

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Сафоновой Екатерины Юрьевны

«Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)

Актуальность темы диссертации.

Диссертационная работа Сафоновой Екатерины Юрьевны является **актуальным научным исследованием**, направленным на развитие научных основ создания новых гибридных органически-неорганических мембранных материалов и установление фундаментальных корреляций взаимосвязи между их структурой и свойствами.

Ионообменные мембранны являются наукоемкой продукцией межотраслевого применения. Исследования в области мембранных материалов и технологий бурно развиваются, как и во всем мире, так и в России. Они постоянно входят в число приоритетных направлений научно-технологического развития РФ.

Сегодня ионообменные мембранны и электромембранные технологии на их основе широко применяются при обессоливании и деионизации природных вод и технологических растворов, разделении и концентрировании электролитов, рекуперации солевых растворов в кислоты и основания, в электрохимическом синтезе, в водородной и альтернативной энергетике и электро-аналитической химии. В последнее время их роль возросла при создании «зеленых» экологически чистых технологий и, прежде всего, технологий с нулевым сбросом сточных вод.

Для каждого практического применения электромембранных технологий необходимо использование ионообменных мембранны с конкретным набором физико-химических, транспортных и эксплуатационных характеристик. В то же время, номенклатура выпускаемых коммерческих мембранны крайне ограничена, а организация промышленного выпуска новых мембранны трудоемка и требует значительных финансовых затрат. Сказанное в полной мере относится и к мембранны на основе перфторсульфополимеров (ПФСП), стоимость изготовления которых значительно выше стоимости углеводородных гомогенных и гетерогенных мембранны.

Кардинальным решением этой проблемы является модификация существующих промышленно выпускаемых мембранны с целью улучшения их механических, сорбционных, электропроводящих свойств, ионной и специфической селективности и других характеристик, необходимых для применения в конкретных технологических процессах и устройствах.

Работы по модификации перфторсульфированных ионообменных мембран начались в 90-х годах прошлого столетия и были направлены на получение модифицированных мембран с высокой протонной проводимостью и селективностью для топливных элементов и создания мембранных потенциометрических сенсоров в аналитической химии. Несомненным лидером в области разработки и исследования модифицированных органическо-неорганических мембран является Лаборатория ионики функциональных материалов Института общей и неорганической химии РАН, возглавляемая академиком РАН, д.х.н. Ярославцевым Андреем Борисовичем.

Цель диссертационной работы состояла в разработке подходов к целенаправленному получению ионообменных мембран на основе перфторсульфополимеров (ПФСП) с заданным комплексом свойств и установлению закономерностей влияния физико-химической обработки и модификации неорганическими допантами различной природы на сорбционные, механические и транспортные свойства материалов.

Систематические исследования влияния модификации ПФСП мембран различными способами и введением допантов различной природы, в том числе с функционализированной поверхностью на влагосодержание микроструктуру и свойства, полученных гибридных органическо-неорганических мембран, позволили диссидентанту разработать новые подходы получения мембран с заданным оптимальным набором свойств для электромембранных технологий, электрохимических устройств для генерации и хранения энергии и потенциометрических сенсоров с высокими чувствительностью и стабильностью для электро-аналитической химии.

Полученные гибридные органическо-неорганические мембранны обеспечили увеличение мощности мембрально-электродного блока топливного элемента при низкой влажности, а также чувствительность и стабильность потенциометрических сенсоров для определения аминокислот и лекарственных веществ в многоионных растворах.

Актуальность темы диссертационного исследования подтверждается грантовой поддержкой 8 проектами РФФИ и РНФ и двумя проектами ФЦП.

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа представляет собой логически выстроенное и завершенное научное исследование и включает: введение, 5 глав, выводы, список цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 286 страницах, содержит 50 таблиц и 81 рисунок.

Во **введении** содержатся постановка цели и задач диссертационного исследования, отмечается актуальность, обсуждаются научная новизна, теоретическая и практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведен обзор научной литературы по описанию особенностей морфологии и процессов самоорганизации ПСФП мембран при их набухании, а также ионного транспорта, переноса газов и спиртов. Проведен критический анализ работ по модификации мембран путем их физико-химической обработки и внедрением допантов различной природы.

