

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Голубенко Даниила Владимировича
«Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твёрдого тела

Актуальность темы. Бурное развитие технологии топливных элементов, систем хранения и преобразования энергии, обратного электродиализа и дальнейшее совершенствование электродиализа, невозможно без создания и фундаментального исследования свойств новых более дешевых и эффективных ионообменных мембран (ИОМ). Поэтому диссертация Голубенко Д. В. «Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки», посвященная синтезу новых ионообменных мембран и исследованию их транспортных свойств, несомненна, актуальна.

Целью диссертационного исследования является разработка новых подходов к синтезу и модификации ионпроводящих мембран на основе функционализированного полистирола, привитого методом пост-радиационной прививочной полимеризации на полиалифатические плёнки, изучение их транспортных свойств, а также оценки возможности использования полученных в работе мембран в топливных элементах.

Научная новизна.

- Разработан метод синтеза привитого сополимера полиметилпентена (ПМП) и полистирола (ПС) с помощью УФ-активации. Показано, что для генерации радикалов на базовой плёнке ПМП возможно использовать УФ-излучение, не требующее высокоэнергетическое излучение от гамма-источников или

ускорителей электронов, работа с которыми требует специального оборудования и квалификации.

- Исследована кинетика прививки стирола на УФ-облучённый ПМП двух марок с различной кристалличность. Установлено, что на скорость и максимальную степень прививки полистирола заметно влияют: степень кристалличности исходного полимера, доза и время УФ-облучения, количество добавленного сшивающего агента.

- Получена и охарактеризована серия привитых катионообменных мембран на основе привитого сополимера ПМП и сульфированного ПС сополимера с различной степенью сшивки и прививки. Показано, что чем выше степень прививки и ниже степень сшивки, тем выше ионная проводимость и ниже селективность мембран.

- Синтезированы и охарактеризованы гибридные композиты на основе неорганических оксидов циркония, титана и кремния на базе привитых ионообменных мембран. Установлено, что внедрение наночастиц оксида циркония приводит к понижению ионной проводимости и росту селективности, а для оксида кремния наоборот. Внедрение оксида титана практически не вызывало изменения проводимости и селективности.

- Исследован ряд сульфосодержащих катионообменных мембран, полученных радиационно-химической прививочной полимеризацией стирола (в том числе с добавлением дивинилбензола) в пленке гамма-облучённого полиэтилена. Показано, что проводимость сульфосодержащих катионообменных мембран образцов в протонной форме при 100%-ной относительной влажности, возрастает при увеличении степени прививки ПС и уменьшении количества сшивающего агента. Установлено, что при уменьшении относительной влажности, несмотря на то что проводимость мембран в протонной форме заметно снижается, ее величина тем больше, чем выше количество сшивающего агента. Селективность переноса катионов также возрастает с увеличением степени сшивки.

- Проведено сравнительное исследование эффективности привитых ионообменных мембран на основе ПМП в мембранно-электродных блоках водородно-воздушных топливных элементов и в процессе генерации электроэнергии методом обратного электродиализа (RED). Показана, эффективность этих мембран в данных процессах.

Полученные в диссертационной работе привитые ионообменные мембраны и гибридные композиты на их основе являются перспективными материалами для различных мембранных процессов, включая водородную энергетику и обратный электродиализ, что определяет **практическую значимость проведенных исследований.**

Обоснованность и достоверность полученных результатов обусловлена применением в исследовании современных физико-химических методов исследования (метод импедансной спектроскопии, метод ЯМР, методы калориметрии и ИК спектроскопии, ЭПР-спектроскопии), корректным использованием математических методов обработки экспериментальных данных с учетом современных теоретических представлений в области кинетики химических реакций и ионного переноса. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на многочисленных конференциях и научных семинарах и опубликованы в рецензируемых научных журналах с высоким импакт фактором.

Краткая характеристика основного содержания диссертации. Рецензируемая диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 122 страницах и содержит 15 таблиц, 42 рисунка. Список литературы включает 219 наименований.

Введение содержит обоснование выбора темы исследования, а также определение научной новизны и практической значимости работы.

В обзоре литературы рассмотрены строение, синтез и физико-химические свойства ионообменных мембран в том числе привитых. Проанализирован ряд известных взаимосвязей «состав-структура-свойства» для некоторых типов материалов. Рассмотрено влияние строения полимерных мембран на их транспортные характеристики. Описаны основные приложения ионообменных мембран в области водоподготовки и получения электроэнергии. Обзор в достаточно полной степени отражает современное состояние научного знания в выбранной области.

В экспериментальной части описаны методики синтеза и функционализации привитых сополимеров на основе полистирола и полиалифатических плёнок, приведены конструкции разработанных установок для различных методов синтеза мембран и их апробации для практических приложений, описаны методы характеристики исследуемых материалов.

В обсуждении результатов подробно рассмотрено строение и свойства исследуемых мембранных материалов, описаны наблюдаемые закономерности «синтез-структура-свойства» характерные для новых материалов на основе различных привитых сополимеров, рассмотрено влияние состояния воды и влагосодержание на подвижность ионов в мембранах, описаны результаты тестирования полученных мембран в топливных элементах.

