

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.320.04, СОЗДАННОГО  
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ" МИНИСТЕРСТВА  
НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело N \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 19 декабря 2023 г. № 20

О присуждении Рулевой Валентине Дмитриевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электрохимические характеристики коммерческих и модифицированных ионообменных мембран и их влияние на процесс электролиза умеренно концентрированных растворов электролитов» по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки) принята к защите 13 октября 2023 г., протокол № 15, диссертационным советом 24.2.320.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, приказы о создании № 352/нк от 19.06.2014 г., об установлении полномочий №561/нк от 03.06.2021, о возобновлении деятельности №857/нк от 12.07.2022.

Соискатель Рулева Валентина Дмитриевна, 3 июля 1995 года рождения, в 2017 г. окончила бакалавриат ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.03.01 Химия, в 2019 г. – магистратуру ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.04.01 – Химия, в 2023 г. – аспирантуру по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки (профиль 02.00.05 – Электрохимия) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет». В настоящий момент работает преподавателем кафедры физической химии факультета химии и высоких технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Никоненко Виктор Васильевич, профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Официальные оппоненты:

**Паршина Анна Валерьевна** – доктор химических наук, доцент кафедры аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет»;

**Баженов Степан Дмитриевич** – кандидат химических наук, заведующий лабораторией «Извлечения и утилизации диоксида углерода» федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону), в своем положительном отзыве, подписанном Бережной Александрой Григорьевной, доктором химических наук, доцентом, заведующей кафедрой электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», указала, что диссертация Рулевой В.Д. соответствует паспорту научной специальности 1.4.6. Электрохимия, отвечает предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям, и соответствует пп. 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Рулева Валентина Дмитриевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ по теме диссертации, из них 7 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых Scopus и Web of Science, а также 9 тезисов докладов в материалах международных и

всероссийских научных конференций. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. В публикациях соискателя рассмотрены транспортные и электрохимические характеристики гомогенных и гетерогенных катионо- и анионообменных мембран различных производителей [Сарапулова В.В., Титорова В.Д. (Рулева В.Д.), Никоненко В.В., Письменская Н.Д. Транспортные характеристики гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран в растворах хлорида натрия, хлорида кальция и сульфата натрия // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 3. С. 198-213; Sarapulova V., Butylskii D., Titorova V. (Ruleva V.), Wang Y., Xu T., Zhang Y., Nikonenko V., Pismenskaya N. Transport and electrochemical characteristics of CJMCED homogeneous cation exchange membranes in sodium chloride, calcium chloride, and sodium sulfate solutions // Membranes. 2020. №10(8). Art. 165; Sarapulova V., Pismenskaya N., Titorova V. (Ruleva V.), Sharafan M., Wang Y., Xu T., Zhang Y., Nikonenko V. Transport characteristics of CJMAED™ homogeneous anion exchange membranes in sodium chloride and sodium sulfate solutions // International Journal of Molecular Sciences. 2021. V. 22. №. 3. Art. 1415], обсуждено использование параметра  $f_{2app}$  для описания удельной электропроводности ионообменных мембран в широком диапазоне концентраций [Sarapulova V., Pismenskaya N., Titorova V. (Ruleva V.), Sharafan M., Wang Y., Xu T., Zhang Y., Nikonenko V. Transport characteristics of CJMAED™ homogeneous anion exchange membranes in sodium chloride and sodium sulfate solutions // International Journal of Molecular Sciences. 2021. V. 22. №. 3. Art. 1415], показана причина появления локального максимума скачка потенциала на хронопотенциограммах ионообменных мембран в сверхпредельных токовых режимах, а также возможность использование высоты этого максимума для качественной оценки селективности мембран [Titorova V.D. (Ruleva V.D.), Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Gil V.V., Nikonenko V.V., Sabbatovskii K.G., Pismenskaya N.D. Effect of current-induced coion transfer on the shape of chronopotentiograms of cation-exchange membranes // Journal of Membrane Science. 2021. V. 624. Art. 119036], определена природа удлинения наклонного плато на вольтамперных характеристиках катионообменных мембран в растворах, содержащих ионы кальция [Titorova V.D. (Ruleva V.D.), Moroz I.A., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Sabbatovskii K.G., Wang Y., Xu T., Nikonenko V.V. How bulk and surface properties of sulfonated