Изложенные в первой главе теоретические представления и экспериментальные результаты по характеризации структуры и свойствам исходных и модифицированных мембран явились методологической основой для формулировки задач и выбора объектов исследования.

Во **второй главе** описаны методики получения допантов и модифицированных ПФСП мембран, а также методы их исследования. Получение модифицированных мембран проводилось двумя методами. По первому методу оно осуществлялось путем внедрения допанта в матрицу мембранны (метод *in situ*). Для этого пленки ПФСП мембран последовательно выдерживались в растворе прекурсора и в растворе осадителя. В качестве допантов использовались оксиды кремния, титана, циркония и церия, а также калиевые, рубидиевые и цезиевые соли фосфорно-молибденовых гетерополикислот. По второму способу модифицированные мембранны изготавливались методом отливки перфторсульфонполимеров, уже содержащих частицы допантов или прекурсоров.

В **третьей главе** исследовано влияние химического состава микроструктуры и способов получения и предподготовки ПФСП на их свойства. Для установления влияния строения ион-полимеров на их свойства исследовались коммерческие ион-полимеры с длинной (Nafion 212) и короткой (Aquivion 87 и Aquivion 98) боковой цепью.

Влияние влагосодержания на механические свойства и ионную проводимость мембран исследовалось на исходных и деформированных до разной степени мембран в параллельном и перпендикулярном направлениях. Было показано, что ориентация и выпрямление макромолекул в направлении приложенной нагрузки приводит к образованию пор эллипсовидной формы. При этом формируются протяженные участки с высокой проводимостью вдоль направления растяжения мембран.

Приводятся результаты и их анализ по влиянию термической и гидротермической обработки мембран МФ-4СК, а также природы диспергирующей жидкости на влагосодержание, электрическую проводимость и селективность мембран ПФСП мембран, полученных методом отливки

В четвертой главе исследованы гибридные мембранны на основе ПФСП, допированные различными допантами. Были исследованы как мембранны, полученные методом допирования пленок ион-полимеров, так и методом отливки. Установлено влияние природы оксидов титана, кремния, церия и циркония на механические свойства, электрическую проводимость и селективность модифицированных мембран. Для интерпретации полученных результатов была использована модель ограниченной эластичности стенок пор мембран, разработанная коллективом Лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН с участием диссертанта.

Использование этой модели позволило автору диссертации объяснить ряд эффектов, возникающих в мембранных при их модификации. Наиболее яркими и значимыми для практики являются результаты исследования влияния влагоемкости мембраны на структуру допированных перфторсульфированных мембран гидрофильными оксидами. Было установлено, что при малом содержании в мембране оксидов металлов, количество сорбированной в ее порах воды растет и происходит увеличение размера пор и их связанности системой ионных каналов. Этот эффект приводит к существенному увеличению ионной проводимости и снижению ее энергии активации. Дальнейшее увеличение количества допантов в мембране вызывает уменьшение влагосодержания мембран вследствие ограниченной эластичности стенок пор и, как следствие, приводит к снижению протонной проводимости. Максимум протонной проводимости мембран, достигается при содержании оксидов 2-5%. При этом существенно превышает проводимость исходных немодифицированных мембран.

Еще один важный результат был обнаружен при исследовании ПФСП мембран, модифицированными оксидами и углеродными нанотрубками (УНТ) с функционализированной поверхностью гидрофобными, протонодонорными или протоноакцепторными группами кислых гетерополиикислот. Разработанные гибридные материалы имели высокую протонную проводимость при низкой влажности, обладали высокой ионной селективностью и низкой газопроницаемостью.

В пятой главе представлены результаты практического применения разработанных перспективных мембран на основе ПФСП материалов в качестве электролита в топливном элементе и потенциометрических сенсоров в электроаналитической химии.

В выводах по работе обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований. Сделанные выводы и рекомендаций являются полностью обоснованными и соответствуют цели и задачам, сформулированным во введении.