Выводы адекватны и соответствуют полученным результатам и задачам работы. Список литературы обширен и содержит современные научные ссылки по исследуемой теме. Работа аккуратно оформлена.

К содержанию работы могут быть сделаны следующие **замечания**:

1. Непонятно почему в качестве базовой плёнки для синтеза привитого сополимера методом УФ-активации был выбран полиметилпентен.

2. Автору следовало пояснить критерии выбора допантов для синтеза гибридных мембран (диоксид кремния, циркония и титана).
3. В тексте диссертации следовало указать точность измерения чисел переноса.
4. Имеются опечатки: стр. 19-длинные (длины) и 40 – длинная (длина); стр.35 – концентрация функциональных; с. 39 в названии подраздела «Экспериментальное определение диффузионного потенциала» вместо диффузионного потенциала должно быть написано диффузионной проницаемости; с.104 «... Доннона...» - Доннана. В формулах (12)–(13) на стр. 36 не определены величины - a_{\pm}^c , a_{\pm}^c .

Указанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Голубенко Д. В.

Общее заключение.

Основные результаты диссертации опубликованы в 24 научных работах, в том числе в 8-ми научных статьях в рецензируемых журналах.

Результаты диссертационного исследования прошли апробацию на нескольких конференциях и научных семинарах.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации и характеризуют результаты проведенных исследований диссертантом.

Диссертационная работа Голубенко Д.В. «Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки», является завершённой научно-квалификационной работой, которая по критериям актуальности, научной новизны, обоснованности и достоверности выводов соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждённого постановлением Правительства

Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842) и 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твёрдого тела.

Профессор Департамента математики

Финансового университета,

д.ф.-м.н., профессор

Валерий Вячеславович Угрозов

125993 (ГСП-3), г. Москва, Ленинградский просп., 49,

телефон: +7(495)5531268, E-mail: vvugrozov@fa.ru



СВЕДЕНИЯ ОБ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Голубенко Даниила Владимировича на тему «Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки» представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела

Фамилия Имя Отчество оппонента	Угрозов Валерий Вячеславович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	05.17.18- мембраны и мембранная технология
Учёная степень и отрасль науки	доктор физико-математических наук
Учёное звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное образовательное бюджетное учреждение высшего образования «Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации» (Финансовый университет)
занимаемая должность	профессор
Почтовый индекс, адрес	125993, Москва, Ленинградский пр-т, д.49
Телефон	+7(495)5531268
Адрес электронной почты	vvugrozov@fa.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ugrozov V. V., Filippov A. N. Influence of Adsorption Kinetics on Gas Transfer through a Composite Membrane //Colloid Journal. – 2021. – Т. 83. – №. 4. – С. 513-517. 2. Ugrozov V. V., Volkov A. V. The Effects of the Viscous Flow of a Gas and the Porous Structure of a Support on the Permeability of a Composite Membrane //Colloid Journal. – 2020. – Т. 82. – №. 5. – С. 597-603. 3. Ugrozov V. V., Volkov A. V. Asymmetry of Gas Transfer through a Composite Membrane//Colloid Journal. – 2020. – Т. 82. – №. 2. – С. 194-199. 4. Ugrozov V. V. The Influence of Structural Heterogeneity of Layers of a Two-Layer Membrane on Diffusion Transfer //Colloid Journal. – 2019. – Т. 81. – №. 2. – С. 187-193. 5. Ugrozov V. V., Bahtin D.S., Balynin A.V., Polevaya V.G., Volkov A. V.// Effect of Support on Gas Transport Properties of PTMSP/UFFK and PTMSP/MFFK-1 Composite Membranes// Membranes and Membrane Technologies, 2019, Vol. 1, No. 6, pp. 347–352. 6. Ugrozov V. V. Asymmetry of Hydrogen . //Colloid Journal. – 2018. – Т. 80. – №. 3. – С. 326-330.

	<p>7. Ugrozov V. V. Mathematical Simulation of Gas Transfer through a Bilayer Membrane with Account for Adsorption Kinetics//Colloid Journal. – 2018. – Т. 80. – №. 3. – С. 207-213.</p> <p>8. Ugrozov V. V. Hydrogen diffusion transfer through an asymmetric three-layer vanadium membrane //Colloid Journal. – 2017. – Т. 79. – №. 4. – С. 549-555.</p> <p>9. Ugrozov V. V. Mathematical simulation of atomic hydrogen diffusion transfer through a multilayer metal membrane at finite pressures// Colloid Journal. – 2017. – Т. 79. – №. 1. – С. 138-143.</p>
--	--

Профессор Департамента математики
 Финансового университета,
 д.ф.-м., профессор



Валерий Вячеславович Угрозов

125993 (ГСП-3), г.Москва, Ленинградский просп.,49,
 телефон: +7(495)5531268, E-mail: vvugrozov@fa.ru

Подпись Угрозова В.В. заверяю:
 специалист по к/д
 (Александр / О.В. Александровский)

