

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель ВРИО директора

Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт проблем
химической физики Российской академии наук
доктор химических наук

 Э.Р. Бадамшина

«30» октября 2019 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химической физики Российской академии наук на диссертационную работу Бутыльского Дмитрия Юрьевича «Исследование морфологии поверхности ионообменных мембран и ее влияния на электрохимические характеристики», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки)

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Бутыльского Дмитрия Юрьевича относится к области мембранной электрохимии и направлена на получение новых знаний о влиянии морфологии (структуры и формы) поверхности ионообменных мембран (ИОМ) на их электрохимические характеристики. Такая информация чрезвычайно важна для практики электродиализа, поскольку формирование неоднородностей на поверхности ионообменных мембран приводит к интенсификации электроконвективного перемешивания и, как следствие, увеличению скорости массопереноса. В то же время существует не так много методов, способных объективно оценить морфологические параметры поверхности ИОМ. В рамках диссертационного исследования разработан способ визуализации морфологии поверхности ИОМ, применение которого в промышленных условиях позволит своевременно предпринимать меры по регенерации или замене мембран в электродиализной ячейке, а также оценивать эффективную проводящую площадь поверхности мембран.

Актуальность темы работы Д.Ю. Бутыльского подтверждается поддержкой грантами РФФИ (проект № 18-38-00600-мол_a, проект № 17-08-01538), РНФ (проект № 14-19-00401) и Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации. Диссертационная работа Бутыльского Дмитрия Юрьевича выполнена с использованием современных и классических электрохимических методов анализа. В основе научных положений, выводов и заключений, сформулированных в диссертации, лежит совокупность

систематических экспериментальных исследований, реализованных с применением комплекса современных методов анализа, и теоретических оценок. Анализ большого числа российских и международных библиографических источников по теме диссертации позволяет считать полученные результаты достоверными, а сделанные предположения и выводы обоснованными.

Научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные результаты настоящей диссертации обладают несомненной новизной. К наиболее важным научным результатам следует отнести:

– разработку способа визуализации поверхности ИОМ в процессе электролиза, на основе метода сканирующей электрохимической микроскопии (СЭХМ), который позволяет определить электрическую (форма, размер и положение проводящих и непроводящих областей на поверхности) и геометрическую (шаг и высота волнистости) неоднородности ИОМ. Кроме того, способ позволяет следить за скоростью роста осадка, образующего выступающие над поверхностью ИОМ непроводящие области;

– экспериментальное обнаружение явления двух переходных времен на хронопотенциограммах монополярных ИОМ в бинарном электролите и теоретическое обоснование этого явления;

– исследование влияния электрической неоднородности на скорость сверхпредельного массопереноса и скорость генерации H^+/OH^- .

Результаты изучения влияния морфологии поверхности ионообменных мембран на их электрохимические характеристики представляют и практический интерес, так как открывают возможности для создания и эффективного использования ионообменных мембран нового поколения.

Структура и основная характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа Бутыльского Д.Ю., выполненная в Кубанском государственном университете, по содержанию и структуре отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата наук. Работа состоит из введения, списка сокращений, 5 глав, выводов и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 129 страниц машинописного текста, включая 38 рисунков и 4 таблицы. Библиографический список содержит 224 наименования.

Во введении обоснована актуальность, выделены научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы, поставлены цель и задачи исследования.

В первой главе проведен обзор научной литературы, касающейся заявленных в работе задач. Анализ большого числа работ, посвященных визуализации поверхности ИОМ классическими методами оптической микроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии и др. и с применением развивающихся методов, таких как сканирующая электрохимическая микроскопия (СЭХМ). Проанализирован научный задел в экспериментальном и теоретическом изучении влияния свойств поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики, получаемые методами вольтамперометрии, хронопотенциометрии, электрохимической импедансной спектроскопии и др. и служащие

индикатором развития сопряженных эффектов концентрационной поляризации и увеличения полезного массопереноса.

Во второй главе подробно описаны экспериментальные методики и способы обработки и интерпретации экспериментальных данных. Приведены характеристики изучаемых растворов и мембран. Описано устройство, разработанное автором диссертационной работы для визуализации морфологии поверхности ИОМ в процессе электродиализа.

В третьей главе подробно описаны экспериментальные результаты изучения влияния электрической неоднородности на электрохимические характеристики гетерогенных ИОМ, полученные методом хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии, и представлено их обсуждение.

В четвертой главе показаны результаты измерения электрической неоднородности поверхности гетерогенных ИОМ классическими методами визуализации (оптическая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия) и разработанным способом на основе метода сканирующей электрохимической микроскопии, а также результаты исследования влияния этой неоднородности на скорость массопереноса и скорость генерации ионов H^+/OH^- .

