

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по организации научной

и проектно-инновационной деятельности



ФГАОУ ВО «Южный федеральный

университет»,

д.э.н., доцент

И.К. Шевченко

февраля 2017 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

на диссертационную работу Сарапуловой Вероники Владимировны

«ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АМФОЛИТОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ

ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

ВИНА», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по

специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки)

*Актуальность темы диссертации.* Диссертационная работа Сарапуловой Вероники Владимировны представляет собой исследование в области мембранной электрохимии, которое направлено на получение новых знаний о транспортных свойствах конденсированных ионных систем (ионообменных мембран) и явлений на межфазных границах ионообменная мембрана/раствор в присутствии амфолитов: веществ, которые способны менять свой заряд в зависимости от pH среды. Эти явления изучаются как в состоянии равновесия, так и в динамических условиях прохождения в мембранной системе постоянного электрического тока. Такая информация чрезвычайно важна для совершенствования и регенерации полимерных мембран и материалов, которые используют в экологически целесообразных и малореагентных методах концентрирования, очистки, разделения продуктов биохимической переработки биомассы, а также стабилизации и кондиционирования жидких сред фармацевтической и пищевой промышленности, в частности вина и соков. Поэтому работа Сарапуловой В.В. безусловно является актуальной.

Диссертационная работа выполнена в рамках трех грантов РФФИ, а также контракта 7-й рамочной программы Евросоюза «CoTraPhen», что также подтверждает её актуальность.

*Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.* Диссертационная работа Сарапуловой В.В. выполнена с использованием современных взаимодополняющих

методов исследования. Достоверность и обоснованность теоретических положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации, не вызывает сомнений, благодаря воспроизводимости полученных результатов, применению соискателем статистических методов обработки, современных физико-химических и математических моделей для интерпретации данных, а также привлечению большого количества российских и международных литературных источников по теме исследования.

***Научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования.***

Основные результаты и рекомендации настоящей диссертации обладают несомненной новизной. К наиболее важным научным результатам следует отнести:

1. Впервые получены прямые экспериментальные доказательства влияния доннановского исключения ко-ионов на рН внутреннего раствора мембран; показано, что это явление может приводить к увеличению электропроводности мембран с разбавлением внешнего раствора амфолита не только вследствие обогащения внутреннего раствора многозарядными ионами. В случае антоцианов возможно изменение знака заряда амфолитов (антоцианов) на противоположный, которое вызывает усиление специфических взаимодействий этих веществ с фиксированными группами мембран и другими компонентами вина.

2. Внедрение в мембраны сильно гидратированных амфолитов способствует увеличению размеров их пор, которые заполняются ассоциатами амфолитов с танинами и другими компонентами вина. Эти сложные коллоидные системы могут быть частично разрушены при контакте мембран с умеренно концентрированными растворами NaCl.

Последний результат представляет не только фундаментальный, но и практический интерес, так как открывает возможность для сравнительно простого способа регенерации ионообменных мембран. Еще одним, важным для практики результатом является обнаруженное подавление генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов и усиление электроконвекции в тех случаях, когда амфолиты экранируют каталитически активные фиксированные группы на поверхности мембран и образуют островную структуру из гидрофильных амфолит содержащих веществ и более гидрофобного ионообменного материала.

***Структура и основная характеристики диссертационной работы.***

Диссертационная работа Сарапуловой В.В. выполненная в Кубанском государственном университете, по содержанию и структуре отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата наук. Она изложена на 192 страницах печатного текста, содержит 76 рисунков, 21 таблицу и состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованных источников, содержащего 244 наименования (включая работы соискателя).

Во *введении* автор аргументированно формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практическому значению работы; четко определяет цель и задачи исследования.

В *первой главе* проведен обзор научной литературы, касающейся заявленных в работе задач. Анализ большого числа работ, посвященных мембранным технологиям переработки жидких сред фармацевтической и пищевой промышленности, причинам и следствиям контакта микро-, ультра-, нано- фильтрационных и ионообменных мембран с вином, соками и продуктами ферментативной переработки биомассы, позволяет заключить, что соискатель хорошо владеет информацией, отражающей современный уровень исследований в этой области. На основании этого анализа автор отмечает большие пробелы в понимании взаимосвязи: взаимодействие амфолита с другими компонентами вина и ионообменным материалом – транспортные характеристики ионообменной мембраны и свойства ее поверхности – поведение анионообменной мембраны в условиях протекания постоянного электрического тока и формулирует цели и задачи исследования.

