

УТВЕРЖДАЮ

ФГБУН «Институт нефтехимического
синтеза имени А.В. Топчиева» РАН
Зам. директора, к.х.н.



Антонов С.В.

« 02 » декабря 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева на диссертационную работу Княгиничевой Екатерины Владимировны «Электрохимические характеристики анионообменных мембран, модифицированных сополимерами диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой или малеиновой кислотой», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки).

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Княгиничевой Екатерины Владимировны представляет собой исследование в области мембранной электрохимии, которое направлено на решение одной из фундаментальных проблем: влияния границы мембрана/раствор на сопряженные эффекты концентрационной поляризации: электроконвекцию и генерацию H^+ , OH^- ионов. Знания о механизмах развития электроконвекции чрезвычайно важны для совершенствования полимерных мембран и материалов, которые используют в электродиализе разбавленных растворов, электрокинетических насосах и наномиксерах. Интерес к механизмам развития электроконвекции и способам управления этим явлением вызван также появившимися в последнее время работами, согласно которым электроконвекция является действенным способом борьбы с осадкообразованием и отравлением мембран. Поэтому работа Княгиничевой Е.К. безусловно является актуальной.

Следует отметить, что в качестве объекта исследования выбраны анионообменные мембраны, электроконвекция на которых зачастую подавляется интенсивной генерацией H^+ , OH^- ионов. Княгиничева Е.В. воздействует на характеристики поверхности анионообменных мембран бифункциональными полиэлектролитами - модификаторами, которые содержат бидентатно связанный с углеводородным радикалом четвертичный азот, а также карбоксильные группы. Эти модификаторы и вещества, из которых они синтезированы, являются

малотоксичными. Более того, процесс модифицирования не требует использования органических растворителей. Такой подход открывает перспективы для совершенствования ионообменных мембран при одновременном соблюдении принципов «зеленой» химии, что увеличивает актуальность данной работы. Диссертационная работа выполнена в рамках четырех грантов Российского Фонда Фундаментальных Исследований, а также контрактов Федеральной Целевой Программы РФ и 7-й рамочной программы Евросоюза, что подтверждает ее актуальность.

Новизна полученных результатов. Ведущая организация считает необходимым подчеркнуть, что все основные результаты и рекомендации настоящей диссертации отмечены несомненной новизной.

К наиболее важным результатам работы, характеризующим ее научную новизну, следует отнести следующие: 1) использование малотоксичных модификаторов для подавления генерации H^+ , OH^- ионов и стимулирования электроконвекции у поверхности анионообменных мембран, 2) применение импедансной спектроскопии в качестве высоко чувствительного и информативного метода контроля интенсивности генерации H^+ , OH^- ионов у поверхности монополярных мембран, 3) получение экспериментальных свидетельств воздействия электроконвективных вихрей на электрохимические характеристики мембран при скачках потенциала, которые значительно ниже величин, требующихся для развития электроконвекции по механизму Рубинштейна-Зальцмана, 4) выявление тех характеристик поверхности (геометрическая и электрическая неоднородность; высокая концентрация фиксированных групп, отличающихся низкой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды), которые способствуют развитию электроконвекции уже на ранних стадиях концентрационной поляризации.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа Княгиничевой Е.В., выполненная в Кубанском государственном университете, по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 213 страницах машинописного текста, содержит 64 рисунка, 17 таблиц и состоит из введения, 6 глав, выводов, приложений и списка литературы, содержащего 223 наименования (включая работы соискателя).

Во **введении** автор аргументировано формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практическому значению работы, четко определяя цель исследования. В **первой главе** рассмотрены структура, химическое

строение и способы получения наиболее распространённых ионообменных мембран, а также причины деградации их фиксированных групп в интенсивных токовых режимах и известные способы решения этой проблемы; проанализированы различные направления модифицирования серийно выпускаемых мембран и перспективность использования для этих целей сополимеров на основе диметилдиаллиламмоний хлорида (ДМДААХ); даны современные представления о механизмах развития электроконвекции и генерации H^+ , OH^- ионов. На этой основе сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены характеристики исследованных мембран, описаны применявшиеся в работе разнообразные методики их экспериментального исследования. Особое внимание уделено импедансной спектроскопии и вольтамперометрии.