cation-exchange membranes response to their exposure to electric current during electro dialysis of a  $\text{Ca}^{2+}$  containing solution // Journal of Membrane Science. 2022. V. 644. Art. 120149] и установлена перспективность использования этого явления для создания мембраны, селективной к переносу однозарядных катионов в электро диализе смешанного раствора хлоридов натрия и кальция [Гиль В.В., Рулева В.Д., Порожный М.В., Шарафан М.В. Исследование специфической адсорбции ионов кальция на поверхности гетерогенных и гомогенных катионообменных мембран для повышения их селективности к однозарядным ионам // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 12. №. 1. С. 181-193.], а также представлены результаты модифицирования анионообменной мембраны полипирролом [Kozmaı A., Porozhnyu M., Ruleva V., Gorobchenko A., Pismenskaya N., Nikonenko V. Is it possible to prepare a “super” anion-exchange membrane by a polypyrrole-based modification? // Membranes. 2023. V. 13. №. 1. Art. 103].

Основные результаты диссертационного исследования обсуждены на профильных конференциях международного и российского уровней. Анализ литературных данных, экспериментальная часть выполнены соискателем самостоятельно, интерпретация результатов научных исследований проводилась совместно с научным руководителем. Все опубликованные работы написаны в соавторстве, на все статьи по теме работы в тексте диссертации имеются ссылки.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы, все положительные, в них имеются замечания и вопросы: о выборе мембран для целей электро диализа, а также об обоснованности концентрационного диапазона для исследования селективности ионообменных мембран в методе хронопотенциометрии (ведущая организация); о погрешностях экспериментально определяемых значений диффузионной проницаемости и электропроводности коммерческих мембран (д-р хим. наук Пенькова А.В.); о зависимости структурного параметра  $\alpha$  от природы ионообменных мембран (д-р хим. наук Сафронова Е.Ю., канд. хим. наук Лысова А.А.); о выборе концентраций и токовых режимов при проведении экспериментов (ведущая организация); о физическом смысле предлагаемого в диссертационной работе параметра  $f_{2app}$  (официальный оппонент, д-р хим. наук Паршина А.В.), о причинах увеличения этого параметра с ростом концентрации (д-р физ.-мат. наук Волков В.И.), а также его применимости для описания других характеристик мембран, помимо

электропроводности (д-р физ.-мат. наук Виноградова О.И.); об условиях синтеза полимеров пиррола в мембранах (официальный оппонент, д-р хим. наук Паршина А.В., официальный оппонент, канд. хим. наук Баженов С.Д.) и о характере распределения и локализации полимеров пиррола в ионообменной мембране (ведущая организация; официальный оппонент, д-р хим. наук Паршина А.В.); о применении предлагаемых в диссертационной работе подходов для описания характеристик модифицированных мембран (официальный оппонент, д-р хим. наук Паршина А.В.); о значимости учёта поправки, соответствующей потенциалу жидкостного соединения, для разного сорта катионов и анионов (официальный оппонент, д-р хим. наук Паршина А.В.), а также об уменьшении кажущихся чисел переноса и чисел переноса воды для катионообменных мембран при учете величины потенциала жидкостного соединения (д-р хим. наук Сафронова Е.Ю., канд. хим. наук Лысова А.А.), о влиянии чисел переноса воды в мембранах на эффективность проводимого процесса электродиализа (д-р хим. наук Пенькова А.В.); о возможности контролировать структуру и стабильность адсорбированного слоя ионов кальция на поверхности сульфокатионитовой мембраны (официальный оппонент, д-р хим. наук Паршина А.В., официальный оппонент, канд. хим. наук Баженов С.Д.), а также о закономерностях развития электроконвекции у поверхности сульфокатионообменной мембраны со слоем адсорбированных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (д-р физ.-мат. наук Виноградова О.И.); по оформлению диссертационной работы терминологического и стилистического характера (ведущая организация; официальный оппонент, канд. хим. наук Баженов С.Д.; д-р хим. наук Апель П.Ю.).

