

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертационную работу**

**Акберовой Эльмары Маликовны**

**«СТРУКТУРНО-ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ  
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ  
ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН»,**

**представленную на соискание учёной степени кандидата химических  
наук**

**по специальности 02.00.05 – электрохимия**

### **Оценка актуальности темы исследования**

Актуальность представленной работы диктуется необходимостью совершенствования электромембранных методов, являющихся экологически эффективными и энергосберегающими способами очистки, концентрирования и разделения растворов. В настоящее время их совершенствование идет по нескольким направлениям: разработка новых модифицированных мембран, модернизация электромембранных модулей и применение специальных токовых режимов. В частности, исследования последних лет показали перспективность применения интенсивных токовых режимов, использование которых позволяет частично снять диффузионные ограничения транспорта ионов в пограничном слое раствора и добиться протекания токов, в несколько раз превышающих так называемый предельный ток. Применение интенсивных токовых режимов ужесточает требования к свойствам функционирующих в этих условиях ионообменных мембран, так как вследствие диссипации электрической энергии выделяется джоулево тепло (внутренний источник теплоты при электродиализе), а вблизи межфазных границ происходят значительные изменения pH раствора вследствие образования кислот и щелочей в результате гетеролитической реакции диссоциации молекул воды.

В связи с этим диссертационная работа Акберовой Эльмары Маликовны, направленная на установление структурно-обусловленных эффектов термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран, является актуальной и представляет значительный интерес для теории и практики электромембранных процессов.

В своей работе Эльмара Маликовна провела всестороннее исследование влияния температурного воздействия в различных водных средах на транспортные, селективные и физико-химические свойства промышленных и экспериментальных образцов гетерогенных ионообменных мембран. Часть полученных результатов относится к электрохимической кинетике мембранных процессов – изучению поведения мембранных систем в условиях протекания через них электрического тока. Что обусловлено рядом нерешенных вопросов, касающихся закономерностей переноса ионов в сверхпределных токах, зависимости характеристик вихревых структур от электрической и геометрической неоднородности поверхности, а также от скорости генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на межфазной границе. Для ответа на эти актуальные вопросы необходимы углубленные экспериментальные исследования, к числу которых и относится диссертационная работа Эльмары Маликовны.

Основные результаты получены благодаря успешной комбинации классических электрохимических методов исследования с методами микроскопического анализа и локально-распределительной динамической интерферометрии.

### **Общая характеристика диссертации**

Диссертация Э.М. Акберовой состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, списка использованных литературных источников из 228 наименований и приложения. Материал диссертации изложен на 208 страницах машинописного текста, включая 90 рисунков, 19 таблиц. В начале диссертации приведен список обозначений.

Во **введении** обоснована актуальность темы, чётко определены цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, основные положения выносимые на защиту, из чего следует, что работа имеет необходимое содержание для диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

**Глава 1** содержит обзор работ, посвященных влиянию термохимического воздействия на электрохимические свойства и структуру ионообменных смол и мембран на их основе. Автором проанализировано большое число литературных источников, в том числе опубликованных в

последние годы. Рассмотрены основные причины деградации ионообменных материалов, проанализированы традиционные критерии термостойкости. Дается достаточно полное представление о современном состоянии науки в рассматриваемой области. Сделан вывод о том, что вопрос о связи структуры подвергшихся термохимической обработке мембран и соответствующего изменения их свойств остаётся недостаточно исследованным. Литературный обзор написан чётко, материал изложен логично.

**В Главе 2** дана общая характеристика объектов и методов исследования. Описаны используемые ионообменные мембраны и лабораторные измерительные ячейки. Даны основные равновесные и кинетические характеристики мембран и растворов. Спектр использованных автором экспериментальных методов весьма широк, он включает в себя стандартные методы исследования физико-химических характеристик мембран, электрохимические методы (вольтамперометрия и импедансометрия), локальное измерение температуры в примембранных слоях раствора (с помощью термопары), растровую электронную и атомно-силовую микроскопию, измерение угла смачивания на поверхности мембраны (для оценки степени ее гидрофобности), а также локально-распределительный динамический анализ методом лазерной интерферометрии и ИК спектроскопию.