Во *второй главе* приведены характеристики изучаемых ионообменных смол и мембран, описаны применявшиеся в работе методики их экспериментального исследования. Особое внимание уделено электрохимическим методам анализа: вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. В каждой из применяемых методик выделены достоинства и недостатки применительно к задачам исследования; приведены коридоры ошибок определяемых величин, что обуславливает уверенность в надежности полученного Сарапуловой В.В. экспериментального материала.

В *третьей главе* представлена математическая модель, которая дает количественное объяснение явлению роста удельной электропроводности мембран при уменьшении концентрации внешнего раствора электролита. Для прямого доказательства увеличения рН внутреннего раствора анионообменных мембран по сравнению с внешним амфолит содержащим раствором предложено использовать антоцианы в качестве цветового индикатора, поскольку их цвет и строение изменяются в широком диапазоне рН. Путем сопоставления результатов расчетов по модели и экспериментальных данных доказана решающая роль эффекта доннановского исключения протонов в увеличении электропроводности анионообменных мембран с разбавлением внешнего раствора амфолитов; проанализировано влияние значений констант реакций протонирования-депротонирования амфолита по первой и второй ступени на вклад двухзарядных анионов в перенос заряда в гелевой фазе мембраны. Показано, что высокая степень гидратации амфолитов, являющихся компонентами вина, является причиной увеличения пор мембран, и этот фактор играет не последнюю роль в их отравлении компонентами вина.

*Четвертая глава* посвящена результатам исследований транспортных характеристик анионообменных мембран после контакта с вином или его многокомпонентными модельными растворами. На основании полученных автором экспериментальных данных и анализа литературных источников выявлены факторы, определяющие деградацию транспортных характеристик ионообменных мембран в вине и его модельных растворах, предложен способ частичного восстановления селективности мембран.

В *главе 5* приведены результаты измерений вольтамперных характеристик и спектров электрохимического импеданса ионообменных мембран до и после контакта с вином. Путем сопоставления результатов анализа высокочастотной части этих спектров с данными ИК-спектроскопии, оптической микроскопии и цветовой индикации подтверждены предложенные в главе 4 механизмы отравления поверхности и объема мембран. Показано, что в первые несколько часов контакта гомогенных мембран с вином имеет место островная локализация компонентов вина на поверхности, которая вызывает усиление электроконвекции и ослабление генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов. Этот вывод подтвержден результатами среднечастотной (импеданс Геришера) и низкочастотной (импеданс Варбурга) областей спектров исследуемых мембран, а также данными о числах переноса ионов гидроксила, полученными в независимых экспериментах.

*Литературные источники* включают в себя монографии, обзорные и узкоспециальные статьи, опубликованные в авторитетных российских и международных изданиях, в том числе – в последние 3 года.

*Выводы* адекватно отражают результаты проведенных исследований.

***Значимость полученных автором диссертации результатов для развития науки.*** Изложенные в диссертационной работе Сарапуловой В.В. результаты расширяют представления о влиянии типа электролита (природы компонентов раствора) на транспортные свойства ионпроводящих полимеров, а также о воздействии адсорбционных и хемосорбционных процессов на структуру, морфологию и геометрию заряженной межфазной границы мембрана/раствор. Соискателем получены новые данные, подтверждающие наличие взаимосвязи между перечисленными характеристиками этой межфазной границы и развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации: каталитической диссоциацией воды и электроконвекцией.

***Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации.*** Результаты диссертационной работы используются в ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» при чтении лекций и выполнении

лабораторных работ по дисциплине «Мембранные технологии в решении экологических проблем», направление подготовки 04.04.01 –электрохимия.

Они могут быть использованы для совершенствования методов борьбы с отравлением ионообменных мембран при их использовании в электродиализном, диализном и электрофоретическом извлечении антиоксидантов из сточных вод пищевой промышленности, кондиционировании и стабилизации соков и вин, а также для определения оптимальных режимов эксплуатации мембран.

Полученные Сарапуловой В.В. результаты могут быть полезны для научных и учебных организаций, а также предприятий, работающих в области разработки новых ионообменных мембран широкого спектра применения. Среди них можно отметить химические факультеты Московского, Воронежского и Ставропольского государственных университетов, ГНЦ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и ряд других организаций.

По содержанию рецензируемой диссертационной работы имеются некоторые **замечания:**

1. Предложенный в диссертационной работе метод цветовой индикации pH внутреннего раствора ионообменных мембран имеет субъективный характер. Он должен быть стандартизирован: параметры освещенности образцов должны выражаться конкретными цифрами, так же, как и параметры цвета. Можно, например, использовать разложение по каналам.

