

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе
Локтионова Павла Андреевича на тему: «Электродвижущая сила и ионный транспорт в цепи двух водородных электродов с водными растворами кислоты и щелочи в качестве электролитов», представленной на соискания
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6 – Электрохимия

Актуальность темы диссертации. Нейтрализационные проточные батареи (НПБ) – тип проточных химических источников тока, способных осуществлять конверсию химической энергии реакции нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлениях. Основным источником электродвижущей силы (ЭДС) таких устройств является специальным образом создаваемый и поддерживаемый в процессе работы градиент pH в отрицательном и положительном полуэлементах устройства, разделенных полимерными ионообменными мембранами.

В настоящее время известные модели НПБ по своим удельным характеристикам и коэффициентам полезного действия (КПД) существенно уступают таковым для традиционных проточных редокс-батарей (ПРБ). Данное обстоятельство обуславливает необходимость разработки новых типов мембранно-электродных блоков (МЭБ) НПБ, оптимизированных по ряду параметров: способность обеспечить перенос ионов при нейтрализации или генерации кислоты и щелочи при высокой плотности ионного тока, высокие значения ЭДС и удельной энергоемкости, селективность переноса ионов через мембраны даже в условиях больших концентрационных градиентов.

Для более глубокого понимания основных закономерностей функционирования нейтрализационных проточных батарей и расширения потенциала их практического применения требуется формирование методологии их совершенствования, способной предсказывать параметры, от которых зависят выходные характеристики НПБ. В этой связи тема представленной диссертационной работы Локтионова П. А. является актуальной.

Целью диссертационной работы являлось разработка, теоретическое описание и экспериментальная апробация электрохимической цепи для преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и

обратном направлении, а также выявление факторов, ограничивающих скорость и КПД этого преобразования.

Для достижения цели работы соискателем решались **следующие задачи:**

1) установление закономерности возникновения ЭДС в цепи двух водородных электродов, погруженных в растворы HCl и NaOH и разделенных анионо- и катионообменной мембранами с сепаратором и раствором NaCl: $(-)\text{H}_2, \text{Pt-C}, \text{NaOH} \parallel \text{NaCl} \parallel \text{HCl}, \text{Pt-C}, \text{H}_2 (+)$;

2) разработка теоретической модели, описывающей ионный перенос в предложенной электрохимической цепи в условии наложения внешнего электрического поля, для оценки параметров энергетического цикла взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию;

3) определение кинетических параметров реакций окисления и выделения водорода на газодиффузионных электродах, контактирующих с растворами HCl и NaOH; измерение поляризационного сопротивления и факторов, влияющих на плотность тока описанных электродов;

4) разработка и исследование мембранно-электродных блоков (МЭБ) с токогенирующей реакцией нейтрализации растворов HCl и NaOH; экспериментальное определение напряжения разомкнутой цепи, мощности и КПД обратимого преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию; исследование факторов, влияющих на плотность разрядного тока и снижающих КПД МЭБ батареи предложенного типа;

5) оценка применимости предложенной электрохимической цепи НПБ для конверсии тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения с общими выводами и списка литературы. Работа изложена на 160 страницах, содержит 57 рисунков и 1 таблицу. Список литературы содержит 165 библиографических наименований.

Диссертационная работа выполнена при поддержке Министерства 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 РФ в рамках Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126).

Научная новизна.

1. Предложена новая концепция электрохимической цепи и дизайн реализующего ее МЭБ с двумя водородными электродами для превращения

химической энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлении: $(-)\text{H}_2$, Pt-C, NaOH || NaCl || HCl, Pt-C, $\text{H}_2(+)$, в которой в качестве электролитов использованы растворы кислоты HCl, щелочи NaOH и соли NaCl.

2. Дано теоретическое описание функционирования предложенного МЭБ, на основании которого проведен расчет вольтамперных характеристик (ВАХ), заряд-разрядных кривых, а также соответствующих значений удельной мощности и КПД.

3. Впервые экспериментально апробирован способ отдельной подачи компонентов токогенерирующей реакции НПБ (газообразного водорода и раствора щелочи или кислоты) в реакционную зону полужелезов МЭБ, обеспечивающий рекордные для НПБ энергоемкость (до 47 Вт·ч/л), мощности (до 87 мВт/см²) и энергоэффективности (до 73 % при 40 мА/см²).

4. Впервые 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.

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

Теоретическая и практическая значимость.

Развиты теоретические представления осуществления процессов в проточной батарее нейтрализационного типа, состоящей из двух водородных электродов, разделенных двумя мембранами и солевым пространством, использующей в качестве электролитов растворы HCl, NaOH и NaCl.

Предложена 0-мерная модель для описания взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию в исследуемой электрохимической цепи. Полученная модель предназначена для расчета гальваностатических заряд-разрядных кривых МЭБ НПБ и соответствующих значений удельной мощности, а также кулоновской эффективности, средних напряжений в ходе заряд-разрядного цикла.

Показано, что сопоставлением измеренных и рассчитанных характеристик ячейки (напряжение разомкнутой цепи (НРЦ), ВАХ, заряд-

разрядные кривые) можно проводить качественный и количественный анализ факторов, определяющих характеристики НПБ, а также оказывать целенаправленное воздействие на них.

Практическая значимость настоящей работы состоит в разработке и проверке возможностей предлагаемого энергетического цикла взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию для ее получения или запасания. Наиболее важным практически-значимым итогом работы является демонстрация единичной ячейки НПБ нового типа, функционирующей с производительностью, впервые 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.

