



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Кубанский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Ставропольская ул., д. 149, г. Краснодар, 350040

Тел.: (861) 219-95-02; факс: (861) 219-95-17;

e-mail: rector@kubsu.ru; http://www.kubsu.ru

ОКПО 02067847; ОГРН 1022301972516;

ИНН/КПП 2312038420/231201001

№ 347/06.14.05
На № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и
инновациям

ФГБОУ ВО «КубГУ»

канд. хим. наук Шарафан М.В.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Голубенко Даниила Владимировича** на тему **«Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – **Химия твёрдого тела (Химические науки)**

Актуальность темы диссертации

В настоящее время одной из актуальных проблем является получение новых типов ионпроводящих материалов для применения в электромембранных процессах, с помощью которых решается широкий ряд проблем - от получения «зелёной» электроэнергии в топливных элементах и проточных источниках тока, до разделения, концентрирования, обессоливания электролитов в электродиализных модулях. Для обеспечения максимальной эффективности процессов необходимо создавать оптимальные с экономической и практической точки зрения мембраны.

В этом плане интересным являются мембранные материалы, полученные радиационно-индуцируемой прививочной сополимеризацией. Данный метод получения сополимеров удобен именно для создания и для контроля состава/структуры тонких плёнок. Для оптимизации структуры

привитых ионообменных мембран под требования определённых задач и процессов необходимо не только установить закономерности между условиями синтеза и структурой мембран, но и исследовать механизм транспорта ионов и молекул в этом типе материалов. В связи с этим диссертационная работа Голубенко Д.В., посвященная синтезу и исследованию транспортных свойств новых ионообменных мембран на основе привитых сополимеров, является **актуальным** научным исследованием. Актуальность темы диссертации Голубенко Д.В. подтверждается тем, что большая часть исследований при ее подготовке была выполнена в рамках проектов Российского научного фонда, а также тем, что ее результаты, представленные автором на международных и всероссийских профильных конференциях, были высоко оценены научным сообществом. Кроме этого, актуальность и высокий уровень полученных результатов подтверждаются публикациями в высокорейтинговых научных изданиях.

Содержание, достоверность и новизна основных выводов и результатов диссертации

Диссертация Голубенко Д.В. по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, трёх глав, выводов, списка использованных источников (219 наименований). Работа изложена на 122 страницах печатного текста, содержит 11 таблиц и 45 рисунков.

В первой главе дается достаточно подробный обзор литературы по структуре ионообменных материалов и синтезу привитых ионообменных мембран. Особое внимание уделено базовым транспортным свойствам мембранных материалов – таким как ионная проводимость и селективность. Кратко рассмотрены гибридные композиционные мембраны, их строение и свойства, а также основные электромембранные процессы, в которых используются или могут быть использованы разрабатываемые и исследуемые

соискателем материалы. Обсуждены также требования, которые эти процессы предъявляют к мембранам.

Во второй главе описаны экспериментальные методы синтеза и получения мембран, методы исследования их структурных и транспортных характеристик, метод тестирования разработанных материалов в топливном элементе и методика расчёта теоретической мощности установки обратного электролиза.

Основные полученные результаты и их обсуждение представлены в третьей главе. Здесь автором описаны наблюдаемые закономерности «синтез-структура-свойства», характерные для новых материалов на основе различных привитых сополимеров, рассмотрено влияние состояния воды и влагосодержания на подвижность ионов в мембранах, описаны результаты тестирования полученных мембран в топливных элементах.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации Голубенко Д.В. результатов подтверждаются системным подходом автора к синтезу и исследованию мембран; использованием современных физических методов изучения их структурных характеристик (просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ЯМР и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, ИК-спектроскопии) и транспортных свойств.

Все основные результаты настоящей диссертации отличаются несомненной **новизной**. Разработан новый метод синтеза привитого сополимера полиметилпентена и полистирола с помощью УФ-активации. На основе нового привитого сополимера получена и охарактеризована серия катионообменных мембранных материалов. С помощью различных физико-химических методов впервые исследована зависимость подвижности ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ и молекул воды в привитых катионообменных материалах на

основе сульфированного полистирола от состава мембран и внешних условий.