2. Из полученных соискателем ИК-спектров можно было бы извлечь гораздо больше информации, если обработать их с применением метода базисной линии, используя в качестве нормирующего параметра интенсивность полосы поглощения валентных колебаний  $\text{CH}_2$  группы, равную  $2912 \text{ см}^{-1}$ .

3. На рис. 5.12б почему-то указан двойной электрический слой только одной межфазной границы, в то время как при обсуждении результатов импедансной спектроскопии для мембраны, контактировавшей с вином, предполагается наличие трех межфазных границ.

4. В тексте диссертации следовало бы подробнее обсудить причины ослабления каталитической диссоциации воды при «экранировании» (термин соискателя) вторичных и третичных аминогрупп и усиления этой реакции при появлении на поверхности анионообменной мембраны фосфорнокислотных групп.

5. Текст диссертации не лишен погрешностей стилистического и понятийного характера, есть опечатки и неверно расставленные запятые. Например, в таблице 1.1 не

указаны размерности летучей кислотности; на стр. 27 вместо «гидроксикоричные» написано «гидроксикоричневые», на стр. 141 вместо рис. 5.1 указан рис. 5.2; на стр. 142 - нет пояснения, аббревиатуры ISO 4287/1.

Указанные замечания, в основном, имеют частный характер и не снижают общую положительную оценку диссертации.

### **Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о присуждении ученых степеней**

На основании проведенного обсуждения диссертационная работа Сарапуловой В.В. может быть оценена, как законченный научный труд, который вносит заметный вклад в установление взаимосвязи между свойствами амфолитов, транспортными характеристиками ионообменных мембран и явлениями на межфазных границах ионообменная мембрана/раствор, развивающимися в амфолит содержащих системах при протекании электрического тока. Представленная научная квалификационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Её отличают использование разнообразных, в том числе, оригинальных экспериментальных методов, привлечение современных теоретических представлений для интерпретации полученных экспериментальных данных. Изложенный в диссертационной работе материал является полезным не только для развития фундаментальных основ электромембранных процессов, но и в сфере их практической реализации.

Диссертация аккуратно оформлена, сбалансирована и написана хорошим научным языком. Основные результаты, выводы и рекомендации рецензируемой работы Сарапуловой В.В. отражены в автореферате и представлены в 14 публикациях, в том числе в 4х статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Материалы исследований представлены и обсуждены на профильных международных и всероссийских научных конференциях.

Диссертационная работа Сарапуловой Вероники Владимировны на тему «Влияние органических амфолитов на транспортные характеристики анионообменных мембран в модельных растворах вина» по своему объему, актуальности, научной новизне, практической значимости и обоснованности сделанных выводов удовлетворяет всем требованиям п.п. 9,10 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), применительно к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия (в п.п.1,2,7,8), а ее автор, Вероника Владимировна Сарапулова, заслуживает присуждения

искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв подготовлен доцентом кафедры электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», кандидатом химических наук (специальность 02.00.05, электрохимия), Скибиной Лилией Михайловной (344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7. Тел. (863)-297-51-49, e-mail: skibina@sfedu.ru).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры электрохимии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (протокол № 4 от 20 февраля 2017 г.)

Зав. кафедрой электрохимии  
химического факультета  
Южного федерального университета  
доктор химических наук, профессор



Бережная Александра Григорьевна

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Личную подпись Бережной А.Т.

Специальное  
I категории

Скибина Л.М. Шибина Л.М. П.А.

«20.02.17»  
Департамент  
административно-  
правового  
регулирования



**Сведения о ведущей организации**  
 по диссертации Сарапуловой Вероники Владимировны  
 ««Влияние органических амфолитов на транспортные характеристики  
 анионообменных мембран в модельных растворах вина»»  
 по специальности 02.00.05 – электрохимия  
 на соискание ученой степени кандидата химических наук.

|   |   |
|---|---|
| Полное наименование организации в соответствии с уставом      | Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | Южный федеральный университет, ФГАОУ ВО «ЮФУ», ЮФУ  |
| Полное наименование кафедры                                   | Кафедра электрохимии  |
| Почтовый индекс, адрес организации                            | 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42  |
| Веб-сайт  | <a href="http://www.sfedu.ru/">http://www.sfedu.ru/</a>   |
| Телефон   | 8(863) 305-19-90  |
| Адрес электронной почты                                       | <a href="mailto:info@sfedu.ru">info@sfedu.ru</a>  |

