесном состоянии, так и при наложении внешнего концентрационного и электрического полей. Освещены основные математические подходы, описывающие транспорт ионов и воды через ионообменные мембраны.

Во **второй главе** описаны объекты исследования и экспериментальные методики определения электроосмотической и диффузионной проницаемости, электропроводности, кажущихся чисел переноса противоионов и распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор. Обоснован выбор модификаторов гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран.

В **третьей главе** описаны способы модификации ионообменных мембран полианилином, оксидом кремния и галлуазитом. Особое внимание уделено оптимизации поверхностно-модифицированных полианилином ионообменных мембран, а также описано его влияние на струткурные, транспортные свойства и термостабильность гомогенных и гетерогенных мембран.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования электроосмотических свойств и селективности мембран, модифицированных органическими и неорганическими компонентами. Показано, что поверхностная модификация гомогенных перфторированных мембран полианилином вызывает резкое переноса воды в результате барьерного эффекта слоя полианилина. Это позволило определить числа ближней гидратации различных противоинов в ионообменных мембранах. Дано объяснение различного изменения свойств после модификации гомогенных и гетерогенных мембран. Из экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости ионообменных мембран в растворах кислот выявлен механизм переноса воды с протоном и определён вклад эстафетного и миграционного переноса протона в составе гидрониевых структур. Представлен комплексный подход к оценке селективности модифицированных ионообменных мембран на основе экспериментальных данных по электропроводности, электроосмотической и диффузионной проницаемости, кажущихся чисел переноса ионов, а также порометрической кривой.

В **пятой главе** выполнено сравнительное исследование равновесных и динамических гидратных характеристик композитных мембран в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты. В качестве равновесных характеристик мембран автор изучал влагосодержание, удельную влагоёмкость мембраны, влагоёмкость гелевой фазы и гидратную структуру ассоциата фиксированный ион–противоион, эффективные числа гидратации фиксированного иона и противоиона. В качестве динамических – электроосмотическую проницаемость, числа переноса воды, динамические числа гидратации противоиона и коиона, коэффициент Шпиглера (t_w/n_m), который характеризует долю воды, перенесенную в электрическом поле, от равновесного ее содержания. Для оценки распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в модифицированных мембранах был развит модельный подход для описания электроосмотических свойств ионообменных мембран как двухфазных систем.

В **шестой главе** представлено модельное описание электроосмотической проницаемости и электропроводности ионообменных мембран с применением ячеечной модели на основе уравнений термодинамики неравновесных процессов. Ионообменные мембраны моделировались как упорядоченный массив заряженных микропористых шаров, погруженных в жидкие сферические оболочки – ячейки.

Проведена верификация ячеечной модели для определения электроосмотической проницаемости и электропроводности исходных и модифицированных ионообменных мембран, методами оптимизации найдены геометрические и физико-химические параметры модели.

В **седьмой главе** описано применение модифицированных полианилином мембран в процессе электродиализного концентрирования растворов электролитов. Представлен методологический подход для экспериментального определения вкладов осмотического и электроосмотического переноса воды в общий перенос воды через мембрану при наложении внешнего электрического поля. Доказана эффективность применения поверхностно-модифицированных композитов МФ-4СК/ПАн, обладающих низкой электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемостью, в электродиализаторах-концентраторах.

Вместе с тем, в диссертационной работе Шкирской С.А. имеются некоторые недостатки и дискуссионные моменты:

1. Автор пишет «Информацию о распределении воды в мембране по эффективным радиусам пор и энергиям связи позволяет получить исследование пористой структуры исходных и модифицированных образцов методом контактной эталонной порометрии [27, 70, 71, 207]» (стр.76). Понятно, что это почти цитата, но метод разработан для пористых материалов с однородной поверхностью. Строго говоря, его использование в данной трактовке неприменимо для ионообменных мембран, тем более находящихся в H^+-форме. Здесь наиболее сильные взаимодействия определяются гидратацией протона и, очевидно, описывают в первую очередь изменение энергии гидратации протона по мере его дегидратации. Данные достоверны для высоких степеней гидратации, но вряд ли корректны для малых размеров пор (рис.29). Поэтому вывод «о том, что кипячение мембран не затрагивает их микроструктуры, и подтверждает, что при окислительно- термической предподготовке формируется так называемое «расширенное» состояние только за счёт увеличения объёма крупных пор» вряд ли можно считать вполне достоверным.