Соискатель ответила на вопросы и замечания по диссертации и автореферату, сделанные ведущей организацией, официальными оппонентами и специалистами в данной области, привела собственную аргументацию в интерпретации полученных результатов, а также согласилась с рядом замечаний терминологического, стилистического и оформительского характера.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в области мембранной электрохимии и наличием профильных публикаций в высокорейтинговых научных изданиях. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области электрохимии, в её состав входят ученые, являющиеся специалистами по теме защищаемой

диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработан** подход, позволяющий на основе физико-химических результатов характеристики мембран (удельной электропроводности и диффузионной проницаемости) рассчитывать выход по току процесса электродиализа умеренно концентрированного раствора электролита без непосредственного проведения эксперимента по электродиализу;

**предложено:**

- ввести в рассмотрение понятие «кажущаяся доля межгелевых промежутков» ( $f_{2app}$ ), использование которого в широком диапазоне концентраций внешнего раствора электролита облегчает интерпретацию концентрационной зависимости удельной электропроводности;

- проводить сравнительную оценку селективности ионообменных мембран по наличию максимума скачка потенциала на хронопотенциограммах ионообменных мембран, полученных в сверхпределных токовых режимах.

**доказано:**

- заполнение макропор ионообменной мембраны полимерами пиррола позволяет существенно улучшить электропроводность и селективность мембраны;

- учет потенциала жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита позволяет уточнить значения чисел переноса воды, особенно в анионообменных мембранах;

- наличие двухзарядных ионов кальция в перерабатываемом растворе приводит к развитию неравновесной электроконвекции в системах с катионообменными мембранами при высоких скачках потенциала из-за перезарядки их поверхности вследствие специфической адсорбции ионов кальция.

**Теоретическая значимость** исследования обоснована тем, что:

**установлено:**

- способность сульфокатионообменной мембраны СМХ к специфической адсорбции ионов кальция позволяет сформировать на её поверхности слой с зарядом, противоположным заряду фиксированных групп;

- наличие слоя специфически адсорбированных ионов кальция на поверхности мембраны вызывает появление специфической селективности этой мембраны к переносу однозарядных катионов;

**применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс современных методов исследования: мембранная кондуктометрия, хронопотенциометрия, вольтамперометрия, измерение мембранного потенциала, визуализация электроконвективных структур в обедненном растворе вблизи поверхности мембраны, высокоэффективная жидкостная хроматография и др., обеспечивших детальное изучение свойств коммерческих и модифицированных мембран и процессов разделения электролитов с их использованием;

**изложены** сведения об электрохимических характеристиках коммерческих и модифицированных ионообменных мембран в растворах различных электролитов;

**раскрыты** причины, приводящие к удлинению наклонного участка плато на вольтамперных характеристиках катионообменных мембран в растворах, содержащих ионы кальция;

**изучена** зависимость скорости каталитической реакции диссоциации воды на границе модифицированная полипирролом мембрана/обедненный раствор в зависимости от природы используемого при полимеризации окислителя;

**проведена модернизация** представлений:

- об определении объемной доли межгелевых промежутков в рамках микрогетерогенной модели при исследовании мембран в концентрированных растворах электролитов;

- о способе оценки выхода по току с использованием данных о значениях величин чисел переноса противоионов, полученных на основании измерений электропроводности и диффузионной проницаемости.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

**разработана** уточненная методика косвенного определения чисел переноса воды в ионообменных мембранах с использованием уравнения Скачарда, новизна заключается в учете потенциала жидкостного соединения в измерительных электродах;

**определены** подходы к выбору коммерческих и модифицированных ионообменных мембран, наиболее подходящих для целей электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов;

