

УТВЕРЖДЕНО

Директор федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор
_____ А.К. Буряк

« 29 » 09 2020



ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Фалиной Ирины Владимировны «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки)

Актуальность темы исследования

Расширение областей использования электромембранных технологий в настоящее время делает актуальной проблему выбора ионообменных материалов, наиболее близко соответствующих требованиям для применения в определенном процессе. В связи с этим остро встает вопрос о разработке критериев оценки качества материала, которое включает как выделение наиболее значимых свойств, так и оптимизацию их количества, и входит в задачи характеристики. Для всестороннего описания материала требуется определение наиболее широкого круга его свойств, в то же время для широкого практического использования предпочтительным является снижение трудоемкости характеристики. Данная задача может быть успешно решена путем расчета недостающих характеристик на основе модельных представлений. Моделированию свойств ионообменных мембран посвящено значительное число работ, однако многие вопросы, связанные с выявлением возможностей использования модельных подходов в растворах электролитов различного состава, все еще остаются дискуссионными. Это обстоятельство делает актуальными исследования, нацеленные на создание комплекса модельных подходов для характеристики ионообменных мембран и определения границ их применимости. Сказанное в полной мере относится и к диссертационной работе И.В. Фалиной, посвященной обоснованию и разработке системы характеристики ионообменных мембран на основе комплексных подходов к оценке их равновесных, селективных, диффузионных и электроосмотических свойств с преимущественным использованием результатов

кондуктометрических исследований. Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой данной работы грантами Российского фонда фундаментальных исследований.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа Фалиной И.В., выполненная в ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет", по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук.

Работа изложена на 275 страницах, состоит из введения, 7 глав и выводов, содержит 95 рисунков, 30 таблиц, список использованных источников содержит 315 наименований.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, его актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе обсуждены общие вопросы характеристики ионообменных материалов и представлен обзор литературы, посвященной моделированию свойств мембран. Автор охватывает широкий круг моделей, включающий термодинамику неравновесных явлений и структурно-кинетические модели. Отдельное внимание уделяется модельному описанию свойств модифицированных ионообменных материалов.

Вторая глава посвящена верификации расширенной трехпроводной модели к оценке транспортно-структурных параметров мембран на основании единственной концентрационной зависимости удельной электропроводности. Верификация выполнена для широкого круга катионообменных мембран, а также показана возможность расчета чисел переноса противоионов на основании кондуктометрических данных. Приведены результаты изучения влияния инертного связующего и армирующей сетки на структурные и селективные свойства гетерогенных и гомогенных катионообменных мембран, соответственно.

В третьей главе представлен детальный анализ возможностей и границ применимости двухфазной микрогетерогенной модели к расчету удельной электропроводности, диффузионной проницаемости и константы Доннана. В качестве варьируемых параметров выступали природа и концентрация равновесного раствора электролита.

В четвертой главе описан метод расчета константы ионообменного равновесия в системе, содержащей крупные органические или двухзарядные катионы. В качестве метода оценки ионного состава мембраны использованы результаты изучения концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран в

индивидуальных и смешанных растворах двух различных электролитов. Результаты расчета константы ионного обмена на основании данных по удельной электропроводности мембран сопоставлены со значениями коэффициента их избирательной селективности в процессе электродиализного обессоливания смешанных растворов.

Пятая глава посвящена развитию и верификации капиллярной модели электроосмотического переноса свободной воды через ионообменные мембраны. Проанализировано влияние природы базовой матрицы и природы электролита на электроосмотический перенос через ионообменные мембраны.

В шестой главе представлен подход к расчету диффузионной проницаемости бислойных мембран на основании диффузионных характеристик входящих в ее состав отдельных слоев. Выполнена проверка данного подхода для перфторированных мембран, модифицированных полианилином, в растворах хлорида натрия и соляной кислоты. Результаты оценки толщин слоев сопоставлены с данными независимых исследований.

