

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУН Институт физической химии и
электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
проф., д.х.н. Буряк А. К.



«26» *сентября* 2017 г.

ОТЗЫВ ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)»
на диссертационную работу **Хариной Анастасии Юрьевны**
«Электрохимические характеристики ионообменных мембран при
электродиализе раствора ароматическая аминокислота – минеральная соль»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Хариной Анастасии Юрьевны представляет собой комплексное научное исследование в области мембранной электрохимии, направленное на получение новых знаний о закономерностях электродиализа растворов, содержащих аминокислоты и минеральные соли. Электродиализ является перспективным методом деминерализации растворов аминокислот в биотехнологии, однако электрохимические и структурные характеристики ионообменных мембран изменяются в зависимости от природы бокового радикала аминокислоты и природы минеральных ионов, влияют на основные параметры работы электромембранной системы и обуславливают эффективность технологических процессов. В растворах, содержащих ароматические аминокислоты, возможно отравление анионообменных мембран – явление, требующее всестороннего исследования. Установление взаимосвязи электрохимических, транспортных, структурных характеристик ионообменных мембран и состава растворов, содержащих минеральные соли и ароматические аминокислоты, является актуальной задачей как мембранной электрохимии, так и биотехнологии. Актуальность темы исследования подтверждена поддержкой, оказанной работе Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0111

Конкретная цель работы состояла в установлении закономерностей изменений электрохимических и структурных характеристик ионообменных мембран при электродиализе растворов минеральных солей и ароматических аминокислот с разными боковыми радикалами.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Хариной А.Ю. выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», по содержанию и структуре полностью соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация включает введение, пять глав, выводы и список цитируемой литературы. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста и включает 56 рисунков, 16 таблиц, список литературы из 166 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы проведенного исследования, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы и посвящена изложению основных сведений об использовании электродиализа в процессах деминерализации растворов аминокислот. Рассмотрены характеристики ионообменных мембран в растворах аминокислот, при этом особое внимание уделено анализу явлений электромассопереноса этих органических амфолитов при электродиализе. Следует особо отметить глубокую проработку публикаций из высокорейтинговых международных журналов, большая часть которых издана в последние годы и отражает современное состояние соответствующей области науки.

На основе анализа данных литературы показана актуальность и сформулирована цель диссертационной работы.

Во второй главе охарактеризованы объекты и методы исследования. В качестве основных объектов исследования были выбраны ароматические аминокислоты и ионообменные гомогенные и гетерогенные мембраны различных производителей. Для выполнения поставленных в работе задач автором диссертации использованы электрохимические методы исследования, в частности, вольтамперометрия, потенциометрия, кондуктометрия. Для изучения свойств поверхности мембран использованы методы атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии и метод измерения контактного угла смачивания, а для структурно-группового анализа анионообменных материалов – метод ИК-спектроскопии. Автором грамотно изложены используемые методики определения основных физико-химических характеристик мембран, анализа растворов с необходимыми ссылками. Тщательность отбора и выполнения экспериментальных методик, взаимное согласование результатов, полученных различными методами, а также сравнение полученных данных с данными других авторов, приводимое в последующих главах, убеждают в **достоверности результатов**, полученных в работе.

Третья глава диссертации связана с исследованиями электрохимических характеристик ионообменных мембран в растворах минеральных солей и ароматических аминокислот с разными боковыми радикалами при электродиализе. Автором изучены изменения вольт-амперных характеристик мембран при электродиализе смешанных растворов, установлено взаимное влияние компонентов при массопереносе, оценены изменения значения рН в камерах электродиализатора, обусловленные природой и концентрацией аминокислоты и минеральной соли, а также величиной плотности тока.

В четвертой главе проведен сравнительный анализ возможностей методов электродиализа и электродеионизации для обессоливания раствора ароматической аминокислоты, установлены изменения вольт-амперных характеристик ионообменных мембран и потоков аминокислоты и минеральной соли при длительном электродиализе смешанных растворов, связанные с развитием отравления мембран. Показана эффективность химической регенерации мембран, а также электрохимической регенерации в интенсивном токовом режиме.

Пятая глава посвящена оценке изменений свойств поверхности анионообменных мембран при контакте с ароматическими аминокислотами при использовании методов СЭМ и АСМ. Методом ИК-спектроскопии проведен структурно-групповой анализ мембран, контактировавших с ароматическими аминокислотами, обнаружены максимумы поглощения, подтверждающие их сорбцию, а также образование продуктов окисления аминокислот в фазе анионообменной мембраны. Наличие продуктов окисления в регенерационном растворе подтверждается методом УФ-спектроскопии.