Использованное Княгиничевой Е.В. оборудование и тщательная оценка погрешностей примененных методик не оставляет сомнений в надежности полученного ею экспериментального материала.

В третьей главе основное внимание уделяется анализу морфологии и рельефа поверхности, а также оценке степени влияния параметров её геометрической и электрической неоднородности на электрохимические и массообменные характеристики мембран АМХ, МА-41, МА-41П₁. Приведены результаты расчетов влияния доли проводящей поверхности на значения предельных токов гетерогенных мембран. Путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными показано, что в случае мембраны МА-41П₁ на значение предельного тока влияют не только тангенциальная доставка соли к проводящим участкам поверхности, но и другие механизмы, предположительно - электроконвекция. Это предположение впервые подтверждено данными хронопотенциометрии. Согласно этим данным в случае мембран с геометрически неоднородной поверхностью (АМХ, МА-41П₁) на начальных участках хронопотенциограмм в сверхпредельных токовых режимах наблюдаются локальные осцилляции скачка потенциала. Они возникают при скачках потенциала и временах, которые значительно ниже тех, при которых можно ожидать развитие электроконвекции по механизму Рубинштейна-Зальцмана. Электроконтингентная природа наблюдаемого явления подтверждается удлинением переходных времен и снижением стационарных значений скачков потенциала.

Четвертая глава посвящена подбору условий, инициаторов и пропорций исходных мономеров для синтеза малотоксичных бифункциональных полиэлектролитов на основе диметидиаллиламмония хлорида, а также описанию результатов очистки полученного сополимера от исходных веществ и продуктов деструкции инициатора. Приведены результаты сравнительного анализа электропроводности и электрохимических характеристик модифицированных образцов с исходными мембранами. Показано, что для дальнейшего использования пригодны сополимеры ДМДААХ с акриловой (АК) или малеиновой (МК) кислотой.

В пятой главе проведена оценка возможности использования импедансной электрохимической спектроскопии для контроля интенсивности генерации ионов H^+/OH^- на поверхности анионообменных мембран. Приведены спектры электрохимического импеданса мембраны АМХ-SB в допредельных и сверхпредельных токовых режимах до и после ее эксплуатации в электродиализной ячейке. Показано, что при токах близких к предельному и превышающих его в области средних частот (1000 – 10000 Гц) спектры импеданса принимают характерную форму, которую можно отнести к импедансу Герингера. Обработка спектров электрохимического импеданса (СЭИ) осуществлена с использованием модели импеданса монополярной мембраны в интенсивных токовых режимах, разработанной В.В. Никоненко и С.С. Мельниковым. Такой анализ СЭИ анионообменных мембран применен **впервые**. Правомерность сделанных на основе этих расчетов выводов подтверждена результатами измерения разности рН на входе и выходе каналов обессоливания и данными измерения чисел переноса ионов гидроксила через исследуемые мембраны.

В 6 главе приведены результаты исследования свойств поверхности модифицированных мембран, их транспортных, электрохимических и массообменных характеристик. Показано, что обработка сополимерами ДМДААХ/АК и ДМДААХ/МК приводит к подавлению генерации H^+ , OH^- ионов и усилению проявлений электроконвекции при относительно небольших скачках потенциала. Проведено обсуждение тех характеристик границы мембрана/раствор, которые могут измениться в результате воздействия модифицирующих сополимеров и привести к наблюдаемым эффектам.

Практическая значимость работы. Важно отметить, что результаты диссертационной работы Княгиничевой Е.В. являются востребованными на практике, что подтверждается использованием их в следующих организациях: 1)

полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты и разработанные методики модифицирования анионообменных мембран учитываются фирмой Eurodia при разработке современных мембранных технологий переработки жидких сред. В этом состоит главное *практическое значение рассматриваемой диссертационной работы*. 2) Полученные соискателем новые знания о механизмах развития электроконвекции используются при чтении курса лекций по курсу «Мембранные технологии и решения экологических проблем» (направление подготовки 04.04.01) в Кубанском государственном университете (г. Краснодар, Россия).