В седьмой главе освещены вопросы перколяционных явлений в системах с ионообменными материалами. Изучены перфторированные мембраны МФ-4СК, с различным содержанием модификатора - полианилина, в сухом состоянии, а также композиционные антикоррозионные покрытия на основе эпоксидной смолы, ионообменника КУ-2 и полианилина, в различной степени набухания. В данной главе также обобщена информация о возможности применения использованных в диссертационной работе модельных подходов при характеристике ионообменных мембран для различных электромембранных процессов. Особое внимание уделяется преимущественному использованию информации об удельной электропроводности материала при его характеристике.

В разделе «Выводы» подведен итог выполненных исследований, сформулированы основные выводы, полностью соответствующие поставленным целям и задачам.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений

Достоверность полученных в диссертации Фалиной И.В. результатов сомнений не вызывает, поскольку автор использовал для их обоснования широкий спектр методик и классические теоретические модели. Научные положения и выводы диссертационной работы представляются обоснованными. Они хорошо соотносятся с литературными данными и в некоторых случаях развивают таковые. Верификация исследованных модельных подходов выполнена с привлечением большого массива независимых

экспериментальных данных для широкого круга гомогенных и гетерогенных мембран отечественного и зарубежного производства.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В диссертации Фалиной И.В. получен ряд новых фундаментальных результатов, имеющих хорошие перспективы практического применения. Впервые разработана система характеристики, позволяющая на основании ограниченного набора экспериментальных данных с преимущественным использованием результатов кондуктометрических исследований мембран оценить их селективные, диффузионные, равновесные и электроосмотические характеристики. Показана возможность использования данных об удельной электропроводности ионообменных мембран в гетероионных формах для оценки ионного состава гелевой фазы мембраны и расчета константы ионообменного равновесия. Предложен метод расчета чисел переноса воды через ионообменные мембраны на основании классической теории строения двойного электрического слоя Штерна и уравнения Гельмгольца-Смолуховского.

Значимость для науки и производства (практики) полученных автором диссертации результатов

Полученные Фалиной И.В. результаты имеют большое практическое значение, что подтверждается правоохранными документами на результаты интеллектуальной деятельности, полученными в соавторстве. В работе представлены акты об использовании результатов диссертационного исследования в организациях, деятельность которых связана с изготовлением ионообменных мембран, электромембранных установок или антикоррозионных покрытий, а также в учебном процессе факультета химии и высоких технологий КубГУ.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные Фалиной И.В. научные результаты могут быть рекомендованы для использования в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, а также в организациях и на предприятиях, деятельность которых связана с разработкой и изучением электромембранных процессов и технологий.

Оценка содержания диссертации, её завершенность в целом, замечания по оформлению

Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на Международных и Всероссийских конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным целям и задачам, отличаются новизной и практической значимостью. Автореферат полно и правильно отражает основное содержание диссертации.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы:

1. На странице 55 написано: «Объемная доля гелевых участков в смоле (параметр f) была определена из тангенса угла наклона экспериментальной прямой электропроводности ионита, представленной в координатах $1/(1 - Kd) - 1/(1 - Km/Kd)$ ». Однако, нам представляется это утверждение не достаточно корректным, поскольку оно связано с определенными и не бесспорными модельными представлениями о механизме электропроводности в столь сложной трехкомпонентной системе. В связи с этим уравнение (2.7) тоже не является бесспорным. С другой стороны, очевидно, что гораздо корректнее и проще можно взять объемную долю гелевых участков прямо из порометрической кривой, считая, что сумма объемов микропор и мезопор характеризует фазу геля.

2. Используемое в главе 5 и, в частности, в формуле (5.10) понятие «количество пор» или «количество мезопор» не представляется достаточно корректным, во-первых, потому, что это «вещь в себе», поскольку это неизмеряемые величины, а измерить можно только объем пор, объем мезопор и т.п. Во-вторых, реальные поры пересекаются между собой и поэтому понятие количество пор в принципе не является корректным понятием и практически не используется в работах по порометрии.