Такой богатый набор экспериментальных методов позволил диссертанту получить интересную и важную информацию о взаимосвязи изменений структуры мембраны и транспортных свойств, установить корреляцию электрохимического поведения мембран при сверхпределных токах с параметрами состояния ее поверхности.

**В Главе 3** представлены результаты сравнительного анализа влияния термического воздействия в нейтральной, щелочной и кислотной средах на физико-химические характеристики и структурную организацию гетерогенных ионообменных мембран. Показано, что в моделирующих процесс высокоинтенсивного электродиализа условиях значительным изменениям структуры подвергаются не только анионообменные, но и сульфокатионообменные мембраны, которые традиционно считаются термостабильными. Анализ влияния температурного воздействия на по-

тери обменной емкости сильноосновных анионообменных мембран в гидроксильной форме показал, что деструкция четвертичных аминогрупп идет по двум направлениям: дезаминирования и деградации. Соотношение между количеством сильноосновных групп, распадающихся по тому или иному пути, различно для промышленных и экспериментальных образцов анионообменных мембран. Однако для всех типов сильноосновных мембран характерен преобладающий вклад процесса дезаминирования в разрушение четвертичных аминогрупп.

Необходимо отметить, что в диссертационной работе Акберовой Э.М. впервые методом растровой электронной микроскопии проведены исследования морфологии мембран в рабочем, т.е. набухшем в воде состоянии. Установлено, что возрастание объема макропор и увеличение влагосодержания после термообработки мембраны в растворе кислоты связано с появлением дефектов структуры (каверн и трещин), которые образуются в результате частичной деструкции инертного связующего (полиэтилена) и армирующей ткани (капрона).

**В Главе 4** дана оценка влияния температурного воздействия на электропроводность, диффузионную проницаемость, селективность и механизм протекания тока через гетерогенные ионообменные мембраны в рамках объединенной трехпроводной и микрогетерогенной модели. На основе экспериментально полученных концентрационных зависимостей электропроводности мембраны в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости выполнены расчеты долей тока, протекающего через различные проводящие каналы мембраны, а также структурных параметров, характеризующих объемные доли проводящих фаз и их взаимную ориентацию по отношению к протекающему электрическому току. Установлено, что температурное воздействие приводит к перераспределению каналов протекания тока в мембране вследствие появления канала прохождения только по раствору. Полученная на основе анализа модельных параметров информация об изменении структуры транспортных каналов в мембранах после термохимического воздействия подтверждена данными независимых исследований ее диффузионной проницаемости, а также морфологии поверхности и среза набухших образцов методом растровой электронной микроскопии.

**Глава 5** посвящена изучению конвективной неустойчивости раствора вблизи поверхности ионообменных мембран разной природы после температурного воздействия. Явление электроконвективной неустойчивости связывают с взаимодействием между собой вихрей, образующихся в результате действия электрического поля на объемный электрический заряд, формирующийся в результате поляризации диффузионного слоя, включая двойной электрический слой, под действием того же внешнего электрического поля. Визуализация интерференционной картины в пограничном слое раствора дает богатую информацию о параметрах электроконвективных вихрей. Автор смогла определить размер видимой области гидродинамической неустойчивости и связать эту характеристику с параметрами вольтамперной кривой.

Особый интерес представляют данные Эльмары Маликовны о влиянии природы и свойств мембран после термохимического воздействия на параметры сверхпредельного переноса, в частности, на размер области конвективной неустойчивости. Диссертант проанализировала влияние следующих факторов: природа ионогенных групп в поверхностном слое мембраны, электрическая и геометрическая неоднородность поверхности. Получены очень интересные результаты, часть из которых подтвердила существующие теоретические и экспериментальные представления. Из измерения парциальных вольтамперограмм известно, что появление в приповерхностном слое мембраны ионогенных групп, каталитически активных в отношении диссоциации молекул воды, приводит к подавлению электроконвекции. Эльмара Маликовна впервые доказала действенность этого эффекта путем сравнения размера области неустойчивости для мембран с каталитически активными и неактивными ионогенными группами, в частности, для образцов сильноосновных анионообменных мембран после температурного воздействия, в результате которого происходит трансформация неактивных четвертичных аминогрупп в активные третичные. Впервые таким же образом доказано, что большая доля проводящей поверхности мембран обеспечивает более интенсивную электроконвекцию у поверхности. На примере влияния термообработки сульфокатионообменной мембраны и сильноосновных мембран на размеры области электроконвективной неустойчивости автором впервые показано,