Научная новизна диссертационной работы Сафоновой Е.Ю. обусловлена тем, что в ней показана возможность улучшения сорбционных, механических и транспортных свойств перфторсульфированных мембран на основе проведенных систематических исследований, варьирования условий их получения, предподготовки и модификации неорганическими допантами. Установлены закономерности между составом, микроструктурой и свойствами при модификации ПФСП мембран.

Полученные в диссертационной работе новые знания о структуре, процессах гидратации и механизмах транспорта ионов, а также новые подходы к получению гибридных органо-неорганических мембран явились основой для расширения номенклатуры мембран для электромембранных процессов, для генерации и хранения энергии в топливных элементах и других устройствах электрохимической энергетике и электро-аналитической химии.

Диссертационная работа обеспечила значительный вклад в развитие химии твердого тела и мембранный электрохимии.

Практическая значимость рецензируемой диссертационной работы состоит в том, что полученные новые знания были использованы для создания гибридных органическо-неорганических мембран с заданными свойствами для конкретных электромембранных процессов и устройств водородной энергетики и электро-аналитической химии.

Полученные гибридные мембранны на основе ПФСП с повышенной химической стабильностью и высокой протонной проводимостью обеспечили увеличение мощности мембрально-электродных блоков водород-воздушных топливных элементов при низкой влажности, а также стабильности, чувствительности и точности потенциометрических ПД-сенсоров при аналитическом определении аминокислот и лекарственных веществ.

Практическая значимость работы состоит и в том, что разработанные подходы при создании новых мембран на основе ПФСП материалов могут быть использованы для изготовления и модификации углеводородных гомогенных и гетерогенных коммерческих мембран с низким электроосмотическим переносом воды для электродиализаторов-концентраторов с непроточными гидравлически замкнутыми камерами концентрирования, мембран с тонкими селективными слоями для разделения ионов в тернарных и многоионных растворах электролитов, биполярных мембран с катализаторами реакции диссоциации воды для рекуперации растворов солей в соответствующие кислоты и щелочи и безреагентной коррекции pH растворов.

Еще одним перспективным направлением является использование модифицированных ПФСП материалов для получения двухслойных мембран.

Нанесение на поверхность катионообменных мембран МК-40 и их аналогов тонких пленок ПФСП позволяет создать двухслойные мембранные МК-40/ПФСП с высокими зарядовой или специфической селективностью для разделения и концентрирования электролитов из природных вод, многоионных технологических растворов и сточных вод. Использование в качестве подложки гетерогенных анионообменных мембран МА-40 или МА-41 открывает перспективу разработки биполярных мембран для получения кислот и щелочей из растворов солей.

Свойства таких двухслойных мембран во многом определяются свойствами их поверхностного слоя, а возможность модификации поверхности неорганическими допантами, в том числе, обладающими каталитической активностью, открывают широкие перспективы их использования в области мембранных катализов.

Достоверность и обоснованность научных результатов в диссертационной работе Сафоновой Е.Ю. подтверждаются использованием при ее выполнении современных методов анализа, системностью исследований и всесторонним их анализом. Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций не вызывает сомнения и подтверждается широким кругом исследованных мембран и неорганических допантов. Научное положение и выводы соответствуют поставленным цели и задачам и не противоречат литературным данным.

Материалы диссертации достаточно полно опубликованы в 68 статьях в рецензируемых журналах и четырех патентах на новые технические решения, а также всесторонне апробированы на международных и всероссийских конференциях.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы

1. В обзоре научной литературы не уделено внимание анализу работ по созданию двухслойных мембран, в том числе, мембран с модифицированной ПФСП поверхностью. Возможность допирования поверхностной пленки двухслойных мембран неорганическими допантами открывает перспективы создания и применения на практике мембран с высокими зарядовой и специфической селективностью, высокопроизводительных и химически стойких мембран с гомогенизированной поверхностью и биполярных мембран с каталитически активными неорганическими допантами для электромембранных синтезов.

