

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе
Акционерного общества «Ордена Трудового
Красного Знамени научно-исследовательский
физико-химический институт имени Л. Я. Карпова»



к.т.н. Абрамов П.И.

«12» 05 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Акберовой Эльмары Маликовны «Структурно-обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки).

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Акберовой Эльмары Маликовны представляет собой исследование в области мембранной электрохимии, связанное с решением одной из фундаментальных задач по изучению процессов деструкции ионообменных мембран при повышенных температурах.

В настоящее время одним из основных направлений развития электромембранных методов очистки и разделения растворов является интенсификация массопереноса в каналах электродиализаторов. При этом интенсификация электродиализа ориентируется на работу при сверхпределных токовых режимах (высокоинтенсивный электродиализ) или при повышенных температурах (высокотемпературный электродиализ). Это диктует новые требования к применяемым в электродиализных аппаратах ионообменным мембранам, так как их структура, химический состав и электротранспортные свойства могут существенно меняться под влиянием термохимического воздействия при таких режимах. Установление влияния длительного воздействия повышенных температур и агрессивных сред на ионообменные мембраны в условиях, моделирующих процессы высокоинтенсивного и высокотемпературного электродиализа, дает возможность для совершенствования процесса электродиализа и разработки новых принципов модификации мембран.

В связи с этим тема диссертационной работы Акберовой Э.М., направленная на выявление структурно-обусловленных эффектов термохимического воздействия на гетерогенные

ионообменные мембраны, является актуальной для развития фундаментальных представлений в области мембранной электрохимии.

Актуальность темы исследования подтверждена поддержкой, оказанной работе Российским фондом фундаментальных исследований и Федеральной Целевой Программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы».

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа Акберовой Э.М., выполненная в Воронежском государственном университете, по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 208 страницах машинописного текста и содержат 90 рисунков, 19 таблиц, состоит из введения, пяти глав, выводов, приложений и списка литературы, содержащего 228 наименований (включая работы соискателя).

Во **введении** автор аргументировано формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практическому значению работы, четко определяя цель исследования. **В первой главе** дан обзор и всесторонний анализ научной литературы по изучению процессов переноса в электрохимических системах при повышенных температурах. Дается авторская оценка и обобщение известных представлений по влиянию температуры и агрессивных сред на физико-химические, транспортные и селективные свойства ионообменных материалов. Рассмотрены основные причины деградации ионообменных материалов, проанализированы традиционные критерии термостойкости. Проведенный анализ литературы выявил крайне ограниченное число работ, в которых бы делалась попытка связать между собой структурные свойства ионообменных материалов и соответствующее изменение их эксплуатационных свойств, что могло бы дать существенно более полную картину явлений, протекающих в мембранной системе при повышенных температурах. Обзор литературы явился основанием для постановки цели и задач работы.

Во второй главе приведены краткие характеристики исследованных ионообменных мембран. Описаны применявшиеся в работе экспериментальные исследования: методами лазерной интерферометрии, вольтамперометрии, микроскопии, методики измерения температуры и контактных углов смачивания поверхности мембран, определения электропроводности контактно-разностным методом, потенциометрического метода измерения чисел переноса, стандартных методов испытания ионообменных мембран. Представлен разработанный в соавторстве подход к оценке поверхностной и объемной неоднородности гетерогенных ионообменных мембран по электронно-микроскопическим снимкам, приведен метод расчета транспортно-структурных параметров, которые используются для характеристики ионообменных мембран. Анализ использованных автором методов исследования, а также

аппаратурное обеспечение не оставляет сомнений в надежности полученного экспериментального материала.

В третьей и четвертой главах приводятся результаты экспериментов и их обсуждение.

В третьей главе представлены результаты сравнительного анализа влияния структурных изменений в результате термохимического воздействия в различных водных средах на физико-химические свойства (полная обменная емкость, влагосодержание, плотность) промышленных и экспериментальных образцов гетерогенных ионообменных мембран.

Установлено, что изменения физико-химических характеристик гетерогенных ионообменных мембран в результате длительного воздействия повышенных температур вызваны реорганизацией их микроструктуры вследствие частичной деструкции ионопроводящего полимера, инертного связующего (полиэтилена) и армирующей ткани (капрона). Методом РЭМ с использованием оригинальных авторских программ установлены наиболее значимые структурные эффекты – увеличение макропористости и доли ионообменных участков на поверхности гетерогенных мембран, визуализированы различия в изменении микроструктуры поверхности и объема набухших образцов мембран после термохимического воздействия. Соискателем впервые методом РЭМ получены экспериментальные данные о структурных изменениях мембран в условиях реальной эксплуатации (набухшее в воде состояние). Методом АСМ установлено развитие микрорельефа и увеличение фактора шероховатости поверхности мембран после термохимической модификации.