Диссертация завершается **выводами**, соответствующими полученным в работе результатам.

Работа представляет собой логично изложенное и завершенное научное исследование электрохимических и структурных характеристик ионообменных мембран при электродиализе водных растворов минеральных солей и ароматических α -аминокислот.

По объему и структуре диссертационная работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Научная новизна полученных результатов диссертационного исследования

Основные новые научные результаты, полученные в работе Хариной А.Ю.:

Установлено, что тип бокового радикала аминокислоты влияет на длину и наклон участка плато вольт-амперных характеристик ионообменных мембран при электродиализе смешанных растворов с минеральной солью. Показана корреляция изменений вольт-амперных характеристик мембран с известным рядом гидрофобности аминокислот и степенью гидрофильности поверхности мембраны в соответствующей аминокислотной форме. Зафиксировано специфическое влияние ионов триптофана на параметры вольт-амперной характеристики анионообменной мембраны.

Выявлены особенности транспорта ароматических аминокислот и неорганических электролитов при электродиализе их смешанных растворов. Оценено взаимное влияние компонентов при совместном массопереносе. Конкурентный транспорт аминокислоты в интенсивном токовом режиме приводит к снижению потока ионов минеральной соли. Установлена роль природы иона неорганического электролита в изменении величин потоков аминокислот через ионообменные мембраны.

Показано, что снижение электропроводности анионообменных мембран, изменения их структуры и состояния поверхности после длительной работы в растворах ароматических аминокислот обусловлены органическим отравлением мембран из-за специфических взаимодействий функциональных групп и матрицы с компонентами раствора. Обнаружены структурные изменения анионообменных мембран в растворах ароматических аминокислот, связанные с процессами окисления тирозина и триптофана в фазе анионообменника с функциональными группами четвертичного аммониевого основания. Предложены способы регенерации анионообменных мембран, работавших в растворах ароматических аминокислот.

Проведен сравнительный анализ параметров деминерализации раствора ароматической аминокислоты в широком диапазоне изменения плотности тока методами электродиализа и электродеионизации. Показаны определенные преимущества метода электродеионизации.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Положения, выносимые на защиту, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны на большом экспериментальном материале. Достоверность и обоснованность полученных в диссертации результатов определяется комплексом использованных современных методов исследования, математической обработкой полученных результатов, согласованием их с данными литературы, а также практической апробацией работы.

Практическая значимость работы

Практическая значимость исследования определяется тем, что электродиализ является современным и эффективным методом очистки, разделения и концентрирования растворов аминокислот, а результаты работы закладывают научную основу для совершенствования процессов функционирования мембран и электромембранных систем, используемых в технологиях синтеза этих важных физиологически активных веществ. В работе предложены способы устранения отравления анионообменных мембран. Борьба с отравлением - чрезвычайно важная задача для успешной работы электродиализа в многокомпонентных производственных жидких средах, содержащих органические вещества. Важным практическим результатом представляется сравнительный анализ эффективности методов электродиализа и электродеионизации при обессоливании

ароматических аминокислот. Полученные данные необходимы для разработки технологий извлечения аминокислот из растворов микробиологического синтеза и сточных вод ряда производств.

Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Полученные А.Ю. Хариной результаты могут быть рекомендованы для использования в научных и высших учебных заведениях: Воронежском государственном университете, Кубанском государственном университете, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Воронежском государственном университете инженерных технологий, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, а также в иных организациях, связанных с исследованиями и разработками в области ионообменных и электромембранных технологий.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы:

1. Автор ставит конкретной целью диссертационной работы установление закономерностей изменения электрохимических и структурных характеристик ионообменных мембран при электродиализе водных растворов минеральных солей и ароматических аминокислот с разными боковыми радикалами. Однако данная формулировка представляется не совсем удачной, так как центральное место в работе занимает установление роли бокового радикала ароматических аминокислот в изменении характеристик мембран при электродиализе смешанных растворов.

2. Не совсем удачной является схема электродиализной ячейки (рис. 2.9 и 2.10). Ведь при размещении анионообменной мембраны между электродным отделением и камерой обессоливания, в электродные отделения попадают хлорид-, фторид- или бромид- анионы, которые окисляются на аноде. Образующийся галоген может окислять аминокислоту, которая также попадает в электродные камеры.

3. По нашему мнению, следовало бы уделить большее внимание влиянию концентрации электролита на электродиализ: ведь выход по току неорганических ионов на порядок выше, чем аминокислот (анализ данных рис. 3.5 и 3.6).

