

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Назыровой Екатерины Викторовны «Селективность и электроосмотическая проницаемость модифицированных перфторированных сульфокатионитовых мембран», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия

Актуальность темы исследования.

Повышенный интерес к исследованию свойств гомогенных протонпроводящих мембран определяет интенсивное развитие индустрии топливных элементов. Как известно, перфторированные сульфокатионообменные мембраны являются основным составляющим твердополимерных топливных элементов. Проблемой, снижающей эффективность таких элементов, является значительное уменьшение протонной проводимости мембран при их функционировании в условиях высоких температур, которое связано с их дегидратацией. В связи с этим возникает необходимость модифицирования мембран, направленного на внедрение в полимерную матрицу влагоудерживающих и протонпроводящих модификаторов. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в модифицировании перфторированных мембран как неорганическими допантами, так и органическими компонентами, в научной литературе отсутствует информация об экспериментальном изучении важнейших транспортных характеристик мембран (селективность и электроосмотическая проницаемость). Поэтому важной задачей является изучение влияния модификатора на транспортные и структурные свойства мембран.

Эффективность использования модифицированных перфторированных мембран в электромембранных процессах разделения и концентрирования растворов определяет не только селективность, но и электроосмотическая проницаемость. Соперенос воды с ионами при протекании электрического тока может внести существенный вклад в свойства мембран и в эффективность электромембранного процесса. Однако усилия исследователей преимущественно сосредоточены на изучении переноса ионов в модифицированных мембранах, в то время как перенос воды менее изучен. Для оценки влияния природы модифицирующих компонентов на механизм переноса не только ионов, но и воды, и установления строения гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион необходимо исследование равновесных и динамических гидратных характеристик.

Таким образом, в настоящее время наиболее актуальным является поиск методов совершенствования структуры и расширения функции мембран путем

введения в матрицу промышленных полимерных пленок нанокomпонентов органической и неорганической природы. В связи с этим тема диссертационной работы Назыровой Е.В. является актуальной для развития фундаментальных представлений в области мембранной электрохимии.

Конкретная цель работы состояла в сравнительном исследовании селективных и электроосмотических свойств, а также гидратных характеристик перфторированных сульфокатионитовых мембран, модифицированных органическими и неорганическими добавками.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой данной работы грантами Российского фонда фундаментальных исследований: грант № 16-08-01117-а «Влияние модифицирующих компонентов в ионообменных мембранах на гидратные структуры ион-дипольных ассоциатов фиксированный ион – противоион» и № 15-08-03285-а «Теоретическое и экспериментальное исследование диффузионной и электроосмотической проницаемости мембран для повышения эффективности электромембранного концентрирования растворов электролитов различной природы».

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа Назыровой Е.В., выполненная в ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет", по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация включает введение, четыре главы, выводы и список цитируемой литературы. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста и содержит 45 рисунка, 11 таблиц, список литературы из 161 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Диссертационная работа представляет собой логически выстроенное и завершенное научное исследование

Основные научные результаты.

Во введении четко обоснована актуальность и новизна работы, определены цели и задачи исследования. Из представленной информации следует, что работа имеет необходимое для диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук содержание.

Обзор литературы посвящен анализу проблемы модифицирования ионообменных мембран компонентами органической и неорганической природы. Рассмотрено влияние модифицирования на транспортно-структурные свойства перфторированных катионообменных мембран. Представлены основные математические подходы, описывающие транспорт противоиона и воды через ионообменные мембраны.

Во второй главе всесторонне рассмотрены объекты и экспериментальные методы исследования. Описаны методы модифицирования и исследования структуры, нахождения физико-химических характеристик ионообменных мембран. Объекты исследования отличались способом получения базовой

мембраны (экструзия или полив) и природой модификатора (гидратированный оксид кремния, галлуазит и полианилин). В работе использованы методики определения транспортных и структурных свойств исходных и модифицированных мембран, разработанные и аттестованные на кафедре физической химии Кубанского государственного университета в лаборатории мембранного материаловедения, руководителем которой более 20 лет являлась Н.П. Березина.

Третья глава посвящена изучению влияния природы модификатора на селективность перфторированных мембран. Представлено сопоставление результатов расчета истинных чисел переноса противоионов, выполненных с использованием различных теоретических подходов для оценки селективности. Отличительной особенностью этой работы является то, что впервые применены четыре способа оценки селективности: расчет истинных чисел переноса противоионов по уравнению Скачарда; с использованием электродиффузионных коэффициентов противо- и коионов; на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели и независимой оценки селективности модифицированных мембран из данных контактной эталонной порометрии.