Следует особо отметить, что полученные Княгиничевой Е.В. результаты могут быть полезны для научных организаций и учебных заведений, а также предприятий, работающих в областях применения электромембранных технологий и разработки новых заряженных мембран широкого спектра применения. Среди них можно отметить химические факультеты Московского, С.-Петербургского 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. В диссертационной работе приведены данные рентгеновского флуоресцентного анализа и результаты обработки спектров электрохимического импеданса, которые свидетельствуют об увеличении концентрации фиксированных групп на проводящей поверхности после ее модифицирования. Вместе с тем отсутствуют экспериментальные подтверждения того, что эти группы являются четвертичными аммониевыми основаниями.
2. На рисунках 2.9, 5.2 и 5.4 не обозначены области спектра, относящиеся к импедансу Геришера и импедансу Варбурга. На оси абсцисс рисунка 6.а нанесены значения приведенного скачка потенциала, в то время как на оси абсцисс рисунка 6.б даны значения суммарного скачка потенциала. Это затрудняет восприятие обсуждаемых соискателем данных.
3. В главе 4 автор делает вывод о концентрации карбоксильных групп в исходных веществах и полученных в ходе синтеза сополимерах на основе анализа кривых потенциометрического титрования. Более информативным представляется использование ИК-спектроскопии.

4. Автор лишь констатирует тот факт, что модификатор М2 обеспечивает подавление генерации H^+ , OH^- ионов в более широком, чем модификатор М1 диапазоне скачков потенциала. Однако причины наблюдаемого явления не обсуждаются.

5. Текст диссертации не лишен погрешностей стилистического и понятийного характера, есть опечатки и претензии к соблюдению правил пунктуации. Например, на страницах 97 и 111 таблицы обозначены одним номером (3.2), вместо 3.2 и 3.3; на стр. 167 соискатель применяет термин «свежий» раствор, подразумевающий, что обессоленный у границы мембрана/раствор становится «несвежим».

Указанные замечания, по большей части, имеют рекомендательный характер и не снижают общую положительную оценку диссертации.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней. На основании проведенного обсуждения диссертационной работы Княгиничевой Е.В. в целом ее можно оценить, как законченный научный труд, который вносит заметный вклад в установление взаимосвязи между характеристиками поверхности заряженных ионообменных мембран и их электрохимическим поведением в интенсивных токовых режимах. 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 весьма полезным не только для развития фундаментальных основ электромембранных процессов, но и в практической сфере.

Диссертация аккуратно оформлена, сбалансирована в своих основных частях и написана хорошим языком. Автореферат и публикации полно и правильно отражают основное содержание диссертации.

В целом диссертационная работа Княгиничевой Екатерины Владимировны «Электрохимические характеристики анионообменных мембран, модифицированных сополимерами диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой или малеиновой кислотой», по своему объему, актуальности, научной новизне, практической значимости и обоснованности сделанных выводов полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям

согласно п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, № 842 (ед. от 30.07.2014) «О порядке присуждения ученых степеней» (вместе с «Положением о присуждении ученых степеней»), а ее автор Княгиничева Екатерина Владимировна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв составлен заведующим лабораторией полимерных мембран Федерального Государственного Бюджетного Учреждения Науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, доктором химических наук, профессором Волковым Владимиром Васильевичем.

Отзыв о диссертационной работе рассмотрен и утвержден на научном семинаре лаборатории полимерных мембран 1 декабря 2015 г., (протокол № 218).

Зав. лаборатории
полимерных мембран
доктор химических наук, профессор

Волков В.В.

Сведения о ведущей организации

Официальное наименование (сокращенное): Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Юридический и почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел. +7(495) 952-59-27, e.mail: tips@ips.ac.ru

Подпись профессора Волкова В.В. заверяю,

Ученый секретарь ИНХС РАН
к.х.н. Калащникова И.С.