что природа фиксированных групп по сравнению с неоднородностью поверхности мембран является главным фактором, определяющим условия возникновения и характерные размеры электроконвективной неустойчивости, возникающей на границе мембрана-раствор при интенсивных токовых режимах. Впервые показано, что термохимическая обработка мембран способствует менее выраженному повышению температуры в пограничном растворе, обусловленному джоулевым разогревом. Однако, в рамках диссертационной работы полностью разобраться в механизме возникновения и развития более интенсивной конвективной неустойчивости возле мембран с большей долей проводящей поверхности и более развитым микрорельефом не получилось.

Такое обилие экспериментальных результатов по электрохимическому поведению мембран при высокоинтенсивных токовых режимах является важным фактическим материалом для прогнозирования возможных изменений транспортных свойств мембран под влиянием термохимического воздействия и моделирования процессов переноса массы и заряда в электродиализных системах при повышенных температурах. Безусловно, этот материал является востребованным, и он окажет стимулирующее воздействие на развитие современных теоретических представлений о природе переноса ионов и воды в мембранных системах.

### **Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, их новизна и область приложений**

*Обоснованность результатов*, полученных соискателем, основывается на корректности экспериментальных методик, использованных в работе, согласованности данных эксперимента и строгих научных выводах.

*Достоверность экспериментальных данных* обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований, применением корректных приемов статистической обработки. Теоретические положения основываются на известных достижениях фундаментальных и прикладных научных дисциплин: химии, физике и математике. Полученные результаты согласуются с данными других авторов и с современными математическими моделями явлений переноса в мембран-

ных системах. Научные положения диссертации имеют экспериментальное подтверждение, что делает достоверными все выводы и заключения диссертанта.

Представленное диссертационное исследование, несомненно, обладает *научной новизной* заключающейся в систематизации наиболее значимых изменений структуры в результате температурного воздействия на гетерогенные ионообменные мембраны и выявлении соответствующих структурно-обусловленных эффектов. В частности, экспериментально доказано, что значительное увеличение электропроводности и диффузионной проницаемости на фоне потери обменной емкости и роста влагосодержания происходит вследствие необратимых изменений микроструктуры мембран, связанных с частичной деструкцией ионопроводящего полимера, инертного связующего (полиэтилена) и армирующей ткани (капрона). Методом лазерной интерферометрии получены прямые доказательства более интенсивного электроконвективного перемешивания раствора на границе с мембранами разных типов после термохимической обработки вследствие уменьшения электрической и увеличения геометрической неоднородности их поверхности.

Несомненным достоинством диссертационной работы, свидетельствующим о ее новизне и высоком научном уровне, является то, что она была поддержана грантом РФФИ и Федеральной Целевой Программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы».

*Практическая значимость* диссертационной работы состоит в том, что полученные знания могут быть использованы для создания новых ионообменных мембран с заданными свойствами, совершенствования процесса электродиализа при высокоинтенсивных токовых режимах. Особо хочется отметить, что результаты работы использованы при разработке электромембранных технологий получения деионизованной воды в Инновационном предприятии «Мембранная технология» (г. Краснодар).

Основные положения, выводы и результаты исследования представлены в 15 печатных работах, в том числе 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, утвержденных ВАК, 1 патент. Участие диссертанта в международных, всероссийских научно-практических конферен-

циях свидетельствует о серьезной апробации хода и результатов исследования.

Автореферат и опубликованные автором работы в полной мере отражают содержание диссертационного исследования.

Работа Э.М. Акберовой содержит большой экспериментальный материал, выполнена на высоком научном уровне и содержит ценные результаты, как в теоретическом, так и в прикладном плане.