3. На стр.174 написано: «Объем воды в мезопорах определяют с помощью интегральных порометрических кривых (рис. 5.2 вставка), предварительно установив диапазон радиусов мезопор (область между пунктирными линиями на рис. 5.2), отвечающих пику на дифференциальных кривых [232, 235]». Однако на соответствующих участках двух кривых рисунка 5.2. имеются целых 5 и 6 пиков, поэтому не понятно, о каких пиках идет речь.

4. На странице 62 автор работы автор указывает, что диапазон применимости расширенной трехпроводной модели, который соответствует удовлетворительному совпадению между экспериментальными и расчётными значениями, ограничен концентрациями 0.02 – 1.5 М. В то же время, оценка чисел переноса противоионов в

рамках указанной модели выполнена для концентраций вплоть до 2 М и указывается на хорошее совпадение полученных значений с результатами независимых исследований. Данное противоречие требует пояснений.

5. Не до конца понятно, как информация о влиянии диапазона концентраций равновесного раствора на значения структурного параметра, описывающего взаимное расположение фаз, может быть использована практически. Кроме того, автор утверждает, что в узком диапазоне указанный параметр может принимать произвольные значения во всем диапазоне допустимых значений, то есть от -1 до 1. Таким образом, указанный параметр является совершенно не информативным для описания структурной организации ионообменного материала. Кроме того, хорошо известно, что пористая структура ионообменных мембран лабильна и зависит от вида конкретной жидкости в порах, в том числе от концентрации раствора.

6. Требуется дополнительное пояснение необходимости добавления в состав антикоррозионного покрытия ионообменной смолы. Кроме того, не до конца понятно, какой эффект оказывает модифицирование полианилином ионообменника КУ-2 на характеристики композиционного антикоррозионного покрытия.

7. Автор предполагает, что в рамках бислойной модели ионообменная мембрана, модифицированная полианилином в условиях градиента концентрации, содержит два независимых слоя с постоянными характеристиками. Данное утверждение вызывает сомнение в силу того, что в условиях модифицирования мембран полианилином различное по продолжительности время приводит, как утверждает сам автор, к изменению свойств модифицированного слоя.

8. В разделе с не очень понятным заглавием «4.3.2 Использование подхода для мембраны МК-40, модифицированной полианилином» не приведено никаких данных, свидетельствующих о каких-либо положительных последствиях нанесения на поверхность этой мембраны слоя полианилина. Наоборот, «нанесение слоя полианилина приводит к снижению ее электропроводности примерно на 20 % во всех электролитах. Подобное снижение электропроводности типично для катионообменных мембран в случае нанесения на их поверхность слоя полианилина, зависящее от условий нанесения слоя модификатора». В связи с этим вопрос: стоило ли включать этот раздел в диссертацию, объем которой и без него вполне достаточный?

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России

Высказанные замечания не меняют общей положительной оценки работы. Основные результаты исследования опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК РФ (23 статьи), а также защищены правоохранными документами на результаты интеллектуальной деятельности (5 патентов и 2 авторских свидетельства). Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, представляет собой логически выстроенное и завершенное научное исследование. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

Диссертационная работа Фалиной Ирины Владимировны «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов» выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 02.00.05 – электрохимия. Работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 как научно-квалифицированная работа, в которой решена научная проблема, имеющая важное значение для электрохимии, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв обсужден на заседании семинара лаборатории процессов в химических источниках тока (протокол № 5 от 26.08.2020)

Главный научный сотрудник
лаборатории процессов в химических
источниках тока ФГБУН Института
физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН,
доктор химических наук
(специальность 02.00.05 – электрохимия)

Ю. М. Вольфович

Почтовый адрес:
119071, Москва,
Ленинский проспект, 31, корп. 4
тел. +7 (495) 955 44 87
dir@phyche.ac.ru

Подпись Вольфовича Ю.М. заверяю:
Ученый секретарь ФГБУН Института
Физической химии и
Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
К.х.н.
29.09.2020

Подпись Вольфовича Ю.М. заверяю
СПЕЦИАЛИСТ
ОТДЕЛА КАДРСВ
А.Ю. Буцаева

7