Автором очень аккуратно сделаны разнообразные и сложные экспериментальные определения физико-химических характеристик и концентрационных зависимостей электропроводности, потенциометрических чисел переноса, диффузионной и электроосмотической проницаемости в широком интервале концентраций растворов HCl и NaCl для перфторированных мембран, модифицированных гидратированным оксидом кремния, галлуазитом и полианилином. Установлено, что наиболее существенное снижение чисел переноса противоионов в перфторированной мембране происходит при её модифицировании гидратированным оксидом кремния и полианилином, в то время как введение нанотрубок галлуазита практически не влияет на её селективность. Убедительно показано хорошее совпадение истинных чисел переноса, рассчитанных с помощью электродиффузионных коэффициентов, по уравнению Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели, что подтверждает возможность применения любого из этих методов для оценки селективности модифицированных мембран. Следует отметить, что для оценки истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах с использованием параметров расширенной трехпроводной модели требуется лишь одна концентрационная зависимость удельной электропроводности.

При выполнении качественной оценки селективности модифицированных мембран методом контактной эталонной порометрии для образцов, модифицированных гидратированным оксидом кремния, установлена корреляция в изменении структурных характеристик, рассчитанных из порометрической кривой, и равновесных гидратных характеристик, определенных из концентрационной зависимости влагосодержания. Установлено, что введение полианилина и нанотрубок галлуазита в матрицу

перфторированной мембраны приводит к снижению чисел переноса воды в разбавленных растворах примерно в два раза, в то время как после модифицирования мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния ее электроосмотическая проницаемость увеличивается на 15%.

В четвертой главе представлены результаты исследования равновесных и динамических гидратных характеристик модифицированных перфторированных мембран. Для оценки распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в модифицированных мембранах Нафион применен разработанный ранее модельный подход для описания электроосмотических свойств ионообменных мембран как двухфазных систем.

Необходимо отметить заслугу соискателя в том, что, используя макроскопические характеристики мембраны, определенные из концентрационных зависимостей их влагосодержания, удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости, осуществлен переход на понимание её микроструктуры, а именно, чисел гидратации фиксированного иона и противоиона. Обычно для этой цели используется сложное и дорогостоящее оборудование (например, ЯМР), а в данной работе, исследуя электротранспортные свойства композитов известными стандартными методиками для характеристики мембран, получено понимание того, как модифицирование влияет на распределение воды вблизи фиксированного иона и противоиона.

Установлено, что введение в матрицу мембраны модификатора любой природы приводит к уменьшению доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля, от ее общего содержания в мембране. Расчет чисел гидратации сульфогруппы и противоионов H^+ и Na^+ с использованием представлений мембраны как двухфазной системы показал, что модифицирование мембраны Нафион гидратированным оксидом кремния приводит к формированию более симметричного гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион, как в растворах HCl , так и $NaCl$.

В списке литературных источников соискатель приводит 161 работу, среди которых представлены новейшие российские и зарубежные публикации. Авторитет цитируемых изданий и их разнообразие указывают на серьёзный подход Назыровой Е.В. к обеспечению достоверности и обоснованности результатов проведенного исследования.

Выводы охватывают все выносимые на защиту положения и объективно отражают полученные научные результаты.

Таким образом, поставленная соискателем цель является достигнутой; все задачи в полной мере решены; результаты исследования всесторонне обоснованы.

Новизна полученных результатов.

Считаю необходимым подчеркнуть, что все основные результаты и рекомендации настоящей диссертации отмечены несомненной новизной. К рассмотренным ниже, а также к большинству других представленных в

диссертации Назыровой Е.В. экспериментальным данным может быть в полной мере употребим термин «впервые полученные».

К наиболее важным результатам работы, характеризующим ее научную новизну, следует отнести следующие:

1. Впервые выполнена комплексная оценка селективности модифицированных перфторированных мембран с использованием экспериментально полученных концентрационных зависимостей удельной электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости, потенциометрических чисел переноса ионов, а также кривых распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор.

2. Показана возможность расчета истинных чисел переноса ионов в модифицированных мембранах на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели, для нахождения которых необходима только одна концентрационная зависимость удельной электропроводности.

3. Впервые выполнена оценка распределения воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион в перфторированных мембранах и установлено влияние модификаторов различной природы на долю воды, переносимую с противоионами под действием внешнего электрического поля, от общего её содержания в мембране.

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

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

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации Е.В. Назыровой результатов, выводов и рекомендаций определяется системностью исследований, всесторонним анализом и воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современных методов исследования (потенциометрия, импедансметрия, контактная эталонная порометрия), 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. Выводы и заключения соответствуют содержанию работы, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат данным литературы.

Практическая ценность работы.