### **Замечания по диссертационной работе**

- 1) В работе установлено, что термохимическая обработка мембран уменьшает степень гидрофобности поверхности и выделение тепла в пограничном слое, обусловленное джоулевым разогревом. Однако, причины менее сильного разогрева жидкости в таких системах и сравнительный вклад этих эффектов в возникновение и развитие электроконвекции в работе остались открытыми.
- 2) Возможности объединенной модели проводимости ионообменных мембран могли бы быть использованы более полно, если бы диссертант рассчитала истинные числа переноса противоионов в мембранах согласно работе [Демина О.А. Кононенко Н.А. Фалина И.В. Новый подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4, № 2. – С. 83-94] и провела сравнение с полученными экспериментально потенциометрическими (кажущимися) числами переноса противоионов. Используемый модельный подход также позволяет провести приблизительную оценку чисел переноса воды в мембранах после термохимической обработки, что позволило бы диссертанту сделать вывод о влиянии температурного воздействия на электроосмотическую проницаемость гетерогенных ионообменных мембран.
- 3) В работе отсутствует важная информация о проведении регенерации гетерогенных ионообменных мембран после длительного электролиза природных вод и возможности полного или частичного восстановления их эксплуатационных свойств путем удаления осадков.
- 4) Некоторые отдельные выводы по подпунктам глав диссертации носят излишне общий неконкретный характер (стр. 99, 108, 136, 152).



## **Заключение**

Указанные замечания, некоторые из которых могут рассматриваться как пожелания в дальнейшей работе, не умаляют достоинств диссертационной работы Э.М. Акберовой, выполненной ею на высоком научном уровне. Считаю, что диссертационная работа Э.М. Акберовой является оригинальным и законченным научно-квалификационным исследованием, представляющим собой значительный вклад в развитие знаний в области электрохимической кинетики мембранных систем. Проведенные в диссертации исследования и полученные результаты имеют существенное значение как для фундаментальных, так и прикладных аспектов электромембранных процессов разделения, имеющих широкие практические приложения.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров и расчетов. Она написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

### **Соответствие содержания диссертации указанной специальности.**

Диссертация Э.М. Акберовой «Структурно-обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран», соответствует заявленной специальности 02.00.05 – электрохимия.

### **Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации**

Автореферат Э.М. Акберовой в целом соответствует тексту диссертационной работы на тему «Структурно-обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран».

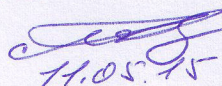
**Заключение о соответствии работы требованиям ВАК.** Изучив содержание диссертации, автореферата и перечень публикаций соискателя следует заключить, что научное исследование Эльмары Маликовны Акберовой является завершённым, самостоятельным и актуальным, обеспечивает решение поставленной проблемы, открывает перспективы дальнейшей работы, имеет важное практическое значение, а также свиде-

тельствует о профессиональной эрудиции соискателя.

Оппонируемая диссертационная работа отвечает критериям «Положения о присуждении ученых степеней» (в редакции Постановления Правительства РФ №842 от 24.09.2013), а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Официальный оппонент

Доктор технических наук, профессор кафедры  
«Химические технологии» Энгельсского техно-  
логического института (филиал) ФГБОУ  
ВПО «Саратовский государственный техниче-  
ский университет имени Гагарина Ю.А.»



11.05.15

Кардаш М.М.

Почтовый адрес организации:  
410054, г.Саратов,  
ул.Политехническая, 77.  
E-mail: rectorat@sstu.ru  
Тел/факс: (8452)-99-86-03  
(8452)-99-88-10

Почтовый адрес Кардаш  
М.М.:  
413100, Саратовская об-  
ласть, г.Энгельс, ул.Пл.  
Свободы, д.12, кв. 5  
E-mail: kadash@techn.sstu.ru  
Тел.: 8-9173084845

Подпись д.т.н., профессора Марины Михайловны Кардаш заверяю.  
Ученый секретарь Ученого совета  
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный  
технический университет имени Гагарина Ю.А.»  
д.т.н., профессор



П.Ю. Бочкарев