Ценность результатов для науки и техники

Научная ценность полученных Голубенко Д.В. результатов заключается в углублении знаний в области химии привитых сополимеров и расширении возможностей мембранного материаловедения. Благодаря оптимизации состава и метода синтеза, получена серия привитых катионообменных мембранных материалов с соотношением ионной проводимости и селективности, превосходящим многие известные коммерческие материалы. Привитые ионообменные мембраны на основе полистирола и полиметилпентена были протестированы в топливном элементе, в котором они показали мощность на одном уровне с коммерческой перфторированной мембраной Nafion®. Впервые получены и охарактеризованы гибридные привитые ионообменные мембраны, допированные неорганическими оксидами циркония, титана и кремния. Для объяснения уменьшения ионообменной ёмкости и проводимости гибридных композитов, допированных основными оксидами, например ZrO_2 , предложен механизм образования солевых мостиков между функциональными группами мембраны и поверхностью частиц.

Основное содержание работы отражено в 8 статьях, рецензируемых в базах данных WoS и Scopus, а также в 16 тезисах докладов научных конференций. В результате проведённого анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Голубенко Д.В., можно заявить, что **поставленные цели и задачи выполнены**. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Стоит отметить, что общее число статей Голубенко Д.В., индексируемых в Scopus, равно 25, индекс Хирша 10. Объем суммарных научных достижений соискателя существенно превосходит те результаты,

которые представлены в диссертационной работе. Нет сомнения в том, что в оцениваемой диссертации автор изложил наиболее интересные и важные результаты. Однако не менее интересные результаты получены также в исследованиях по поверхностной модификации ионообменных мембран, позволившей получить мембраны, селективные к переносу однозарядных ионов по сравнению с многозарядными.

Вместе с тем в диссертационной работе Голубенко Д.В. имеются отдельные недостатки:

1. В ходе модификации мембран оксидом кремния методом *in situ* их длительное время выдерживали в спиртовом растворе прекурсора. Известно, что выдерживание перфторированных мембран в этиловом спирте приводит к существенному увеличению их влагосодержания. При обсуждении полученных результатов следует учитывать, что наблюдаемые изменения в структурных и транспортных характеристиках мембраны могут быть и результатом действия спирта.

2. Значения ионной проводимости мембран определены разностным методом в контакте с 0.5М раствором хлорида натрия. Чем обоснован выбор этой достаточно высокой концентрации, для которой вклад коионов в значение ионной проводимости мембран может стать значимым?

3. Для характеристики селективности мембран в диссертационной работе использовались так называемые потенциостатические числа переноса, оцениваемые из значения мембранного потенциала. Такие числа переноса называют также «кажущимися», поскольку их значения зависят не только от потоков катионов и анионов, но и от переноса воды через мембрану. Возникает вопрос, почему числа переноса не измерялись из экспериментов по обессоливанию (метод Гитторфа)? Почему авторы не пользовались другой оценкой, в которой «истинные» числа рассчитываются из значений удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембраны?

4. В целом диссертационная работа написана ясным и грамотным языком, с корректным использованием терминологии в данной области науки. Тем не менее, встречаются не совсем удачные высказывания. Например, в автореферате, с. 7, написано «Влагосодержание и, как следствие, концентрация функциональных групп». На самом деле, влагосодержание является функцией концентрации функциональных групп и других параметров, таких как степень сшивки. Выражение в подписи к рис. 5 в автореферате «Зависимость потенциометрических чисел переноса мембран от их ионной проводимости» тоже нельзя признать удачным. И потенциометрические числа переноса, и ионная проводимость мембраны зависят от таких свойств мембраны как концентрация функциональных групп, степень сшивки, параметры структуры и др. Более корректным выглядела бы подпись «Корреляция между потенциометрическими числами переноса мембран и их ионной проводимостью». Корреляция двух величин может свидетельствовать о существовании общей причины, хотя сами явления напрямую между собой могут не взаимодействовать.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки результатов диссертационной работы Голубенко Д.В. По актуальности, поставленной цели, научной новизне, практической значимости результатов диссертация на тему «Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки» соответствует следующим пунктам паспорта специальности 02.00.21 – Химия твёрдого тела (Химические науки):

П.1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; П.2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; П.3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных

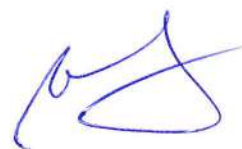
реагентов; П.5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; П.6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; П.7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

Результаты проведённых исследований могут быть использованы в учебной и практической деятельности в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, ФГБУН Институте проблем химической физики РАН, ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет», а также в учебных ВУЗах по профильным направлениям подготовки.