В пятой главе проводится сопоставление результатов изучения геометрической неоднородности на поверхности коммерческих гомогенных ИОМ классическими методами визуализации (оптическая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия) и разработанным способом на основе метода СЭХМ, а также приводятся результаты исследования влияния этой неоднородности на электрохимические характеристики ИОМ, скорость массопереноса и скорость генерации ионов H^+/OH^- .

В заключении приведены основные выводы, адекватно отражающие результаты проведенных исследований.

Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Результаты и научные выводы диссертационной работы Бутыльского Дмитрия Юрьевича могут быть использованы для повышения эффективности электродиализной переработки различных жидких сред путем оптимизации поверхности имеющихся коммерческих ИОМ, а также путем использования способа визуализации поверхности ИОМ для своевременного принятия мер по регенерации или замене мембран в электродиализном аппарате.

Полученные Бутыльским Д.Ю. 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, Ставропольского, Воронежского государственных университетов, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ПАО "Сатурн", ОАО "ИнЭнерджи" и др.

По содержанию рецензируемой диссертационной работы имеются некоторые замечания:

1. В работах профессора С.Ю. Васильева (МГУ имени М.В. Ломоносова) по изучению неоднородности мембран проводились эксперименты методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Не ясно, почему не проведено сопоставление с результатами метода АСМ в данной работе.
2. Измерения методом сканирующей электрохимической микроскопии (СЭХМ) проводились в допредельных токовых режимах, тогда как в реальных электролизаторах поляризация осуществляется при гораздо больших значениях тока, так, что велико влияние электроконвекции. Вероятно, было бы целесообразно в дальнейшем получить визуализацию электрической неоднородности поверхности в предельных и сверхпредельных режимах, когда велико влияние электроконвекции.
3. В работе проводятся измерения методом СЭХМ на постоянной высоте "от средней" поверхности мембраны. При этом указывается возможность отдельного определения вклада электрической и геометрической неоднородности в распределение скачка потенциала у поверхности ИОМ с помощью модели. Тем не менее, метод СЭХМ также позволяет проводить измерения на реальном расстоянии от поверхности мембраны, что также дает возможность нивелировать вклад геометрической составляющей. Не ясно, почему не были использованы эти возможности метода СЭХМ.
4. В качестве рекомендации можно также отметить возможность использования метода СЭХМ для получения спектров импеданса на разном удалении от поверхности электрически неоднородной мембраны внутри диффузионного слоя, а не только за ним. Такие эксперименты могут заметно расширить представления о влиянии электрической неоднородности на электрохимические характеристики ИОМ.
5. Интересен вопрос о том, как повлияет не только увеличение ширины наносимых непроводящих полос, но и их высоты (относительно поверхности мембраны) на скорости массопереноса и генерации ионов H^+/OH^- .

Следует отметить, что указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общую высокую оценку выполненной диссертационной работы.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о присуждении ученых степеней

На основании проведенного обсуждения диссертационная работа Бутыльского Д.Ю. может быть оценена как законченный научный труд, который вносит заметный вклад в изучение влияния морфологии поверхности ионообменных мембран на их электрохимические характеристики. Представленная научная квалификационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Полученные в диссертации результаты полностью отвечают поставленным цели и задачам. Работу отличают

использование разнообразных экспериментальных методов, в том числе разработанного в рамках исследования нового способа визуализации, привлечение современных представлений для интерпретации полученных экспериментальных данных и результатов расчетов.

Диссертация написана в научном стиле и аккуратно оформлена. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Положения, выносимые на защиту, и основные результаты рецензируемой работы достаточно полно отражены в 13 печатных работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science. Материалы диссертации доложены на профильных международных и российских конференциях.

Диссертационная работа Бутыльского Дмитрия Юрьевича «Исследование морфологии поверхности ионообменных мембран и ее влияния на электрохимические характеристики» удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 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), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Бутыльский Д.Ю. заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании семинара Центра компетенций НТИ при ИПХФ РАН (протокол № 5 от «23» октября 2019 г.).

Отзыв составили:

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор
Руководитель ЦК НТИ

Добровольский Юрий Анатольевич

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия)
Главный научный сотрудник ЦК НТИ

Золотухина Екатерина Викторовна

Подписи заверяю

Доктор химических наук
Ученый секретарь ИПХФ РАН



Психа Борис Львович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики РАН

142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1

Тел. 8(49652) 2-16-81, e-mail: zolek@icp.ac.ru

«29» октября 2019 г.