Методология и методы исследования. Методология работы строится на известных решениях в области проточных химических источников тока и теоретических представлениях о переносе ионов в полимерных ионообменных мембранах, а также кинетике реакций окисления и выделения водорода (РОВ/РВВ) в средах с различным рН.

Для исследования компонентов МЭБ были применены как известные методы испытания электродов в полужайках, так и новый подход по измерению проводимости ионообменных мембран при помощи трехэлектродной ячейки с рабочим электродом оригинальной конструкции.

Для описания превращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию была построена 0-мерная модель предложенной цепи.

Электрохимические испытания МЭБ предложенной НПБ состояли в измерении стационарного значения НРЦ, регистрации ВАХ, проведения единичных гальваностатических испытаний в выбранных условиях, а также проведение циклических заряд-разрядных испытаний для серии электролитов различной концентрации. Для исследования потерь напряжения НПБ регистрировали ВАХ ячейки по 4-х электродной схеме с использованием МЭБ оригинальной конструкции. На основании измеренных данных определяли ключевые характеристики МЭБ (НРЦ, удельная мощность, поляризационное сопротивление, КПД) и сопоставляли их с рассчитанными значениями.

Испытания по использованию и прямому преобразованию тепловой энергии в энергетическом цикле преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию проводили с применением МЭБ при различной температуре.

Проводили описанные выше испытания по регистрации НРЦ и ВАХ и циклические заряд-разрядные испытания при различной температуре по результатам которых определяли:

- 1) возможность повышения КПД при помощи чередования нагрева/охлаждения в процессе циклирования;
- 2) основные характеристики (величина термо-ЭДС, удельная мощность, абсолютный и относительный КПД) прямого преобразования тепловой энергии в электроэнергию.

Степень достоверности результатов. Все экспериментальные результаты получены на современном сертифицированном оборудовании, воспроизводимы, согласуются с данными литературы. В работе использованы известные теоретические и методические подходы, результаты которых не противоречат друг другу. Кроме того, достоверность и научная значимость полученных данных подтверждаются положительным результатом независимой экспертизы и публикацией полученных результатов исследований в ведущих мировых журналах электрохимической направленности.

Публикации. По материалам диссертации соискателем совместно с соавторами опубликовано 5 статей в профильных рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ для опубликования результатов работ кандидатских диссертаций, и 5 тезисов докладов в сборниках материалов всероссийских и международных конференций.

Автореферат диссертации адекватно отражает содержание диссертационной работы.

Принципиальных замечаний нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые **вопросы, замечания и пожелания:**

1. Таблица 1, в которой представлен список наиболее релевантных работ по нейтрализационным проточным батареям (НПБ) (стр. 31-36), очень неудачно представлена (рассыпана на 5 стр.). Она лучше бы смотрелась, если ее распечатать в альбомном формате с уменьшенным размером шрифта и межстрочного интервала.

2. Требуется дополнительная проработка вопроса о сферах практического применения нейтрализационных проточных батарей.

Во-первых, сложная технология изготовления водородных ГДЭ с платиновыми катализаторами, работающих в прямом и обратном направлениях со сменой и направления подачи водорода на ГДЭ,

организация трех жидкостных потоков (H_2O , NaCl , H_2O) при заряде и трех жидкостных потоков (HCl , H_2O , NaOH) при разряде пока не позволяют НПБ составить конкуренцию проточным редокс-батареям (ПРБ), особенно, на основе органических редокс-систем, в качестве стационарных накопителей в энергосистемах с возобновляемыми источниками электроэнергии.

На сегодняшний день накопленная энергия с помощью ПРБ самая дешевая, их работоспособность достигает 20000 циклов, кулоновская эффективность – свыше 95 %, а главное у ПРБ емкость и мощность не зависят друг от друга: первая определяется объемом и концентрацией электролита, вторая – площадью электродов и количеством ячеек.

Во-вторых, использование платины в качестве катализатора в водородных электродах, также делает невозможной рекуперацию энергии нейтрализации из кислых и щелочных стоков. Прежде всего, это связано с отравлением платины примесями, которые находятся в сточных водах.

3. В работе предложена электрохимическая цепь для непрерывного преобразования тепловой энергии, состоящая из двух последовательно подключенных ячеек НПБ, функционирующих при разной температуре (рис. 55). Для оценки перспективности такого способа преобразования тепловой энергии необходимо было сравнить количество дополнительно полученной энергии с количеством теплоты, затраченной на нагревание и поддержание повышенной температуры второй ячейки. К сожалению, соискателем такое сравнение не проведено.

4. Положения, выносимые на защиту, сформулированы неудачно. В представленной форме они выражают суть проделанной работы (полученных результатов).

5. К сожалению, диссертация и автореферат не лишены технических ошибок.


Однако эти замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

На основании выше изложенного считаю, что диссертационная работа П. А. Локтионова на тему «Электродвижущая сила и ионный транспорт в цепи двух водородных электродов с водными растворами кислоты и щелочи в качестве электролитов» по своей актуальности, научной новизне и практической значимости вносит существенный вклад в разработку методологии совершенствования нейтрализационных проточных батарей и расширения потенциала их практического применения.

Диссертационная работа является завершенной научно-квалификационной работой, соответствующей по всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями и дополнениями), а автор работы, Локтионов П. А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 – Электрохимия.

Официальный оппонент:

профессор, доктор химических наук
по специальности 02.00.05 – Электрохимия,
заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

 Казаринов Иван Алексеевич

«25» 12 2023 г.

Адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: 8 (8452) 51-64-13

E-mail: kazarinovia@mail.ru

Подпись профессора Казаринова И. А.
заверяю:

Ученый секретарь СГУ, к.х.н., доцент


 Федусенко И. В.