

УТВЕРЖДАЮ



Директор по научной работе
и инновациям ФГБОУ ВО «КубГУ»,
кандидат химических наук, доцент
Михаил Владимирович Шарафан

«27» декабря 2023 г.

Отзыв ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» на диссертационную работу Локтионова Павла Андреевича на тему «Электродвижущая сила и ионный транспорт в цепи двух водородных электродов с водными растворами кислоты и щелочи в качестве электролитов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

В настоящее время технология преобразования химической энергии в электрическую – одна из наиболее конкурентоспособных технологий альтернативной энергетики с энергетической, экологической и экономической точек зрения. Разработка и усовершенствование современных кислотно-щелочных проточных батарей представляется особенно актуальным, поскольку в таких устройствах используются не только доступные электролиты, но такие химические источники тока можно использовать для утилизации кислых и щелочных сточных вод, которые в больших количествах производятся на различных предприятиях по всему миру. Однако значения удельной мощности и коэффициента полезного действия (КПД) нейтрализационных проточных батарей (НПБ) в настоящее время существенно уступают таковым для традиционных проточных редокс-батарей. Данное обстоятельство обуславливает необходимость разработки оптимизированных новых типов мембранно-электродных блоков НПБ с селективным переносом ионов при нейтрализации или генерации кислоты и щелочи при высокой плотности ионного тока.

Таким образом, диссертационная работа Локтионова П.А. посвященная разработке, теоретическому описанию и экспериментальной апробации электрохимической цепи для преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлении, а также выявлению факторов, ограничивающих скорость и КПД этого преобразования в проточных батареях, являются актуальными для электрохимической энергетики.

Актуальность работы также подтверждается тем, что исследование было выполнено в рамках ряда программ, поддержанных Министерством науки и высшего образования РФ в рамках темы Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер АААА-А19-119061890019). Часть работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126).

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Локтионова Павла Андреевича выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Представленная диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения с общими выводами и списка литературы (165 ссылок). Работа изложена на 160 страницах, содержит 57 рисунков и 1 таблицу.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены новизна результатов и их теоретическая и практическая значимость, приведены сведения о методологии работы, сформулированы основные положения.

В **первой главе** приведен анализ литературы по теме проточных батарей. Рассмотрены принцип работы таких устройств, способы организации цепи для преобразования энергии с указанием их достоинств и недостатков. Особое внимание уделено анализу характеристик известных НПБ и источникам потерь производительности. С учетом достоинств и недостатков известных НПБ предложена новая двухмембранная ячейка НПБ с водородными электродами.

Во **второй главе** приведены методы исследований, использованные в диссертационной работе. Описаны электрохимические ячейки для исследования электродов и ионообменных мембран, методики исследования мембранно-электродных блоков, представлены единичные гальваностатические испытания и циклические заряд-разрядные испытания.

Третья глава диссертации посвящена теоретической оценке производительности энергетического цикла конверсии химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию с использованием предложенной цепи. Представлена серия уравнений, описывающих равновесие в предложенной НПБ. Предложена 0-мерная модель, предназначенная для построения гальваностатических кривых и расчета отношения средних значений энергии для этапов разряда и заряда.

В четвертой главе приведены результаты исследования прототипа двухмембранной ячейки с водородными электродами для взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электричество: приведены значения напряжения разомкнутой цепи и вольтамперные характеристики ячейки, а также результаты гальваностатических испытаний.

В пятой главе описан подход по повышению производительности двухмембранной ячейки НПБ с водородными электродами за счет оптимизации структуры электродов и способа подачи реагентов реакций окисления и выделения водорода (РОВ/РВВ) на каталитический слой. Предложены модификации полупространства газодиффузионных водородных электродов (ГДЭ) и самих водородных электродов, обеспечивающие прямой контакт водного электролита с каталитическим слоем при одновременном обеспечении диффузии водорода через микропористый слой к катализатору и позволяющие перейти к исследованию ВАХ ячейки с более концентрированными электролитами от 1 до 5 М.

В шестой главе приведена оценка возможности использования тепловой энергии низкого потенциала в энергетическом цикле конверсии химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию. Исследование температурной зависимости потенциалов водородных электродов позволило установить наличие положительной термо-ЭДС у обоих электродов НПБ. Предложен энергетический цикл для прямого преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электричество, основанный на чередовании нагрева и охлаждения НПБ в процессе ее функционирования. Предложена электрохимическая цепь для непрерывного преобразования тепловой энергии, состоящая из двух последовательно подключенных ячеек НПБ, функционирующих при разной температуре.

Оценка новизны полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

- дано теоретическое описание функционирования предложенного в данной работе МЭБ, на основании которого проведен расчет вольтамперных характеристик, заряд-разрядных кривых, а также соответствующих значений удельной мощности и КПД;

- экспериментально апробирован способ отдельной подачи компонентов токогенерирующей реакции НПБ (газообразного водорода и раствора щелочи или кислоты) в реакционную зону полуэлементов МЭБ, обеспечивающий высокие для НПБ энергоемкость, мощности и энергоэффективности;

- продемонстрирована прямая и обратная конверсия химической энергии нейтрализации в электроэнергию в предложенной электрохимической цепи с использованием водородных электродов, функционирующей в условиях самообеспечения газообразным редокс-компонентом – водородом;

- предложен энергетический цикл для непрерывного преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию, в основе которого лежит использование двух последовательно соединенных ячеек НПБ с положительной термо-ЭДС, функционирующих при различной температуре.