Наиболее важными являются результаты по влиянию природы и строения полимерной матрицы, типа функциональных групп ионообменника на соотношение процессов деминерализации и деградации при деструкции сильноосновных анионообменных мембран. Сравнительный анализ комплекса физико-химических и структурных свойств анионообменной мембраны позволил автору доказать, что изменение полной обменной емкости и относительный вклад реакции деградации в потери емкости по сильноосновным группам падают с уменьшением степени сшивки полимерной матрицы ионообменника и увеличением влагоемкости мембран. Акберовой Э.М. выявлено, что поверхностное модифицирование мембраны МА-41 с усилением связи фиксированных групп с матрицей ионообменника позволяет значительно понизить как потери емкости по сильноосновным группам, так и долю образования слабоосновных аминогрупп в условиях длительного температурного воздействия.

В четвертой главе проведена оценка влияния термообработки и условий реального электролиза на структуру, транспортные характеристики (электропроводность, диффузионная проницаемость, селективность) и механизм прохождения тока в гетерогенных ионообменных мембранах в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости.

Автором установлены соотношения между гидратными характеристиками (удельная влагоемкость) и электротранспортными свойствами (электропроводность) ионообменных мембран после термохимического воздействия. Выявленные изменения микроструктуры входящих в состав мембраны ионообменника и инертных полимеров объясняют причины увеличения влагосодержания и электропроводности мембран на фоне частичной потери ими обменной емкости.

Выполненные в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости теоретические 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, показали, что независимо от температуры и природы среды воздействия рост объемной доли раствора в мембране сопровождается возрастанием доли параллельного соединения проводящих фаз и значительным ростом доли тока, переносимого только по раствору. Достоверность полученной на основе анализа модельных параметров информации о реорганизации путей прохождения тока в мембране доказана Акберовой Э.М. данными независимых микроскопических исследований морфологии поверхности и среза мембран, а также результатами изучения их диффузионной проницаемости.

Данные по изучению электротранспортных характеристик мембран при длительной эксплуатации в процессе обессоливания природных вод выявили увеличение удельной электропроводности и диффузионной проницаемости, снижение значений потенциометрических чисел переноса и изменение модельных параметров проводимости, сопоставимые в некоторых случаях с термообработкой мембран в воде при 100 °С.

В пятой главе представлены результаты исследований влияния изменения структуры (морфологии и шероховатости) и химического состава поверхности ионообменных мембран после температурного воздействия на их электрохимическое поведение при высокоинтенсивных токовых режимах.

Установлено влияние изменения свойств поверхности гетерогенных ионообменных мембран после температурного воздействия на характеристики вольтамперных кривых и условия возникновения электроконвективной неустойчивости на границе мембрана – раствор при интенсивных токовых режимах. Методом лазерной интерферометрии соискателем получены прямые доказательства значимого влияния электрической и геометрической неоднородности поверхности на размеры области конвективной неустойчивости. С увеличением температуры воздействия рост доли проводящей фазы и развитие микрорельефа поверхности мембраны МК-40 с низкой каталитической активностью в реакции диссоциации молекул воды фиксированных сульфогрупп приводит к увеличению размеров области электрокон-

вективной нестабильности и уменьшению токов/потенциалов ее возникновения. Установлено уменьшение толщины области электроконвективной нестабильности и увеличение токов/потенциалов ее возникновения с ростом вклада процесса деградации в деструкцию фиксированных групп сильноосновных анионообменных мембран.

Новизна полученных результатов. Ведущая организация считает необходимым подчеркнуть, что все основные результаты и рекомендации настоящей диссертации отмечены несомненной новизной.

В целом, научная ценность полученных соискателем результатов состоит в существенном развитии фундаментальных научных знаний в области электрохимии мембран. К наиболее важным результатам работы, характеризующим ее научную новизну, следует отнести следующие:

1. Вклад в развитие представлений о термической и химической деструкции ионообменных мембран: установлены основные структурно-обусловленные эффекты длительного воздействия повышенных температур на гетерогенные ионообменные мембраны в различных водных средах.

2. Термохимическая модификация приводит к изменению механизма протекания тока в гетерогенных ионообменных мембранах вследствие реорганизации структуры транспортных каналов. Независимо от природы и температуры среды воздействия с увеличением объемной доли раствора в мембране возрастает доля параллельного соединения проводящих фаз из-за появления в структуре мембраны канала проводимости только по раствору.

3. Уменьшение электрической и увеличение геометрической неоднородности поверхности гетерогенных ионообменных мембран после термохимического воздействия является причиной более интенсивного электроконвективного перемешивания раствора на границе с мембранами. Снижение вклада деградации в термодеструкцию фиксированных групп сильноосновных анионообменных мембран способствуют возникновению и развитию электроконвективной нестабильности при интенсивных токовых режимах.

Новизна выполненного исследования очевидна не только из самой диссертационной работы, но и из ее апробации на международных и всероссийских научных конференциях в области мембранной электрохимии, на многих из которых диссертант выступала лично и получила высокую оценку. Результаты исследования опубликованы в авторитетных научных изданиях.

Практическая значимость работы. Важно отметить, что результаты диссертационной работы Акберовой Э.М. являются востребованными на практике, что подтверждается использованием их на Инновационном предприятии «Мембранная технология» (Краснодар, Россия) для совершенствования технологий получения деионизированной воды.