2. В диссертационной работе ионная селективность мембран исследовалась потенциометрическим методом по значению мембранныго потенциала при отсутствии постоянного электрического тока. Такие измерения являются корректными при определении селективности мембран в потенциометрических сенсорах. Однако, концентрационная поляризация, возникающая при протекании

через мембранные постоянного тока, оказывает сильное влияние на их селективность. С ростом значения постоянного тока, протекающего через мембранные в электромембранных процессах, топливных элементах и других электрохимических системах, ионная и зарядовая селективности уменьшаются. При достижении предельной плотности тока мембранные полностью теряют свою селективность и в мембранных системах возникают качественно новые механизмы переноса ионов – термо-, электроконвекция, диссоциация воды и эффект экзальтации предельного тока.

В таких неравновесных мембранных системах более корректным является определение ионной и специфической селективности мембран методом Гитторфа по значениям измеренных электродиффузионных потоков ионов.

3. В диссертационной работе не в полной мере были использованы возможности метода импедансной спектроскопии. Этот метод был использован для определения активного сопротивления мембран путем экстраполяции комплексного сопротивления мембран на бесконечно большую частоту переменного электрического тока. В то же время, анализ вида частотной зависимости электрохимического импеданса мембран и расшифровка их электрохимического эквивалента позволяют получать информацию о механизме транспорта ионов, скорости химических реакций, а также влияния на них процессов допирования мембран.

4. Одним из наиболее важных вопросов при использовании гибридных мембранных в практических приложениях является их стабильность. Однако, в диссертационной работе данному вопросу не уделено внимания. Насколько стабильны частицы допанта в гибридных мембранных?

5. При получении гибридных мембранных методом *in situ* содержание допанта меняется в зависимости от его природы. Например, при внедрении фосфорновольфрамовой гетерополикислоты в двухкомпонентную систему Nafion+SiO₂ ее содержание почти вдвое больше, чем оксида кремния. С чем связана такое различие? Можно ли использовать сопоставимые концентрации допанта?

6. Объектом исследования в диссертационной работе являются перфторированные сульфокислотные мембранные. При этом декларируется, что подходы при их синтезе и модификации могут быть использованы для получения других ион-полимерных материалов. Однако автор не показывает, как конкретно эти подходы можно использовать для нового класса ион-полимерных мембранных.

Сделанные замечания, по большей части, не являются принципиальными, носят дискуссионный и рекомендательный характер, поэтому не снижают положительную оценку диссертации.

Оценка содержания диссертационной работы

Представленная работа является оригинальным и завершенным научно-квалификационным исследованием, открывает возможности получения новых гибридных органических-неорганических ионообменных материалов и не оставляет сомнений в научной компетенции автора. Диссертация изложена строгим научным языком, удачно структурирована и хорошо оформлена, содержит мало технических замечаний.

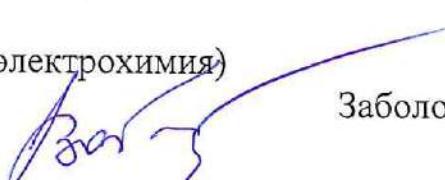
Диссертационная работа Сафоновой Е.Ю. соответствует паспорту научной специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела (отрасль науки – химические), в пунктах: 1, 2, 6, 7, 8.

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

Диссертационная работа Сафоновой Екатерины Юрьевны на тему: «Материалы на основе модифицированных перфторированных сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств», соответствует критериям, указанным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335) и пп. 2.1–2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

Официальный оппонент:

Профессор кафедры физической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Кубанский государственный университет»,
доктор химических наук
(специальность 02.00.05 -электрохимия)


Заболоцкий Виктор Иванович
17.03.2023 г.

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
+7(861)2199573, vizab@chem.kubsu.ru



Сведения об оппоненте
 по диссертационной работе **Сафоновой Екатерины Юрьевны** на тему
 «Материалы на основе модифицированных перфторированных
 сульфосодержащих мембран с новым комплексом функциональных свойств»,
 представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
 специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)

