

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Локтионова Павла Андреевича «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 исследования

Нейтрализационные проточные батареи (НПБ) – тип проточных химических источников тока, способных осуществлять конверсию химической энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлениях. Основным источником электродвижущей силы (ЭДС) таких устройств является намеренно создаваемый и поддерживаемый в процессе работы градиент pH в отрицательном и положительном полуэлементах устройства, разделенных полимерными ионообменными мембранами. С момента публикации первой работы по НПБ, было представлено два типа ячеек НПБ: трехмембранные ячейки с биполярной мембраной и ячейка с двумя водородными электродами, разделенными катионообменной мембраной. Оба способа организации электрохимической цепи принципиально пригодны для запасания и воспроизводства электроэнергии, но из-за ряда физических ограничений реализующих их устройств производительность последних существенно ниже таковой для традиционных проточных батарей. Данное обстоятельство, обуславливает необходимость разработки новых типов ячеек 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. Поэтому актуальность выбранной темы диссертационной работы Локтионова П.А. не вызывает сомнений.

Общая характеристика работы

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской

химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), в лаборатории электродных процессов в жидкостных системах отдела функциональных материалов для химических источников энергии. По своему содержанию и структуре работа полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук.

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.

Основные результаты получены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер АААА-А19-119061890019), а также в рамках Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126), что подтверждает актуальность темы исследования и плановый характер работы.

В работе Локтионова П.А. получен ряд **новых научных результатов**, имеющих **теоретическую и практическую значимость**. Предложен новый тип электрохимической цепи с двумя водородными электродами для преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлении. Дано теоретическое описание функционирования мембранно-электродного блока, реализующего предложенную электрохимическую цепь, на основании которого рассчитаны вольтамперные характеристики, заряд-разрядные кривые и соответствующие значения удельной мощности и КПД. Апробирован способ раздельной подачи газообразного водорода и растворов щелочи или кислоты в реакционную зону полужелезных элементов батареи, обеспечивающий высокую производительность последней. Продемонстрирована прямая и обратная конверсия энергии в предложенной электрохимической цепи в условиях самообеспечения водородных электродов газообразным редокс-компонентом. Наконец, 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 полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов

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 результатов и сформулированных выводов подтверждаются положительным результатом независимой экспертизы и публикацией полученных результатов исследований в ведущих мировых журналах электрохимической направленности.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в развитии теоретических представлений о процессе преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию 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 . Получена модель для расчета вольтамперных характеристик и гальваностатических кривых, при помощи которой можно проводить качественный и количественный анализ факторов, определяющих характеристики батареи, 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 запасаения. Наиболее важным практически-значимым итогом работы является демонстрация единичной ячейки НПБ нового типа, функционирующей с производительностью, впервые достигшей уровня традиционных ПРБ.

Замечания, вопросы и предложения по работе

Диссертационная работа Локтионова П.А. имеет логичную структуру, написана правильным научным языком. Ознакомившись с работой, я предлагаю диссертанту рассмотреть следующие замечания, вопросы и предложения:

- 1) На стр. 21 на Рис. 1 схематично поясняется степень готовности технологий НПБ различного типа. На этом рисунке или в комментариях к нему

целесообразно было бы указать численные значения уровней технологической готовности (TRL) для той или иной технологии НПБ.

- 2) На стр. 26 и 62 вместо «потерь КПД» следовало бы указать «снижение значений КПД»; на стр. 115 не вполне верно использовать термин «измеренный КПД», лучше использовать «рассчитанный на основе экспериментальных данных КПД».
- 3) На стр. 94 на Рис. 32 (являющимся производным от Рис. 31) наблюдается некоторые флуктуации зависимостей потерь напряжения на электродах от плотности тока. Чем объясняются такие «волнистые» формы кривых?
- 4) На стр. 142, в первом выводе по работе упомянуто, что «ЭДС впервые предложенной двухмембранной НПБ с водородными электродами определяется разницей потенциалов водородных электродов, погруженных в растворы HCl и NaOH, и достигает 910 мВ». Я считаю, что в таких случаях правильное использовать термин «разность потенциалов», а не «разница потенциалов», особенно когда речь идет о конкретном численном значении.
- 5) В ряде случаев, в том числе, в последнем абзаце стр. 92, используется термин «перенапряжение электрода». В классической электрохимии приняты следующие термины: «поляризация электрода» и «перенапряжение реакции». Я бы предложил, по возможности, следовать традиционной терминологии.
- 6) В работе присутствуют некоторые опечатки и незначительные небрежности, например:
 - на стр. 71, в 3-ей строке снизу не нужна открывающая скобка перед 29;
 - на стр. 26, в 7-ой и 6-ой строке снизу указано «в литературе имеется множество фундаментальных исследований», правильное было бы написать, например, что «в литературных источниках приводится информация о большом объеме фундаментальных исследований».

Заключение

Диссертация Локтионова Павла Андреевича «Электродвижущая сила и ионный транспорт в цепи двух водородных электродов с водными растворами кислоты и щелочи в качестве электролитов» является завершенной научно-квалификационной работой, соответствующей всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О

порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями и дополнениями), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент



Григорьев Сергей Александрович

доктор технических наук

(05.14.08 «Энергоустановки на основе возобновляемых видов энергии»),

доцент, профессор кафедры химии и электрохимической энергетики

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»)

Адрес: 111250, Россия, г. Москва, Красноказарменная улица, дом 14, стр. 1

Тел.: +7 495 362-72-06, E-mail: grigoryevsa@mpei.ru

14 декабря 2023 г.

Ученый секретарь Ученого совета

ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

к.т.н., доцент



Кузовлев Игорь Валентинович