Таким образом, рассмотренная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, 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 (Химические науки).

Диссертация Голубенко Д.В. рассмотрена, отзыв заслушан и одобрен на заседании семинара лаборатории Ионообменных мембран и процессов кафедры физической химии ФБОУ ВО «Кубанский государственный университет» и на заседании кафедры физической химии 19.10.2021, протокол №4.

Доктор химических наук, профессор,
и.о. зав. кафедрой физической химии
Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Кубанский
государственный университет»,



Шельдешов Николай Викторович

Доктор химических наук,
(специальность 02.00.05 Электрохимия),
профессор Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Кубанский государственный
университет», зав. лабораторией



Никоненко Виктор Васильевич

350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская 149
e-mail: v_nikonenko@mail.ru
телефон: (861) 219-95-73



СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 (Химические науки)

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»
Сокращённое наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «КубГУ»
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
Веб-сайт	https://www.kubsu.ru/ru
Телефон	+7 (861) 219-95-02
Адрес электронной почты	rector@kubsu.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Highly selective separation of singly charged cations by countercurrent electromigration with a track-etched membrane / D.Y. Butylskii et al. // Journal of Membrane Science. – 2021. – P. 119449. 2. Modification of a heterogeneous cation-exchange membrane by Ti-Si based particles to enhance electroconvection and mitigate scaling during electrodialysis / V.V. Gil et al. // Electrochimica Acta. – 2021. – Vol. 391. – P. 138913. 3. Ion and molecule transport in membrane systems, Edited by V. Nikonenko and N. Pismenskaya // MDPI. – 2021. – 368 pp.. 4. Physicochemical and electrochemical

characterization of Nafion-type membranes with embedded silica nanoparticles: Effect of functionalization / M.V. Porozhnyy et al. // *Electrochimica Acta.* – 2021. – Vol. 370. – P. 137689.

5. Transport Characteristics of CJMAED™ Homogeneous Anion Exchange Membranes in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Solutions / V. Sarapulova et al. // *International journal of molecular sciences.* – 2021. – Vol. 22. – №. 3. – P. 1415.

6. A comprehensive mathematical model of water splitting in bipolar membranes: Impact of the spatial distribution of fixed charges and catalyst at bipolar junction / S.A. Mareev et al. // *Journal of Membrane Science.* – 2020. – Vol. 603. – P. 118010.

7. Evaluation of the ideal selectivity and the performance of selectrodialysis by using TFC ion exchange membranes / W. Wang et al. // *Journal of Membrane Science.* – 2019. – Vol. 582. – P. 236-245.

8. Modelling of anion-exchange membrane transport properties with taking into account the change in exchange capacity and swelling when varying bathing solution concentration and pH / A. E. Kozmai et al. // *Journal of Membrane Science.* – 2019. – Vol. 590. – P. 117291.

9. Concentration dependencies of diffusion permeability of anion-exchange membranes in sodium hydrogen carbonate, monosodium phosphate, and potassium hydrogen tartrate solutions / N. Pismenskaya et al. // *Membranes.* – 2019. – Vol. 9. – №. 12. – P. 170.

10. Can the electrochemical performance

	<p>of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes? / N.D. Pismenskaya et al. //Journal of Membrane Science. – 2018. – Vol. 566. – P. 54-68.</p> <p>11. A simple model for the response of an anion-exchange membrane to variation in concentration and pH of bathing solution / A.E. Kozmai et al. // Journal of Membrane Science. – 2018. – Vol. 567. – P. 127-138.</p> <p>12. Modelling of ion transport in electromembrane systems: Impacts of membrane bulk and surface heterogeneity / V. Nikonenko et al. //Applied Sciences. – 2019. – Vol. 9. – №. 1. – P. 25.</p> <p>13. Effect of ampholyte nature on current-voltage characteristic of anion-exchange membrane / E. D. Melnikova et al. // Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 285. – P. 185-191.</p> <p>14. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes / S.A. Mareev et al. //Journal of membrane science. – 2018. – Vol. 563. – P. 768-776.</p> <p>15. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques / N. Kononenko et al. //Advances in colloid and interface science. – 2017. – Vol. 246. – P. 196-216.</p>
--	--

Проректор по научной работе и инновациям
 ФГБОУ ВО «КубГУ»
 канд. хим. наук Шарафан М.В.
 « 20 » Октября 2021 г.

