

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.101.10,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 12.12.2019 г. № 11

О присуждении Шкирской Светлане Алексеевне, гражданке РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Электроосмотическая проницаемость модифицированных ионообменных мембран» по специальности 02.00.05 – электрохимия принята к защите 12.09.2019 г., протокол № 6, диссертационным советом Д 212.101.10, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, приказ Минобрнауки России о создании диссертационного совета № 352/нк от 19.06.2014 г.

Соискатель Шкирская Светлана Алексеевна, 1982 года рождения. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия на тему «Электрокинетические свойства и морфология нанокompозитных материалов на основе сульфокатионитовых мембран и полианилина» защитила в 2008 году в диссертационном совете, созданном на базе Кубанского государственного университета. В настоящее время работает доцентом кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего

образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Научный консультант – доктор химических наук, профессор Кононенко Наталья Анатольевна, профессор кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Васильева Вера Ивановна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж;

Золотухина Екатерина Викторовна, доктор химических наук, главный научный сотрудник Центра компетенций НТИ федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка;

Воротынцев Илья Владимирович, доктор технических наук, профессор, профессор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», г. Нижний Новгород.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном заведующим лабораторией Ионики функциональных материалов, член-корреспондентом РАН А.Б. Ярославцевым, указала, что работа выполнена на высоком научном уровне и ее содержание удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора химических наук (п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а диссертант, Шкирская С.А., заслуживает

присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия.

Соискатель имеет 130 опубликованных работ, все по теме диссертации. Из них 28 статей в рецензируемых научных журналах, 6 патентов РФ, 1 учебное пособие с грифом УМО, а также тезисы и материалы международных и всероссийских конференций. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. D.A. Petrova, A.N. Filippov, N.A. Kononenko, S.A. Shkirskaya, M.O. Timchenko, E.V. Ivanov, V.A. Vinokurov, Yu.M. Lvov Perfluorinated hybrid membranes modified by metal decorated clay nanotubes // *Journal of Membrane Science*. 2019. V. 582. P. 172–181.
2. Melnikov S.S., Shkirskaya S.A. Transport properties of bilayer and multilayer surface-modified ion-exchange membranes // *Journal of Membrane Science*. 2019. V. 582. P. 117272-1 – 117272-13
3. Филиппов А.Н., Шкирская С.А. Верификация ячеечной (гетерогенной) модели ионообменной мембраны и ее сравнение с гомогенной моделью // *Коллоидный журнал*. 2019. Т. 81, № 5. С. 650–659.
4. Шкирская С.А., Сенчихин И.Н., Кононенко Н.А., Ролдугин В.И. Влияние полианилина на стабильность электротранспортных характеристик и термохимические свойства сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы // *Электрохимия*. 2017. Т 53, № 1. С. 89–96.
5. Демина О.А., Шкирская С.А., Кононенко Н.А., Назырова Е.В. Оценка селективности композитных ионообменных мембран с использованием расширенной трехпроводной модели проводимости // *Электрохимия* 2016, Т. 52, №. 4, С. 291–298.
6. Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Falina I.V., Khanukaeva D.Yu. Influence of conditions of polyaniline synthesis in perfluorinated membrane on electrotransport properties and surface morphology of composites // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015. V. 19. P. 2623–2631.
7. Shkirskaya S., Kolechko M., Kononenko N. Sensor properties of materials based on fluoride polymer F-4SF films modified by polyaniline // *Current Applied Physics*. 2015. V.15. P. 1587–1592.

8. Березина Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В., Попова О.В., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И. Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно-модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин // Электрохимия, 2011, Т.47, № 9. С. 1066-1077.
9. К.В. Протасов, С.А. Шкирская, Н.П. Березина, В.И. Заболоцкий Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 10. С. 1209–1218.
10. Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V., Shkirskaia S.A., Hegman N., Pungor A. Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: electrotransport phenomena and morphology // *Electrochimica Acta*. 2009. V.54. P. 2342-2352.

На диссертацию и автореферат поступили 10 отзывов. Все отзывы положительные, в них отмечена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы, однако имеются некоторые замечания.

В отзыве доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории процессов в химических источниках тока ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН **Вольфовича Ю.М.** имеется 2 замечания: 1. Почему автор при описании теории электроосмотического переноса воды в ионообменных мембранах без всякого объяснения проигнорировала основанную на строении двойного электрического слоя классическую теорию электроосмоса Гельмгольца - Смолуховского. 2. На стр. 23 автореферата написано: «В данной работе установлена связь между объемом макропор, полученным из порометрической кривой методом эталонной контактной порометрии, и электроосмотическими свойствами модифицированных перфторированных мембран». Однако, из анализа рис. 7 а и б это утверждение не представляется бесспорным, тем более, что объёмы макропор в гомогенных мембранах типа Нафион недостаточно воспроизводимы и по всей вероятности обусловлены случайными дефектами и шероховатостью наружной поверхности мембран, в то время как участки порометрических кривых в области микро- и мезопор, практически

совпадающие между собой для таких мембран, органически свойственны этим мембранам. Тем более, что указанное выше утверждение в автореферате никак не обосновано теоретически.