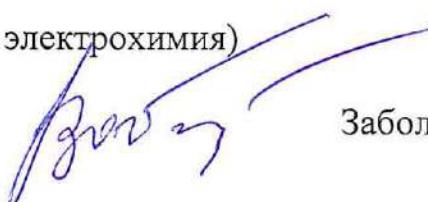
Фамилия Имя Отчество оппонента	Заболоцкий Виктор Иванович
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.05 -электрохимия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»
Занимаемая должность	профессор кафедры физической химии
Почтовый адрес, индекс	350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
Телефон	+7(861)2199573
Адрес электронной почты	vizab@chem.kubsu.ru
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Карпенко Т.В., Ковалев Н.В., Кириллова К.Р., Ачох А.Р., Мельников С.С., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. / Конкурирующий перенос малоновой и уксусной кислот через коммерческую и модифицированную анионообменную мембрану RALEX АМН // Мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 135-144.</p> <p>2. Карпенко Т.В., Ковалев Н.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. / Исследование процесса получения диэтиламина из его соли методом биполярного электродиализа // Мембранные технологии. 2022. Т. 4. № 1. С. 69-78.</p> <p>3. Nosova E., Achoh A., Zabolotsky V., Melnikov S. / Electrodialysis desalination with simultaneous pH adjustment using bilayer and bipolar membranes; modeling and experiment // Membranes. 2022. V. 12. Is. 11. Art. 1102.</p> <p>4. Pärnamäe R., Hamelers H.V.M., Tedesco M., Mareev S., Nikonenko V., Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotskii V. / Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications // Journal of Membrane Science. 2021. V. 617. Art. 118538.</p>

5. Melnikov S.S., Nosova E.N., Melnikova E.D., **Zabolotsky V.I.** / Reactive separation of inorganic and organic ions in electrodialysis with bilayer membranes // Separation and Purification Technology. 2021. V. 268. Art. 118561.
6. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., **Заболоцкий В.И.** / Получение и электрохимические свойства гетерогенных биполярных мембран с катализатором реакции диссоциации воды // Мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 4. С. 263-278.
7. **Zabolotsky V.I.**, Acohoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S. / Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolyte // Journal of Membrane Science. 2020. V. 608. Art. 118152.
8. Melnikov S.S., Mugtamov O.A., **Zabolotsky V.I.** / Study of electrodialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electrodialysis // Separation and Purification Technology. 2020. V. 235. Art. 116198.
9. Sheldeshov N.V., **Zabolotsky V.I.**, Kovalev N.V., Karpenko T.V. Electrochemical characteristics of heterogeneous bipolar membranes and electromembrane process of recovery of nitric acid and sodium hydroxide from sodium nitrate solution // Separation and Purification Technology. 2020. V. 241. Art. 116648.
10. Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А., **Заболоцкий В.И.** / Исследование необменной сорбции электролитов различной природы гетерогенной сульфокатионитовой мембраной // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 2. С. 148-154.
11. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., **Заболоцкий В.И.** / Перенос ионов через модифицированную гетерогенную биполярную мембрану и электромембранный процесс рекуперации серной кислоты и гидроксида натрия из раствора сульфата натрия // Мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 6. С. 418-427.
12. Melnikov S., **Zabolotskiy V.**, Bondarev D., Nosova E., Melnikova E. / Water splitting and transport of ions in electromembrane system with bilayer ion-exchange membrane // Membranes. 2020. V. 10. Is. 11. Art. 346.
13. Falina I.V., **Zabolotsky V.I.**, Demina O.A., Sheldeshov N.V. / Capillary model of free solvent electroosmotic transfer in ion-exchange membranes: Verification and application // Journal of Membrane Science. 2019. V. 573. P. 520-527.

- | | |
|--|---|
| | 14. Achoh A., Zabolotsky V., Melnikov S. / Conversion of water-organic solution of sodium naphtenates into naphtenic acids and alkali by electrodialysis with bipolar membranes // Separation and Purification Technology. 2019. V. 212. P. 929-940.
15. Melnikov S., Kolot D., Nosova E., Zabolotskiy V. Peculiarities of transport-structural parameters of ion-exchange membranes in solutions containing anions of carboxylic acids // Journal of Membrane Science. 2018. V. 557. P. 1-12. |
|--|---|

Официальный оппонент:

Профессор кафедры физической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Кубанский государственный университет»,
доктор химических наук
(специальность 02.00.05 - электрохимия)



Заболоцкий Виктор Иванович
17.03.23

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
+7(861)2199573
vizab@chem.kubsu.ru

