

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Шарафана Михаила Владимировича** на тему "**Управление концентрационной поляризацией ионообменных мембран путем направленной химической и физической модификации поверхности**", представленную на соискание ученой степени доктора наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки)

В работе рассматривается проблема повышения эффективности массопереноса в различных электромембранных системах в условиях концентрационной поляризации. Концентрационная поляризация сопровождается любыми электромембранными процессами, снижая эффективность мембранного обессоливания, разделения или концентрирования. В связи с этим осуществляется поиск путей подавления возникающей концентрационной поляризации и сопровождающих ее негативных эффектов каталитической диссоциации воды, роста сопротивления мембраны. Решения, которые предлагаются в литературе связаны с организацией конвективного потока и/или модификацией поверхности мембраны. Однако закономерности возникновения концентрационной поляризации и связанных с ней эффектов электроконвекции и каталитического разложения воды (генерации протонов и ионов гидроксида) пока остаются слабо изученными. Таким образом, поставленная в работе цель и выбранная тематика, а также решаемые задачи являются **актуальными**.

В рамках поставленной цели Шарафан М.В. получил ряд новых результатов, которые расширяют теоретические и экспериментальные знания в области электрохимии мембран и электромембранных процессов. Из полученных в работе результатов, на мой взгляд, наиболее важными являются следующие:

1. Проведена количественная оценка вклада электроконвекции и электро- или каталитически стимулированного процесса диссоциации воды в перенос ионов через ионообменные мембраны в процессе электродиализного обессоливания.
2. Теоретически смоделирована и экспериментально показана смена контроля кинетики при переносе слабого электролита (на примере уксусной кислоты) в зависимости от конвективного режима.
3. Установлены основные закономерности развития электроконвекции и выявлены условия снижения концентрационной поляризации в различных электромембранных системах.
4. На основании результатов математического моделирования найдены параметры, позволяющие найти компромиссное решение для повышения селективности ионообменных мембран при сохранении низкого сопротивления мембраны.

Проделанные в работе эксперименты, теоретический анализ и сделанные по полученным результатам выводы и заключение развивают представления о закономерностях возникновения и развития концентрационной поляризации в электромембранных процессах обессоливания, разделения и концентрирования, что является **теоретическим вкладом** данной работы в электрохимию мембран. **Практическую значимость** исследования подтверждают акты внедрения решений автора по поверхностно-модифицированным мембранам для электродиализаторов-концентраторов и защищенное патентом решение по вращающемуся мембранному диску, награды, полученные за изобретения автора, представленные на международных выставках и салонах изобретений.

**Достоверность** полученных в работе результатов обеспечивается применением известных теоретических подходов в области электромембранных процессов и явлений,

комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа, согласованностью полученных результатов с известными из литературы. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня, довольно полно опубликована в реферируемых журналах, имеет плановый характер и неоднократно поддержана грантами различных фондов.

По материалам диссертации опубликовано 50 печатных работ, из них 30 статей в реферируемых журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus, приравненных к категории К1 (на основании информационного письма Высшей аттестационной комиссии при Минобрнауки России от 6 декабря 2022 № 02-1198 "О категорировании Перечня рецензируемых научных изданий") и ядро РИНЦ.

Работа изложена на 397 страницах машинописного текста, содержит 129 рисунков и 22 таблицы, 3 приложения, а список цитируемой литературы насчитывает 377 библиографических наименования. Работы автора, выполненные в соавторстве, процитированы в тексте диссертации. Автореферат в достаточной степени отражает основное содержание работы.

Структура работы является классической, состоит из 8 основных глав. Во *введении* обосновываются актуальность и степень разработанности темы, цель и задачи работы, излагаются новые результаты и положения, выносимые на защиту. Отмечается плановый характер работы, личный вклад автора. *Первая глава* представляет собой обзор современной литературы, основной упор в ней сделан на теоретические описания концентрационной поляризации в электромембранных системах, а также на явлениях, сопровождающих возникающую поляризацию. *Вторая глава* включает описание методов, используемых для характеристики структуры, морфологии поверхности мембран и явлений, которые протекают в примембранных пространствах в электролите при поляризации электродов, разделенных мембранами. *Третья глава* содержит описание основной установки (вращающегося мембранного диска), разработанной автором, и используемой в работе для анализа поляризационных эффектов, обоснованию ее работы. В *четвертой главе* изучен электромассоперенос через мембрану в растворах сильных электролитов в условиях, когда каталитическая диссоциация воды подавлена и, наоборот, возникает. Обсуждены вопросы влияния природы ионогенных групп мембраны на каталитическую диссоциацию воды и развитие электроконвекции. *Пятая глава* рассматривает результаты по моделированию и экспериментальному изучению электромембранных явлений в системах со слабыми электролитами, а также многоосновными кислотами различной природы. *Шестая глава* посвящена вопросам модифицирования мембран для повышения эффективности процесса обессоливания путем электродиализа. Рассматриваются различные решения этой задачи и их эффективность. В *седьмой главе* проводится исследование и предлагаются решения по управлению селективной проницаемостью различных ионообменных мембран (полислойных). *Восьмая глава* посвящена вопросам концентрационной поляризации в ходе процесса концентрирования путем электродиализа. Подробно рассматривается пример концентрирования сокового пара нитрата аммиака (аммиачной селитры). Обсуждается роль модифицирования мембран тетраэтоксисиланом для повышения эффективности концентрирования растворов хлорида натрия. К каждой главе автор дает заключение, а в финале работы суммирует *основные выводы*, обоснованные в тексте работы.