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

Достоверность полученных результатов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса современных физико-химических методов исследования на современном сертифицированном оборудовании. Экспериментальные результаты воспроизводимы, согласуются с данными литературы. В работе использованы известные теоретические и методические подходы, результаты которых не противоречат друг другу. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, входящих в международные реферативные базы данных Scopus и Web of Science. Результаты диссертации обсуждались на международных и российских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Практическая и теоретическая значимость результатов работы и рекомендации по ее использованию.

Практическая значимость настоящей работы состоит в создании единичной ячейки НПБ нового типа, функционирующей с производительностью достигшей уровня традиционных ПРБ: удельная энергоемкость до 47 Вт*ч/л, максимальная удельная мощность разряда до 87 мВт/см², а также энергоэффективность до 74 % при 40 мА/см². Также важным результатом является предложенный энергетический цикл для непрерывного преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию, в основе которого лежит использование двух последовательно соединенных ячеек НПБ с положительной термо-ЭДС, функционирующих при различной температуре.

Развиты теоретические представления осуществления процессов в проточной батарее нейтрализационного типа, состоящей из двух водородных электродов, разделенных двумя мембранами и солевым пространством. Пред-

ложена 0-мерная модель для описания взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию в предложенной электрохимической цепи. Показано, что сопоставлением измеренных и рассчитанных характеристик ячейки (НРЦ, ВАХ, заряд-разрядные кривые) можно проводить качественный и количественный анализ факторов, определяющих характеристики НПБ, а также оказывать целенаправленное воздействие на них.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в научных учреждениях и коммерческих компаниях, занимающихся исследованием, разработкой и созданием химических источников тока: ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН.

Общие замечания

Диссертационная работа Локтионова Павла Андреевича производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже вопросов и замечаний дискуссионного характера:

1. В настоящее время в области электрохимических источников тока наблюдается тенденция к уменьшению объемов использования платины в качестве электрокатализатора. Предложенная автором схема основана на протекании водородных реакций на обоих газодиффузионных электродах, содержащих Pt/C каталитический слой, что в перспективе в значительной степени будет сдерживать их коммерциализацию. Есть ли возможность заменить используемые материалы на бесплатиновые или с меньшим ее содержанием, например, биметаллические?

2. В модели превращения энергии химической реакции в электрическую, представленной в разделе 3.2 диссертации, не учитывается парциальное давление водорода. Является ли оно одинаковым для обоих электродов или его влиянием пренебрегается?

3. На рисунке 33 представлены экспериментальные и рассчитанные по модели гальваностатические кривые процессов заряда и разряда батареи. Для рассчитанных разрядных кривых в области малых зарядов наблюдается падение потенциала, которое отсутствует на экспериментальных зависимостях. Есть ли объяснение наблюдаемым расхождениям в ходе зависимостей?

4. На рисунке 30 диссертации предельный ток и максимальная удельная мощность ячейки нейтрализационной проточной батареи немонотонно зависят от концентрации электролитов. Есть ли какая-то рабочая гипотеза о возможных причинах данного явления.

5. Достаточно мало внимания уделяется свойствам ионообменных мембран. Так, например, в работе не представлены их паспортные физико-химические характеристики, такие как обменная емкость и влагосодержание. Также автор упоминает по тексту «побочный ионный транспорт» через мембраны, однако анализ селективности мембран не представлен. В предложенной модели не учитывается зависимость электропроводности мембраны от температуры и селективности от концентрации.

6. Интересным представляется раздел, посвященный использованию термо-ЭДС топливной ячейки для преобразования тепловой энергии в электрическую. Автором в тексте упоминается использование теплообменников. Какова их роль и будет ли существенное отличие в функционировании устройства без них?

7. Работа не лишена опечаток, просторечий и несогласованных предложений, например, на стр. 24 «РОВ/РВВ (уравнения 9 и 10)», однако уравнения 9 и 10 соответствуют реакциям с участием кислорода, а не водорода, стр. 30 «как РВВ, так и РВВ», стр. 138 «мощно» вместо «можно» и другие. Следует отметить, что в списке цитируемых источников практически отсутствуют работы российских авторов, работающих в области исследования и применения ионообменных мембран. В результате перевода иностранных работ на русский язык автор предлагает свои термины взамен устоявшимся в данной области: расщепление соли, мембранный триплет, однопроводный и другие.

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

Заключение

В целом, диссертация Локтионова Павла Андреевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне, в которой изложены новые научно обоснованные предложения по созданию нейтрализационных проточных батарей с высокими техническими показателями, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие современных химических источников

тока. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы. Диссертационная работа соответствует направлениям исследований паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия: п.п. 4, 10.

Диссертационная работа отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п.п. 9-11, 13-14 (в действующей редакции), а ее автор Локтионов Павел Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Диссертация Локтионова Павла Андреевича «Электродвижущая сила и ионный транспорт в цепи двух водородных электродов с водными растворами кислоты и щелочи в качестве электролитов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия рассмотрена и отзыв одобрен на заседании кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет», протокол № 6 от 27 декабря 2023 года.

Заведующая кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
доктор химических наук, доцент

Ирина Владимировна Фалина

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149
Тел.: +7 (861) 219-95-02, e-mail: rector@kubsu.ru