**создан** задел в развитии экспериментальных исследований электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов;

**представлены** результаты по влиянию условий модифицирования полимерами пиррола анионообменных мембран на их электрохимические характеристики.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

**для экспериментальных работ** результаты получены с использованием современного сертифицированного и поверенного оборудования, методов статистической обработки, показана воспроизводимость результатов исследования;

**теория** основана на известных и проверенных уравнениях переноса ионов и воды в ионообменных мембранах и растворах электролитов;

**идея** базируется на обобщении передового опыта исследования электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов, а также основных направлений в области совершенствования свойств ионообменных мембран путем их модификации;

**использовано** сравнение авторских данных с литературными, полученными ранее другими исследователями по рассматриваемой тематике;

**установлено**, что полученные в диссертационном исследовании результаты не противоречат данным, представленным в независимых источниках по данной тематике, и согласуются с результатами, опубликованными в работах других авторов.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении подавляющего большинства экспериментальных исследований по получению приводимых в диссертации транспортных и электрохимических характеристик модифицированных и коммерческих ионообменных мембран, изучении закономерностей электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов, обработке, анализе и обобщении результатов экспериментов, уточнении методики расчёта чисел переноса воды. Постановка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем. Основные публикации по теме диссертации написаны в соавторстве.



В ходе защиты диссертации высказаны критические замечания о способе получения мембран, модифицированных полимерами пиррола (д-р хим. наук Шельдешов Н.В.), строении получаемых полимеров пиррола (д-р хим. наук Доценко В.В.) и влиянии характера используемого инициатора реакции полимеризации на свойства получаемых образцов (д-р хим. наук Кононенко Н.А., д-р хим. наук Доценко В.В.), а также стабильности получаемых модифицированных образцов (д-р хим. наук Заболоцкий В.И.); о распределении специфически адсорбированных ионов кальция на поверхности и в объеме мембраны (д-р хим. наук Шельдешов Н.В.), об оценке этого явления с точки зрения его влияния на процесс электродиализа и стабильности слоя специфически адсорбированных ионов кальция во времени (д-р хим. наук Заболоцкий В.И.); о физическом смысле параметра  $f_{2app}$  (объемная доля межгелевых промежутков) (д-р хим. наук Кононенко Н.А.) и характере его изменения с ростом концентрации (д-р хим. наук Заболоцкий В.И.); природе появления максимума на хронопотенциограммах и его зависимости от селективности мембран (д-р хим. наук Смирнова Н.В.).

Соискатель, Рулева Валентина Дмитриевна, ответила на критические замечания: пояснила способ модифицирования анионообменных мембран полимерами пиррола, объяснила зависимость строения получаемых образцов от условий проводимого процесса полимеризации и его длительности, привела результаты, согласно которым природа используемого окислителя полимеризации влияет на свойства получаемых модифицированных образцов, объяснила, как характеристики модифицированных полипирролом образцов зависят от их эксплуатации в электрическом поле; обосновала характер распределения ионов кальция на поверхности сульфокатионообменных мембран, объяснила зависимость адсорбции ионов кальция от состава перерабатываемого раствора и представила возможность использования этого явления для создания мембран, селективных к однозарядным противоионам; обосновала применимость предлагаемого определения  $f_{2app}$  в различных концентрационных диапазонах и привела физический смысл этого параметра; привела собственную аргументацию в интерпретации данных по селективности ионообменных мембран с использованием метода хронопотенциометрии, а также согласилась с рядом замечаний и рекомендаций.

На заседании 19 декабря 2023 г. диссертационный совет принял решение: за

выполнение важной научной задачи в электрохимии – уточнение и усовершенствование методов характеризации ионообменных мембран, а также применение этих методов для определения электрохимических характеристик мембран, контролирующей эффективность процесса электролиза умеренно концентрированных растворов, присудить Рулевой Валентине Дмитриевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 11, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета



В.И. Заболоцкий

И.о. ученого секретаря  
диссертационного совета

И.В. Фалина

19.12.2023