Результаты исследований Акберовой Э.М. могут быть полезны для научных и учебных заведений, а также использованы в организациях и предприятиях, связанных с изучением мембранных материалов и электромембранных процессов: в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Кубанском государственном университете, Саратовском государственном техническом университете им Ю.А.Гагарина, Тамбовском государственном техническом университете, Вятском государственном университете и др.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации Э.М. Акберовой результатов, выводов и рекомендаций определяется системностью исследований, всесторонним анализом и воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современных методов исследования (лазерная интерферометрия, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия), стандартизированных методик определения физико-химических свойств мембран, применением корректных приемов статистической обработки. Научные положения диссертации имеют экспериментальное подтверждение, что делает достоверными все выводы и заключения диссертанта.

Соответствие содержания диссертации указанной специальности.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.05. – электрохимия по пунктам: 1. Термодинамические и транспортные свойства ионных систем, электрон- или ионпроводящих полимеров, интеркаляционных соединений; гомогенные химические реакции с переносом заряда. 2. Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Динамика процессов на межфазных границах (макрокинетика электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ. 4. Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран.

По содержанию рецензируемой диссертационной работы имеются некоторые **замечания:**

1. В работе влияние изменения после термохимического воздействия свойств поверхности мембран (электрическая и геометрическая неоднородность, природа фиксированных групп) на условия возникновения и развитие электроконвекции доказано достаточно аргументировано. Однако, не показана значимость выявленных факторов по степени их воздействия на интенсивность электроконвекции, не выделены их индивидуальный вклад и характер взаимовлияния (возможно, синергетический).

2. Анализ влияния процесса диссоциации воды на межфазной границе на характеристики сверхпредельного переноса проведен достаточно поверхностно. В работе определены величины рН растворов в смежной с исследуемой мембраной секции концентрирования. Возникает вопрос о корректности использования полученных величин в связи с влиянием буферных секций на состав раствора в секциях концентрирования. Более точную информацию позволило бы получить определение парциальных токов через мембрану (ионов соли и продуктов диссоциации воды) и использование обобщенного уравнения Харкаца.

3. Вызывает сомнение точность представленных в таблицах 4.3 (с.140) и 4.6 (с.152) расчетных значений модельных параметров, отражающих пути переноса тока (a , b , c , d , e). Если, как утверждает автор диссертации, ошибка определения удельной электропроводности составляла 5-7% (с. 124), то аппроксимация зависимостей удельной электропроводности от концентрации хлорида натрия уравнением (4.3, с 138), содержащим к тому же 3 независимых искомых параметра, никак не может давать 3 значащих цифры в значениях $a-e$.

4. Из текста диссертации неясно, как устанавливался порог для определения пористости мембраны МК-40 при анализе АСМ-изображений (рис.4.18, с.154). Критерий задания порога будет сильно влиять на конечный результат, т.к., в отличие от анализа РЭМ-изображений, где поры на поверхности мембраны сильно отличаются по контрасту от остальной части изображения, в АСМ-изображениях такого контраста нет, и в качестве пор, по-видимому, принимаются участки с минимальной высотой, но без резких границ.

5. Одной из причин увеличения пористости мембран после термохимического воздействия диссертант называет гидролитическое окисление полиэтилена низкого давления, который входит в состав мембран (с. 120). Однако, в цитируемой работе [67, Henry J.L. et al] появление продуктов окисления при выдерживании образцов в воде при температуре 92°C зарегистрировано только при выдержке в течение более чем 200 часов (а не 50 часов, как в рассматриваемой диссертации). К тому же, исследуемые образцы в [67] находились на поверхности воды и контактировали как с водой, так и с кислородом воздуха. Поэтому говорить о гидролизе полиэтилена, как причине увеличения размеров и доли макропор в мембране в условиях, при которых мембраны испытывались в настоящей диссертации, по крайней мере некорректно.

Указанные замечания, по большей части, имеют рекомендательный характер и не снижают положительную оценку диссертации.

Диссертация аккуратно оформлена, изложена строгим научным языком, удачно структурирована и хорошо оформлена.

Автореферат и опубликованные автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации.

Заключение о соответствии диссертации требованиям положения о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертационная работа Акберовой Эльмары Маликовны «Структурно-обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям пункта 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции Постановления Правительства РФ №842 от 24.09.2013) как научно-квалификационная работа, направленная на решение задачи, имеющей существенное значение для развития теоретических и прикладных аспектов электрохимического поведения ионообменных мембран после термохимического воздействия, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки).

Отзыв о диссертации обсужден и одобрен на заседании семинара лаборатории теории физико-химических процессов АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова» (протокол № 3 от 28.04.2015 г.).

Отзыв составили:

заведующий лабораторией теории физико-химических процессов
АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
физико-химический институт имени Л. Я. Карпова»

доктор физико-математических наук
E-mail: tovbin@nifhi.ru

Товбин Юрий Контстантинович.

ученый секретарь
АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
физико-химический институт имени Л. Я. Карпова»

кандидат физико-математических наук
E-mail: lakeev@nifhi.ru

Лакеев Сергей Георгиевич.

105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6



ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
Начальник группы документооборота
АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»
"12" 05 2015 г.