2. Неудачный вывод сделан на стр. 169-170, где автор пишет о наличии миграционного (или экипажного) механизма переноса протона по миграционному механизму в составе различных гидратных комплексов: в разбавленных растворах – ион Эйгена $H_9O_4^+$, в концентрированных – ион Цунделя $H_5O_2^+$, а в мембранах с барьерным слоем полианилина – гидроксония H_3O^+. Логика автора в целом понятна. Но в случае натрия, например, нет никаких сомнений, что перенос происходит по прыжковому механизму. При этом числа переноса для натриевой формы, как пишет автор в 2-3 раза больше. Еще большие значения наблюдаются для цезия, для которого говорить об экипажном механизме вообще неуместно. При этом энергия взаимодействия катиона натрия и особенно цезия с водой существенно меньше.

Очевидно, что взаимодействие есть, но собственно перенос воды, видимо, происходит по другому механизму, примерно по тому же, по которому возникают вихри у поверхности мембраны (за счет передачи кинетической энергии направленного движения, электростатического взаимодействия катионов с кислородом молекул воды в составе «шубы»). Видимо именно это автор имеет в виду под словом «прокачивание».

3. На стр. 223 «На рисунке 6.4 показано удовлетворительное соответствие экспериментальных и теоретических результатов по удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости для всех исследованных мембран». Представляется, что согласование по электроосмотической проницаемости (рис. г,е) не особо хорошее. Кроме того, как может проводимость мембран при нулевой концентрации HCl понижаться до нуля?! Очевидно, что в представленной модели заложены принципы, рассчитанные скорее не на ионообменные, а на пористые мембраны. На рис.6.7 это противоречие становится еще более очевидным. Например, на рисунках г и д экспериментальные данные не только не идут к нулю, но и не спешат снижаться.

4. На стр. 30 автореферата указано, что «…модифицирование мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния приводит к формированию более симметричного гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион, как в растворах HCl, так и NaCl». Не очень понятно, о какой симметрии говорит автор. Видимо, о сближении степеней гидратации катиона и аниона, что не вполне удачно. Да и комплекса как такового не существует. Взаимодействие катиона с анионом осуществляется преимущественно за счет водородных связей через молекулы воды.

Оценка содержания диссертации

Вышеперечисленные замечания не снижают научной ценности результатов диссертации и не подвергают сомнению выводов представленной диссертационной работы.

Диссертация выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 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 4. "Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран"; в части 7. "Фундаментальные и прикладные аспекты процессов, составляющих основу электрохимических производств", а также в части 8. "Теория, исследование и моделирование химических источников тока и топливных элементов, суперконденсаторов, электрохромных систем, электрохимических сенсоров, электролизеров, электродиализаторов и др. устройств и реакторов".

Результаты диссертации апробированы на целом ряде конференций и опубликованы в 28 статьях в авторитетных профильных журналах. По результатам диссертационных исследований получено 6 патентов РФ. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Текст автореферата отражает содержание диссертации. В целом работа выполнена на высоком научном уровне и ее содержание удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора химических наук (п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335)), а сам диссертант, Шкирская Светлана Алексеевна, заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании секции ученого совета Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» 21 ноября 2019 года, протокол №10.

Заведующий лабораторией
Ионики функциональных материалов
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
член-корреспондент РАН 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: 7-495-9520787; эл. почта: info@igic.ras.ru

Подпись руки Ярославцева А.Б.
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным отд. ИОНХ РАН