

«УТВЕРЖДАЮ»



Руководитель филиала –
заместитель директора по научной работе
АО «НИФХИ им. Л. Я. Карпова»

К.х.н., доцент Беданов А.Ю.

«27» февраля 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Назыровой Екатерины Викторовны на тему «Селективность и электроосмотическая проницаемость модифицированных перфторированных сульфокатионитовых мембран», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Актуальность темы диссертации

В настоящее время одной из актуальных проблем является получение новых типов ионообменных материалов для применения в топливных элементах и электромембранных процессах. Эффективным способом расширения функциональных возможностей мембран и придания им специфических свойств является модифицирование добавками различной природы. Особенность синтеза компонентов органической и неорганической природы в перфторированных сульфокатионитовых мембранах заключается в том, что их структура определяет условия формирования модифицирующих частиц и ограничивает их рост и агрегацию. Важной задачей является изучение влияния модификатора на транспортные и структурные свойства мембран, однако до сих пор не обоснована возможность использования для этого экспериментальных методик и теоретических подходов, которые разработаны и апробированы на немодифицированных мембранах. Усилия исследователей преимущественно

но сосредоточены на изучении переноса ионов в модифицированных мембранах, в то время как перенос воды менее изучен. Однако селективность и электроосмотическая проницаемость определяют эффективность использования модифицированных мембран в электромембранных процессах разделения и концентрирования растворов. Исследование равновесных и динамических аспектов состояния воды имеет также фундаментальное значение, так как позволяет оценить влияние природы модифицирующих компонентов на механизм переноса не только ионов, но и воды, и установить строение гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион. В связи с этим диссертационная работа Назыровой Е.В., посвященная сравнительному исследованию селективных и электроосмотических свойств, а также гидратных характеристик перфторированных сульфокатионитовых мембран, модифицированных органическими и неорганическими добавками, является **актуальным** научным исследованием. Актуальность темы диссертации Назыровой Е.В. определяется также ее поддержкой грантами Российского фонда фундаментальных исследований.

Содержание, достоверность и новизна основных выводов и результатов диссертации

Диссертация Назыровой Е.В. по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованных источников (161 наименований) и двух актов об использовании результатов. Работа изложена на 119 страницах печатного текста, содержит 11 таблиц и 45 рисунка.

Во введении автор аргументировано формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практическому значению работы, четко определяя цель и основные задачи исследования. *В первой главе* дается достаточно подробный обзор литературы по модифицированию ионообменных мембран компонентами органической и неорганической природы,

рассмотрено влияние модифицирования на транспортно-структурные свойства перфторированных катионообменных мембран. Проанализированы основные математические подходы, описывающие транспорт противоиона и воды через ионообменные мембраны. *Во второй главе* описаны объекты исследования и экспериментальные методики определения электроосмотической проницаемости, электропроводности, кажущихся чисел переноса, диффузионной проницаемости и распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор. *Третья глава* посвящена сопоставлению результатов расчета истинных чисел переноса противоионов, выполненных с использованием различных теоретических подходов для оценки селективности. *В четвертой главе* представлены результаты исследования равновесных и динамических гидратных характеристик модифицированных перфторированных мембран.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации Назыровой Е.В. результатов подтверждаются системным подходом автора к исследованию модифицированных мембран; использованием аттестованных экспериментальных методов измерения основных транспортных характеристик мембран, а также успешным внедрением результатов работы в практику.

Все основные результаты настоящей диссертации отмечены несомненной **новизной**. Впервые выполнена комплексная оценка селективности перфторированных мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния, галлуазитом и полианилином, с использованием экспериментально полученных концентрационных зависимостей удельной электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости, потенциометрических чисел переноса ионов, а также кривой распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор. На основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели показана возможность расчета истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах, для нахождения которых необходима только одна концентрационная зависимость удельной электропроводно-

сти. Впервые выполнена оценка распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в перфторированных мембранах, модифицированных оксидом кремния и установлено влияние модификаторов различной природы на долю воды, переносимой с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране.

Теоретическая и практическая значимость

Научная ценность полученных Назыровой Е.В. результатов заключается в существенном расширении возможностей мембранного материаловедения для изучения модифицированных мембран. В диссертационной работе получено удовлетворительное совпадение истинных чисел переноса, рассчитанных с помощью различных методов оценки селективности модифицированных мембран. Показана возможность расчета истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах, найденных только из одной концентрационной зависимости удельной электропроводности, что существенно упрощает процедуру характеристики модифицированных мембран и оценку их селективности. Системный подход автора к изучению структурных и транспортных свойств мембраны Нафийон, модифицированной гидратированным оксидом кремния, позволил прогнозировать ее эффективное применение в низкотемпературных твердополимерных топливных элементах. Это подтверждается наличием актов об использовании результатов диссертационной работы.

Однако по диссертационной работе Назыровой Е.В. имеются некоторые вопросы и замечания:

1. Следовало бы более четко обосновать выбор объектов для модифицирования перфторированных мембран.
2. Чем можно объяснить сохранение достаточно высокой селективности мембран после модифицирования?

3. В диссертации несколько раз (стр. 63, 64, 90, 93, 94) упоминается особый механизм переноса протона при сравнении чисел переноса воды в протонной и солевой форме мембраны. Как влияет модифицирование на соотношение между эстафетным и миграционным механизмом переноса протона в мембране?
4. В диссертационной работе на стр.65 написано: «Для исходных и модифицированных мембран Нафион была изучена их электропроводность в широком интервале концентраций растворов NaCl и HCl (рис. 23).» Однако на рисунке 23 представлены данные по электропроводности исследуемых образцов в широком интервале концентраций только в растворе HCl, а для NaCl представлены данные до 0,3 моль/л.
5. Почему в диссертации изучались свойства мембран только в двух ионных формах? Существуют ли данные по исследованию селективности в других ионных формах (например, Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) модифицированных мембран?

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки результатов диссертационной работы Назыровой Е.В. С результатами работы следует ознакомить Воронежский государственный университет, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка), РНЦ «Курчатовский институт», Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела УрО РАН, Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Оценка содержания диссертации

Диссертация написана хорошим языком и аккуратно оформлена.

Основные положения диссертации достаточно полно отражены в 17 опубликованных печатных работах автора, включая 3 статьи в журналах,

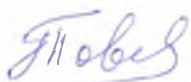
входящих в перечень ВАК. Основные результаты работы апробированы на всероссийских и международных научных конференциях.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и отражает ее основные положения. Выводы, сделанные на основании проведенных экспериментов и полученных результатов, соответствуют поставленной цели и задачам.

Таким образом, рассмотренная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, соответствует п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335), применительно к кандидатским диссертациям, и паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия (п.п.1, 2, 4, 8). Автор диссертационной работы, Назырова Екатерина Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв обсужден и утвержден на семинаре лаборатории теории физико-химических процессов (протокол № 2 от 17.02.2017 г.).

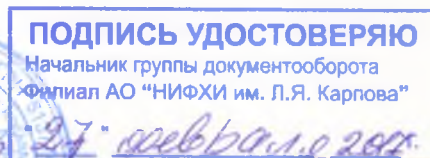
Отзыв составил:
заведующий лабораторией
теории физико-химических процессов,
доктор физико-математических наук,



Юрий Константинович Товбин

Филиал АО «Ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский физико-химический
институт имени Л.Я.Карпова»
(АО «НИФХИ им.Л.Я.Карпова»)
105064, г. Москва, ул. Воронцово поле, 10, стр. 1
Тел.: (495) 917-32-57,
E-mail: tovbin@nifhi.ru

Подпись Товбина Ю.К. заверяю.



Григорьева Н. В.