В отзыве доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника лаборатории «Полимерных мембран» ИНХС РАН им. А.В. Топчиева **Волкова В.В.** и кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории «Полимерных мембран» ИНХС РАН **Новицкого Э.Г.** имеется 2 замечания: 1. На основании проведенных исследований автор делает вывод об эффективности применения мембран, модифицированных полианилином, обладающих низкой электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемостью, в электродиализаторах-концентраторах. Однако из автореферата неясно, проводились ли ресурсные испытания этих композитных мембран в процессе электродиализного концентрирования растворов электролитов. 2. На с. 26 автореферата автор упоминает, что критерием ионной селективности мембраны является доля гелевых пор в общем объеме пор мембраны. Требуется пояснения, почему долю гелевых пор в ионообменном материале можно использовать в качестве критерия ионной селективности ионообменных мембран и по какому критерию осуществляется отнесение пор к гелевым.

В отзыве кандидата физико-математических наук, доцента, руководителя проекта Проектного офиса перспективных исследований и разработок Госкорпорации «Росатом» **Лакеева С.Г.** имеется 2 вопроса: 1. Из автореферата неясно определялась ли протонная проводимость мембран в условиях пониженной влажности, которая является важной характеристикой для твердополимерных топливных элементов. 2. Проводилось ли определение мощностных характеристик твердополимерных топливных элементов с модифицированными мембранами?

В отзыве доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой ФГБОУ ВО «Гамбовский государственный технический университет» **Лазарева С.И.** имеются 2 замечания: 1. Из автореферата не ясно, повышается ли рабочий срок службы ионообменных мембран при их модификации. 2. При проверке адекватности ячеечной модели автор не привел величину отклонения

экспериментальных от расчетных значений транспортных характеристик.

В отзыве доктора химических наук, доцента, проректора по науке ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева» **Щербиной А.А.** имеется два замечания: В автореферате не отражены данные, подтверждающие структурный и химический состав разработанных автором модифицированных полианилином, галлуазитом и оксидом кремния мембран; На стр. 23 автореферата автор пишет о возможности «использовать порометрическую кривую для прогнозирования поведения модифицированных мембран в реальных условиях». Какая связь, по мнению автора, имеется между структурными характеристиками мембран, которые получены методом контактной эталонной порометрии, и поведением модифицированных мембран в реальных условиях? О каких реальных процессах идет речь?

В отзыве доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), Обособленного подразделения – Института вычислительного моделирования СО РАН **Рыжкова И.И.** имеется следующее замечание: согласно формуле (4), гидратная емкость гелевой фазы равна сумме эффективных чисел гидратации фиксированного иона и противоиона, однако в таблице 4 сумма чисел гидратации ионов почему-то не равна указанным значениям гидратной ёмкости.

В отзыве доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории неравновесных твердофазных систем ФГБУН Института твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН **Пономаревой В.Г.** в качестве вопроса отмечено, что в автореферате не приведены данные по удельной поверхности и размерам частиц, используемых нанотрубок галлуазита.

В отзыве доктора химических наук, профессора кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, заслуженного деятеля РФ **Шапошника В.А.** имеется ряд вопросов: 1. Результаты, приведенные на рис. 4 и 5, показывают экспоненциальное снижение чисел переноса молекул воды как функции концентрации внешнего раствора через модифицированные

мембраны в сравнении с немодифицированными мембранами того же типа. Вероятно, рис. 5а содержит опisku, так как последовательность $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+ \rightarrow \text{K}^+$ противоречит не только приведенной в тексте последовательности $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$, но и порядку энергий гидратации ионов. 2. Используемый в работе ртутно-контактный метод (Subrahmanyam, Lakshminarayanaiah, 1968) не применяется для измерений в предельно разбавленных растворах, поэтому недостатком работы является экстраполяция результатов на концентрацию ультрачистой воды, которая привела к ошибочному результату – отсутствие электропроводности в предельно разбавленном растворе.