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертаций в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Guterman V.E., Belenov S.V., Pakharev A. Yu., Min M., Tabachkova N. Yu., Mikheykina E.B., Vysochina L.L., Lastovina T. A. Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles [Text] / International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. No 4. P. 1609-1626.
2. С.А. Киракосян, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, В.А. Волочаев, Н.Ю. Табачкова, Влияние атмосферы СО на морфологию и электрохимически активную площадь поверхности в ходе синтеза Pt/C и Pt-Ag/C электрокатализаторов, Российские нанотехнологии, 2016, том 11, № 5 – 6, с. 23 – 29.
3. Беленов С.В., Гебретсадик В.Й., Гутерман В.Е., Скибина Л.М., Лянгузов Н.В., Влияние добавки этиленгликоля на морфологические особенности



электролитических осадков платины, Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 1. С. 37-50.

4. Мазурицкий М.И., Дуймакаев Ш.И., Скибина Л.М., Методы РЭМ и РСФА для исследования и контроля морфологии поверхности металлополимерных пленок, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 8. С. 38.

5. Guterman V.E., Lastovina T.A., Belenov S.V., Tabachkova N.Yu., Vlasenko V.G., Khodos I.I., Balakshina E.N. PtM/C (M=Ni, Cu, or Ag) electrocatalysts: Effects of alloying components on morphology and electrochemically active surface areas [Text] / Journal of Solid State Electrochemistry. 2014. V. 18. No 5. P. 1307-1317.

6. Yohannes W., Belenov S.V., Guterman V.E., Skibina L. M., Volotchaev V. A., Lyanguzov N. V. Effect of ethylene glycol on electrochemical and morphological features of platinum electrodeposits from chloroplatinic acid [Text] / Journal of Applied Electrochemistry. 2015. V. 45. No 6, P. 623-633.

7. Бережная А.Г., Казьмина М.А., Олеат и пальмитат калия, 9-аминоакридин как регуляторы скорости растворения свинца, висмута и их сплава эвтектического состава в щелочных средах, Коррозия: материалы, защита. 2016. № 2. С. 32-40.

8. В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко, В.А. Волочаев, Н.Ю. Табачкова, Синтез наноструктурных Pt/C электрокатализаторов: влияние состава атмосферы и промежуточного носителя на микроструктуру, Неорганические материалы, 2016, Т. 52, № 1, с. 25–30.

9. Guterman V.E., Pakharev A.Yu., Tabachkova N. Yu., Microstructure and size effects in Pt/C and Pt<sub>3</sub>Ni/C electrocatalysts synthesized in solutions based on binary organic solvents [Text] / Applied Catalysis A-General. 2013, V. 453. No 1. P. 113-120.

10. Мишуров В.И., Бережная А.Г., Влияние анионного состава на коррозионно-электрохимическое поведение кадмия, висмута и их эвтектического сплава в боратном буфере, Коррозия: материалы, защита. 2016. № 10. С. 8-12.

11. Guterman V.E., Belenov S.V., Krikov V.V., Vysochina L.L., Yohannes W., Tabachkova N. Yu., Balakshina E.N. Reasons for the differences in the kinetics of thermal oxidation of the support in Pt/C electrocatalys [Text] / Journal of Physical Chemistry C. 2014. V. 118. No 41. P. 23835-23844.

12. Алексеенко А.А., Беленов С.В., Волочаев В.А., Новомлинский И.Н., Гутерман В.Е., Cu@Pt/C катализаторы: синтез, структура, активность в реакции электровосстановления кислорода, Конденсированные среды и межфазные границы, 2016, т. 18, №4, с. 460 – 471.

13. Скибина Л.М., Бурдина Е.И., Кужаров А.А., Соколенко А.И., Влияние природы и строения органических компонентов сульфатного электролита меднения на кинетику электроосаждения, структуру и физико-механические свойства покрытий, Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 325.

14. Скибина Л.М., Бурдина Е.И., Соколенко А.И., Влияние состава электролита на эффективность N-метилпирролидона при электроосаждении кадмия, структуру и трибологические свойства покрытий, Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 385.

15. Бережная А.Г., Казьмина М.А., Волочаев В.А., Оценка влияния концентрации гидроксида натрия без и при наличии олеата калия на поведение свинца методом циклической вольтамперометрии, Коррозия: материалы, защита. 2016. № 8. С. 11-16.

Верно

Зав. кафедрой электрохимии

Главный ученый секретарь

« 03 » февраля 2017



А.Г. Бережная

О. С. Мирошниченко