Разработан комплексный метод оценки селективности мембран и способ оценки их равновесных и динамических гидратных характеристик;

Обоснована применимость для оценки селективности модифицированных мембран любого из истинных чисел переноса, рассчитанных с помощью электродиффузионных коэффициентов противоионов, по уравнению Скачарда и с помощью параметров расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменников.

Существенно упрощена процедура характеристики модифицированной мембраны и оценка ее селективности на основании параметров трехпроводной модели, найденных только из одной концентрационной зависимости удельной электропроводности.

Прогноз эффективности применения модифицированной гидратированным оксидом кремния мембраны Нафийон в низкотемпературных твердополимерных топливных элементах на основании обнаруженного более равномерного распределения воды вблизи сульфогруппы и протонииона.

Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации.

Полученные Е.В. Назыровой научные результаты могут быть рекомендованы для использования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, РХТУ имени Д.И. Менделеева, НИФХИ имени Л.Я. Карпова, Воронежском государственном университете, Саратовском государственном техническом университете им. Ю.А. Гагарина, Тамбовском государственном техническом университете, а также в организациях и на предприятиях, связанных с изучением и разработкой мембранных материалов и мембранных процессов.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы:

1. В методической части работы при описании некоторых методик определения транспортных характеристик мембран упущены важные подробности, в частности, не дано обоснование выбора частоты переменного тока при измерении удельной электропроводности мембран разностным методом; не обоснована точность представления до трех значащих цифр расчетных значений модельных параметров, отражающих пути переноса тока, к тому же, в таблицах 3 и 6 их значения представлены с разной точностью; отсутствует описание методики измерения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран, концентрационные зависимости которого представлены на рис. 31.

2. При сравнительном исследовании влияния природы модификатора на механизм переноса ионов и воды в мембранах не получил объяснения обнаруженный экспериментально факт, что галлуазит с наночастицами

платины и железа в разной степени влияет на удельную электропроводность, интегральный коэффициент диффузионной проницаемости и структурные характеристики мембран. К тому же, установленное уменьшение доли межгелевого раствора для модифицированной галлуазитом с железом мембраны (табл. 6) не согласуется с рассчитанными из порометрических кривых объемом и долей макропор в набухшей мембране (табл. 7).

3. Для подтверждения корреляции структурных характеристик модифицированных мембран с их транспортными свойствами было бы целесообразно применение микроскопических методов. В частности, результаты независимых исследований методом растровой электронной микроскопии позволили бы непосредственно визуализировать разницу в изменении макропористости, характеризующей степень гетерогенности гомогенных перфторированных мембран, после их модифицирования оксидом кремния и нанотрубками галлуазита.

4. В целом диссертационная работа написана в научном стиле, однако, имеются ряд опечаток и неточностей: на стр. 5 «коэффициентов» вместо «коэффициентов», «двухвальной» вместо «двухфазной»; стр. 28 «оказываю» вместо «оказывают», а также ряд неудачных выражений, например, «равновесные и динамические аспекты состояния воды (стр. 84) и разнообразие используемой терминологии для обозначения одних и тех же понятий «число переноса протона» (стр. 65, 75 и т.д.) и «число переноса ионов водорода» (стр. 80, 81 и т.д.). Кроме того, в работе нумерация рисунков сплошная, а не по главам; ссылки на цитируемую литературу представлены не в порядке их упоминания в тексте диссертации.

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

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России.

Оценка качества оформления работы. Диссертация написана грамотным научным языком, оформлена с использованием широкого набора первичных экспериментальных данных и их графического представления. Выдержана логическая последовательность изложения экспериментальных и теоретических результатов исследования.

Публикации. Результаты исследования опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК РФ (3 статьи), и в сборниках трудов Международных и Всероссийских конференций (14 тезисов докладов).

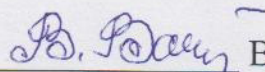
Диссертационная работа Назыровой Екатерины Викторовны отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных

статьях и апробированы на Международных и Всероссийских конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным целям и задачам, отличаются новизной. Автореферат и опубликованные автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации.

Диссертационная работа Назыровой Екатерины Викторовны «Селективность и электроосмотическая проницаемость модифицированных перфторированных сульфокатионитовых мембран» выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 02.00.05 - электрохимия. По объему исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 (в редакции Постановления правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335) как научно-квалифицированная работа, направленная на решение задачи, имеющей существенное значение для развития теоретических и прикладных аспектов электрохимии, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук
(специальность по диплому
– 02.00.05 электрохимия), доцент
ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»
профессор кафедры
аналитической химии



Вера Ивановна Васильева
«27» февраля 2017 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Воронежский государственный университет»
Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
рабочий телефон: 8(473)2208-828
e-mail: viv155@mail.ru