В целом работа Шарафана М.В. изложена хорошим научным языком, логично выстроена, обладает внутренним единством, **выдвинутые на защиту положения и сделанные заключения выглядят вполне обоснованными**. Работа, несомненно, выполнена на высоком научном уровне, но при ее прочтении возникает ряд **замечаний**:

1. Важным инструментом исследований, предлагаемым автором в Главе 3, является вращающийся мембранный диск, конструкция которого разработана автором. Тем не менее, много важных деталей работы и условий функционирования этого устройства не прописаны подробно в тексте главы, что создает массу вопросов. В частности, нигде очевидным образом не упомянут состав раствора катодной камеры. Не прописана геометрия анодной камеры. В тексте на стр. 164 говорится, что необходимо осуществлять обновление концентрации раствора для осуществления равнодоступности поверхности мембраны, но за счет чего реализуется *фактически* такое обновление и нужно ли оно - не ясно.

2. В главе 3 (стр. 164) говорится, что для описания гидродинамики в разработанной ячейке с вращающимся мембранным диском построена двумерная модель. Однако никаких подробностей данной модели, ее решения не приводится, кроме общих слов о том, что условия, на основании которых построена теория Левича, выполняются. Там же указано, что «Размеры мембраны и других частей ячейки обеспечивают малость краевых эффектов у внешней границы мембраны». При этом не ясно, обеспечивает ли геометрия анодной камеры условие бесконечно большого объема и вообще, соблюдается ли гидродинамика фон Кармана, что является обязательным условием использования уравнения Левича. Соответственно, возникает вопрос о том, как меняется нормальная компонента скорости как функция расстояния к мембране. Кроме того, упоминается, что циркуляция исследуемого раствора в катодной камере осуществляется с помощью двух перистальтических насосов, но режим работы этих насосов не описан, также как и скорость протока раствора в катодной камере; моделирования гидродинамики в катодной камере, по-видимому, проведено не было, тогда как у любой мембраны существует два диффузионных пограничных слоя, каждый из которых влияет на поляризационные характеристики.

3. На схеме рисунка 3.7 допущены досадные ошибки в знаках заряда поляризующих электродов катодной и анодной камер, а некоторое недоумение вызывает траектория потока образующихся протонов от анода, поскольку пористая перегородка из ацетатцеллюлозы, очевидно, не может служить препятствием для их транспорта от поверхности электрода в объем раствора в водном растворе электролита. Вероятно, pH анодной камеры регулировался иным образом, но автору следовало бы более подробно описать это в тексте работы.

4. В работе слабо обсужден вопрос о вкладе миграционной составляющей в перенос ионов в обоих прилегающих к мембране слоях раствора. А именно, при переходе от уравнения (1.9) для потока ионов через «трехслойную» систему к уравнению (1.20), пропадает градиент электрического потенциала (напряженность поля), но каким образом осуществляется этот переход следовало бы описать подробнее, поскольку вклад потока миграции может стать определяющим особенно при понижении концентрации переносчиков тока в растворе. Поскольку при переносе заряженных частиц через рассматриваемые слои градиент электрического поля должен играть большую роль, а уравнение Левича выведено в молекулярном приближении, то есть в предположении переноса тока в растворе индифферентным электролитом, необходимо было уделить более детальное внимание этому вопросу.

5. Работа содержит определенное количество опечаток, пунктуационных ошибок, англоязычные термины (н-р, layer-by-layer вместо слой-за-слоем), «хлорсеребряный электрод» вместо хлоридсеребряный и т.п.

Стоит отметить, что высказанные замечания не изменяют общую положительную оценку данной работы и носят дискуссионный или рекомендательный характер.

В заключение отмечу, что диссертация Шарафана Михаила Владимировича на тему "Управление концентрационной поляризацией ионообменных мембран путем направленной химической и физической модификации поверхности" является законченной научно-квалификационной работой, полностью соответствующей критериям пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. со всеми последующими изменениями, и пп. 1, 4, 7 паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник лаборатории электродных процессов в жидкостных системах отдела функциональных материалов для химических источников энергии

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия)



Золотухина Екатерина Викторовна

24.11.2023

Адрес: 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

www.icp.ac.ru

тел. (49652)21681

E-mail: zolek@icp.ac.ru

"Личную подпись Е.В. Золотухиной заверяю"

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Доктор химических наук



Б.Л. Психа