4. Автором изучено изменение транспортных характеристик ионообменных мембран в длительных экспериментах по электродиализному обессоливанию раствора ароматической аминокислоты и установлено, что после проведения химической промывки электродиализатора для регенерации мембран величины потоков аминокислоты через анионообменную мембрану увеличиваются. В работе сделано предположение об увеличении межгелевых промежутков в структуре мембраны при работе с крупными ионами ароматической аминокислоты, однако, никакого доказательства этого не приводится. Было бы целесообразным исследование исходной, «отравленной» и отрегенированной анионообменных мембран порометрическим методом, например, методом эталонной контактной порометрии; при этом нужно учитывать, что межгелевые промежутки соответствуют макропорам.

5. Методом ИК-спектроскопии обнаружены структурные изменения в фазе анионообменной мембраны, связанные с образованием продуктов окисления ароматических аминокислот, подтвержденные дополнительно только недостаточно селективным для этой цели методом УФ-спектроскопии. Выводы о продуктах десорбции можно сделать более аргументированными, используя для определения вымываемых из мембраны веществ метод хромато-масс-спектроскопии.

6. В диссертации получены зависимости активного сопротивления от частоты переменного тока, измеренные импедансным методом (рис.5-1, 5-2,5-3), однако работа, вероятно, существенно выиграла, если бы также были проанализированы зависимости

реактивного сопротивления от частоты. В этом случае, могли быть получены дополнительные закономерности.

7. В работе имеются некоторые неточности и опечатки. В частности, на стр.95 в заголовке пункта 3.3 должно быть написано «характеристики мембран» вместо «характеристики мембран»; на с.100 должно быть написано «...снижение напряжения» вместо «...сокращение напряжения»; в подписи к рис. 3.16 написано: "ЭД смешного раствора" (подпись к рис. 3.16).

Сделанные замечания не отражаются на общей высокой оценке проведенного автором исследования.

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям положения о порядке присуждения ученых степеней

Оценка качества оформления работы. Работа хорошо оформлена, содержит информативный иллюстрационный материал, написана грамотно, правильно структурирована.

Публикации. Результаты диссертационной работы достаточно полно представлены в журналах, рекомендованных ВАК (5 статей): «Электрохимия», «Конденсированные среды и межфазные границы», «Сорбционные и хроматографические процессы», в зарубежном журнале «Desalination & Water Treatment», входящем в базу Scopus (1 статья). Материалы и тезисы опубликованы в сборниках трудов Международных и Всероссийских конференций. Всего 16 публикаций.

Диссертационная работа Хариной Анастасии Юрьевны представляет завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, в которой решена фундаментальная научная проблема, имеющая существенное значение для развития электрохимии мембранных процессов.

Представленные результаты исследований достоверны, выводы обоснованы. Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Автореферат и диссертация соответствуют паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия в пунктах: 1 – Термодинамические и транспортные свойства ионных систем, электрон- и ионпроводящих полимеров, интеркаляционных соединений; гомогенные химические реакции с переносом заряда. 8 – Теория, исследование и моделирование химических источников тока и топливных элементов, суперконденсаторов, электрохромных систем, электрохимических сенсоров, электролизеров, электродиализаторов и других устройств и реакторов. 10 – Микро- и наноэлектрохимия, электрохимическая нанотехнология. Электросинтез функционального назначения.

Диссертационная работа Хариной Анастасии Юрьевны «Электрохимические характеристики ионообменных мембран при электродиализе раствора ароматической аминокислота – минеральная соль» отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, текст автореферата отражает основные идеи и выводы диссертации. В работе содержится решение задач, имеющих теоретическое и практическое значение для мембранной электрохимии. По актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Хариной А.Ю. соответствует требованиям п.9,10 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями Постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв о диссертации А.Ю. Хариной обсужден и одобрен на заседании Секции «Электрохимия» Ученого совета Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН 25 апреля 2017 г., протокол № 11.

Председатель Секции
доктор химических наук



В.Н. Андреев

Ученый Секретарь Секции
к.х.н.



Г.М. Корначева

Отзыв подготовил:
доктор химических наук,
гл. н.с. лаборатории процессов
в химических источниках тока
Института физической химии и
электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН



Ю.М. Вольфкович

119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корпус. 4
Тел. +7(495) 955-40-19
E-mail: yuvolf40@mail.ru

Подписи В.Н. Андреева и Ю.М. Вольфковича заверяю
Ученый Секретарь ИФХЭ РАН
к.х.н.



И.Г. Варшавская