

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Ковалева Никиты Владимировича на тему «**Получение и электрохимические свойства гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации воды**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы. Среди ионообменных мембран важным направлением являются биполярные ионообменные мембраны, основной особенностью которых отмечается генерация ионов водорода и гидроксила в результате реакция диссоциации молекул воды в биполярной области мембраны под действием на неё электрического тока в водных растворах. Такие мембраны активно применяются в электродиализных установках для получения неорганических и органических кислот и оснований, при коррекции рН технологических растворов, для получения деионизованной воды, удаления кислых и основных газов из воздуха.

В настоящее время ведутся исследования по получению новых биполярных мембран, а также модифицированию их различными катализаторами реакции диссоциации молекул воды с целью улучшения электрохимических характеристик. Однако, введение катализаторов усложняет структуру биполярной области мембраны, что необходимо учитывать при описании электрохимических процессов, происходящих в таких мембранах.

Промышленные гетерогенные биполярные мембраны российского производства обладают невысокими электрохимическими характеристиками, а именно высоким рабочим перенапряжением на мембране и низкими выходами по току ионов водорода и гидроксила.

Целью представленной диссертационной работы являлось получение гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным катализатором новым способом и изучение эффективности такой мембраны в электродиализных процессах получения кислот и щелочей из растворов солей.

Актуальность и важность проблематики диссертационной работы подтверждается поддержкой этой тематики заданием Минобрнауки РФ и грантом Кубанского научного фонда.

В работе Ковалева Н.В. получен ряд **новых научных результатов**, имеющих теоретическую и практическую значимость. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести:

- подробное описание структурной модели биполярной области модифицированной гетерогенной биполярной мембраны с рассмотрением всех типов контактов ионообменников и частиц катализатора;

- показано, что учет гетерогенности значительно влияет на расчет и полученные значения эффективных констант скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в биполярной области мембраны. Предложенный способ расчета позволяет оценить вклад в диссоциацию молекул воды в биполярной области мембраны двух типов образующихся генерирующих контактов ионообменников и каталитической добавки;

- предложенный способ введения частиц фосфорнокислотного катализатора в биполярную область позволяет вводить необходимую массу порошка катализатора для

существенного снижения перенапряжения биполярной области мембраны по сравнению со значением перенапряжения биполярных областей промышленных мембран российского производства.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что:

- предложена структурная модель, которая учитывает присутствие в биполярной области частиц каталитической добавки и вклад в диссоциацию молекул воды двух типов генерирующих контактов для модифицированной биполярной мембраны;

- предложены уравнения для вольтамперной характеристики и электрической проводимости биполярной области, а также способ расчета эффективных констант скорости лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в гетерогенных биполярных мембранах в двух типах генерирующих контактов;

- разработан способ введения частиц каталитической добавки в биполярную область гетерогенной биполярной мембраны;

- полученная биполярная мембрана обладает более высокими электрохимическими характеристиками по сравнению с характеристиками промышленных гетерогенных биполярных мембран российского производства. Применение полученной мембраны с катализатором в электродиализном процессе позволяет получить растворы кислот и гидроксида натрия с более высокой концентрацией и менее загрязнённые ионами соли по сравнению с использованием промышленных гетерогенных биполярных мембран российского производства.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных электрохимических методов исследования, а также высокоточного оборудования и химических реактивов, соответствующих стандартам, принятым в РФ. Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными. Результаты работы прошли неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях и были опубликованы в реферируемых журналах.

По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, 1 патент.

Диссертация Ковалева Н.В. по **содержанию и структуре** полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа хорошо структурирована, состоит из оглавления, введения, 4 глав, заключения, списка литературы. Она изложена на 137 страницах машинописного текста, включая 8 таблиц, 50 рисунков и 192 наименования литературных источника.

Во **введении** диссертации дается обоснование актуальности и степени разработанности выбранной темы, а также сформулированы цель и задачи работы. Приведены данные по апробации и публикации материалов диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературы посвященный строению, методам получения и модифицирования биполярных мембран, а также электрохимическим методам исследования биполярных мембран и их применения в электродиализных процессах. Проведен анализ публикаций, посвященных методам модифицирования биполярных мембран и типам катализаторов, вводимых в биполярную область мембраны для ускорения реакции диссоциации молекул воды. Рассмотрены процессы, протекающие

в биполярной области мембраны, а также строение биполярной области гетерогенной биполярной мембраны без каталитической добавки. Подробно представлены актуальные на данный момент методы исследования ионообменных биполярных мембран. Показаны важные примеры практического применения биполярных мембран в электродиализных процессах.

Во *второй главе* приведены объекты исследования и методические особенности проводимых экспериментов. Исследования электрохимических характеристик биполярных мембран включали в себя: метод электрохимической импедансной спектроскопии, измерения эффективных чисел переноса коионов через биполярные мембраны методом Гитторфа в кислотно-щелочных системах. Исследования электродиализных процессов получения растворов щелочи и кислот из растворов соответствующих солей проводились с помощью лабораторного электродиализатора.