В отзыве кандидата технических наук, профессора, профессора кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств Вятского государственного университета **Шишкиной С.В.** имеются вопросы: 1. При модификации мембраны МФ-4СК полианилином происходит снижение электропроводности «более, чем на порядок (стр.17, рис.1б) по сравнению с исходной мембраной», т.е. модификация приводит к очень существенному снижению электропроводности, являющейся важнейшей характеристикой мембраны. 2. Не совсем понятно, по какому механизму происходит снижение осмотического потока воды «в 5-6 раз по сравнению с исходной мембраной», стр.39, ведь это «свободная» вода, химический потенциал которой в камере обессоливания значительно выше, чем в камере концентрирования.

В отзыве доктора технических наук, доцента, заведующего кафедрой «Химические технологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова **Липкина М.С.** замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается международным и всероссийским признанием их вклада в развитие электрохимии, большим опытом модифицирования мембран, что подтверждается большим числом публикаций в ведущих научных изданиях и высокими индексами цитирования. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области электрохимии, имеет ученых,

являющихся безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **разработаны**

– условия получения композитных ионообменных мембран на основе гомогенных или гетерогенных мембран и полианилина;

– комплексный подход к оценке селективности модифицированных ионообменных мембран;

– методологический подход для экспериментального определения вкладов осмотического и электроосмотического переноса воды в общий перенос воды через мембрану при наложении внешнего электрического поля;

предложен оригинальный способ определения чисел ближней гидратации противоионов в ионообменных мембранах с применением модельного подхода к ионообменной мембране как двухфазной системе;

установлено влияние модифицирования мембраны МФ-4СК слоем полианилина на соотношение потоков воды по двум механизмам: осмотическому и электроосмотическому;

доказана эффективность применения поверхностно-модифицированных композитов МФ-4СК/ПАн, обладающих низкой электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемостью, в электродиализаторах-концентраторах по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК и традиционно используемой мембраной МК-40.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано эффективное применение ячеечной модели для определения электроосмотической проницаемости и электропроводности исходных и модифицированных ионообменных мембран;

выявлен механизм переноса воды с протоном и определён вклад эстафетного и миграционного переноса протона в составе гидрониевых структур в ионообменных мембранах в растворах кислот;

установлена корреляция истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах, рассчитанных с помощью феноменологических коэффициентов противо- и коионов, по уравнению

Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников, что подтверждает возможность применения любого из этих методов для оценки селективности гибридных и композитных мембран.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что: **определены перспективы практического использования** поверхностно-модифицированной мембраны МФ-4СК/ПАн, обладающих низкой электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемостью: результаты испытаний МФ-4СК/ПАн в электродиализаторе-концентраторе лабораторного масштаба, а также технология получения таких композитов переданы в ООО «Инновационное Предприятие «Мембранная Технология» (Приложение 1 диссертации);

представленные в диссертационной работе результаты исследований структурных и транспортных свойств перфторированных мембран МФ-4СК после различных условий предподготовки и модифицирования нашли применение в ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург) и РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (г. Москва) при изготовлении мембранных материалов (Приложения 2, 3 диссертации);

разработанные в диссертационной работе способы модифицирования ионообменных мембран полианилином и развитые модельные подходы для оценки распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион и динамических чисел гидратации противоионов в мембранах включены в учебное пособие «Мембранная электрохимия», которое используется в учебном процессе факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (Приложение 4 диссертации).

Оценка достоверности результатов исследования выявила следующее: **для экспериментальных работ** результаты получены с использованием современных методов исследования и оборудования для измерений электротранспортных характеристик;

использованы мембраны разных структурных типов, модифицированные допантами органической и неорганической природы;

установлено взаимное согласие результатов применения различных методов; **показана корреляция** полученных в работе результатов с данными, представленными в литературных источниках по теме диссертационного исследования.

Личный вклад соискателя состоит в проведении анализа и систематизации литературных источников, модифицировании и подготовке ионообменных мембран, получении их электротранспортных характеристик, обработке и анализе полученных экспериментальных данных. На основании известных теоретических моделей соискателем выполнена оценка селективности, определена структура гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион, найдены числа гидратации противо- и коионов в мембране, определен вклад миграционного и эстафетного механизма переноса протона в модифицированных ионообменных мембранах. Выполнена верификация ячеечной модели для определения электропроводности и электроосмотической проницаемости гомогенных мембран. Результаты физических методов исследования получены в аналитических центрах различных организаций, интерпретация этих результатов выполнена лично автором. Статьи и патенты написаны в соавторстве.

На заседании 12.12.2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Шкирской Светлане Алексеевне ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящего в состав совета, проголосовали: за 15, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель
диссертационного совета

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета



В.И. Заболоцкий

Т.Г. Цюпко
12.12.2019