В *третьей главе* представлены: способ изготовления гетерогенной ионообменной биполярной мембраны с катализатором; структурная модель её биполярной области; вывод уравнений вольтамперной характеристики и электрической проводимости биполярной области мембраны; метод расчета констант лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в биполярной области мембраны; электрохимические характеристики полученной гетерогенной биполярной мембраны с катализатором и сравнение их с характеристиками гетерогенных биполярных мембран российского производства. Предложена структура биполярной области модифицированной гетерогенной биполярной мембраны с учетом двух типов генерирующих контактов. Доказана эффективность предложенного способа модифицирования гетерогенность биполярной мембраны путем сравнения её электрохимических характеристик с аналогичной биполярной мембраной без катализатора и промышленных биполярных мембран. С помощью полученных уравнений и предложенного метода были рассчитаны эффективные константы лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в гетерогенной биполярной мембране с катализатором, а также показана зависимость электрической проводимости биполярной области мембраны от массы катализатора при определённых значениях перенапряжения на мембране.

В *четвертой главе* приводятся результаты исследования электродиализных процессов с применением разработанной биполярной мембраны для получения неорганических кислот и щелочи из соответствующих растворов солей. Применение модифицированной биполярной мембраны в электродиализных процессах позволяет получать растворы кислоты и щелочи с более высокой концентрацией и менее загрязненные ионами соли по сравнению с использованием биполярных мембран российского производства. Показано, что борная кислота в солевой камере электродиализного аппарата не влияет на процесс удаления нитрата натрия из раствора соли методом электродиализа с использованием полученной модифицированной биполярной мембраны.

В *заключении* приведены результаты и сформулированы основные выводы по работе.

Автореферат полностью отражает основные результаты диссертационной работы.

Работа Ковалева Н.В. выполнена на высоком научном уровне и в целом производит положительное впечатление. Тем не менее, по данной работе имеется ряд **замечаний и вопросов**:

1. В таблице 3 диссертации значения констант реакции диссоциации молекул воды, рассчитанных для биполярных мембран МБ-2 и аМБ-2 различаются, однако эти мембраны имеют одинаковые ионогенные группы. С чем это может быть связано? В примечании к таблице указано, что эти биполярные мембраны исследовались в системах с разными концентрациями кислоты и щёлочи. Могло ли это быть причиной различия констант?

2. В описании способа получения модифицированной гетерогенной биполярной мембраны не указывается толщина слоя пасты, содержащей порошок катализатора КФ-1, который наносился на мембрану-подложку в процессе получения мембраны. В то же время именно от толщины слоя пасты, зависит масса частиц каталитической добавки, внесённых в биполярную область мембраны.

3. Из пояснения на странице 70 следует, что электрическая проводимость биполярной области мембраны без каталитической добавки равна $0,09-0,11 \text{ 1}/(\text{Ом дм}^2)$. Однако на рисунке 20 рассчитанная по уравнению (44) линия проходит практически через начало координат. С чем связано это различие?

4. В тексте работы встречаются опечатки, а также синтаксические и пунктуационные ошибки.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной работы.

Заключение.

Считаю, что диссертация Ковалева Никиты Владимировича на тему «Получение и электрохимические свойства гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации воды» является законченной научно-квалификационной работой. Работа полностью соответствует Положению о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п.п. 9-11, 13, 14 (со всеми последующими изменениями), и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия:

п. 1. Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ионпроводящих систем, электрон- и/или ион-проводящих полимеров, интеркаляционных соединений, электроактивных полимерных, неорганических, органических и композитных материалов;

п. 5. Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электрохимико-химических процессов с участием неорганических, металлоорганических и органических веществ; синтетические приложения. Транспортные явления в жидких и твердых средах; диффузионный, миграционный и конвективный перенос; вынужденная и естественная конвекции; стационарные и переменнo-токовые процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и микро/наноэлектроды. Развитие аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов»;

п. 7. «Электрохимия мембран. Явления переноса ионов и молекул в мембранных системах. Электродиализ, обратный осмос, опреснение воды и другие электромембранные процессы. Очистка растворов. Электрокинетические явления. Ион-селективные электроды»;

а ее автор – Ковалев Никита Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, (05.17.18 - Мембраны и мембранная технология), старший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Грушевенко Евгения Александровна
23.05.2024

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук

Адрес: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29

тел. +7(495) 647-59-27 доб. 202; e-mail. evgrushevenko@ips.ac.ru

Подпись Грушевенко Евгении Александровны заверяю.

Ученый секретарь ИНХС РАН



Костина Ю.В.

Я, Грушевенко Евгения Александровна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

/ Грушевенко Е.А. /