

«УТВЕРЖДАЮ»:

Заместитель директора  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Федерального исследовательского центра

проблем химической физики  
и медицинской химии  
Российской академии наук  
д.х.н. Бадамшина Эльмира Рашатовна



«10» октября 2023 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального  
исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Диссертация Локтионова Павла Андреевича на тему «Электродвижущая сила и ионный транспорт в цепи двух водородных электродов с водными растворами кислоты и щелочи в качестве электролитов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия выполнена в лаборатории электродных процессов в жидкостных системах отдела функциональных материалов для химических источников энергии (ОФМХИЭ) ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Локтионов Павел Андреевич, 1996 г. рождения, гражданин РФ, в 2019 году окончил Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ), получив диплом магистра по направлению 18.04.01 Химическая технология.

В период подготовки диссертации с 01.10.2019 г. по 01.10.2023 г. Локтионов П. А. обучался в очной аспирантуре ФИЦ ПХФ и МХ РАН по направлению 04.06.01 Химические науки, специальность 1.4.6. Электрохимия. Диплом об окончании аспирантуры с результатами сдачи кандидатских экзаменов выдан в 2023 г.

В настоящее время соискатель работает в РХТУ в должности ассистента научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока» факультета нефтегазохимии и полимерных материалов.

Научный руководитель – Конев Дмитрий Владимирович, кандидат химических наук, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, отдел функциональных материалов для химических источников энергии, лаборатория электродных процессов в жидкостных системах, старший научный сотрудник.

Обсуждение диссертации Локтионова П.А. «Электродвижущая сила и ионный транспорт в цепи двух водородных электродов с водными растворами кислоты и щелочи в качестве электролитов» было проведено на заседании секции № 6 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН 26 сентября 2023 г. (протокол № 8).

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Локтионова П. А. посвящена разработке, теоретическому описанию и экспериментальной апробации электрохимической цепи с ЭДС, возникающей за счет градиента рН, реализующей конверсию энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлениях, а также выявлению факторов, ограничивающих скорость и КПД этого преобразования.

**Актуальность темы работы.** Нейтрализационные проточные батареи (НПБ) - тип проточных химических источников тока, способных осуществлять конверсию химической энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлениях. Основным источником ЭДС таких устройств является намеренно создаваемый и поддерживаемый в процессе работы градиент рН в отрицательном и положительном полуэлементах устройства, разделенных полимерными ионообменными мембранами.

С момента первого упоминания принципа работы подобных элементов в 1971 году было представлено несколько вариантов электрохимических цепей, разделяющихся на две группы. Первая из них представляет собой ячейку с биполярной мембраной, которая обеспечивает генерацию ЭДС, разделяя растворы кислоты и щелочи. Во второй группе устройств ЭДС определяется разницей потенциалов двух рН-зависимых водородных электродов, погруженных в растворы кислоты и щелочи, с ионным контактом между ними. Оба способа организации электрохимической цепи принципиально пригодны для запасаения и воспроизводства электроэнергии, но из-за ряда физических ограничений реализующих их устройств производительность последних существенно ниже таковой для традиционных проточных батарей. Вследствие этого основные характеристики НПБ (удельная мощность, отношение средних зарядов, напряжений и энергии заряжения/разряда за цикл) в настоящее время существенно уступают таковым для традиционных проточных батарей.

В связи с этим, **цель**, поставленная в работе Локтионова П.А., - 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, - является актуальной.

В качестве **наиболее существенных новых результатов**, полученных соискателем, можно выделить следующие:

1) Электрохимическая цепь, состоящая из двух водородных электродов, погруженных в электролиты с градиентом рН и разделенных мембранами с сепаратором, питаемым раствором соли, впервые предложена в качестве источника ЭДС в составе НПБ нового типа, позволяющей осуществлять прямое и обратное преобразование энергии нейтрализации в электроэнергию в заряд-разрядном цикле с теоретической плотностью хранимой энергии до  $47 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л}$  и удельной мощностью разряда до  $140 \text{ мВт/см}^2$ .

2) Установлено, что при использовании электролитов с растворенным водородом, удельная мощность НПБ лимитируется концентрационной поляризацией отрицательного водородного электрода, на котором протекает реакция окисления водорода, причем величина предельного тока определяется растворимостью  $\text{H}_2$ .

3) Доказано, что обеспечение ионного транспорта в НПБ за счет двух водородных газодиффузионных электродов с отдельной подачей реагентов электродных реакций позволяет устранить концентрационную поляризацию электродов. Вольтамперная характеристика оптимизированной ячейки диктуется ее омическим сопротивлением, что в



сочетании с высокой концентрацией электролитов позволило повысить ЭДС и достичь рекордных для НПБ значений энергоемкости и мощности.

4) Продемонстрирована возможность использования тепловой энергии низкого потенциала в заряд-разрядном цикле НПБ нового типа с КПД до 37 % относительно тепловой машины Карно при разнице температур источника тепла и окружающей среды 25 °С благодаря высокому температурному коэффициенту ЭДС водородных электродов.

#### **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 кислоты, щелочи и соли. Предложена 0-мерная модель для описания взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию в предложенной цепи. Полученная модель предназначена для расчета гальваностатических заряд-разрядных кривых мембранно-электродного блока НПБ и соответствующих значений удельной мощности, а также отношений зарядов, средних напряжений и энергии заряжения и разряда в ходе заряд-разрядного цикла ( $\eta_c$ ,  $\eta_v$  и  $\eta_e$ ). Показано, что сопоставлением измеренных и рассчитанных характеристик ячейки (напряжение разомкнутой цепи, вольтамперная характеристика, заряд-разрядные кривые) можно проводить качественный и количественный анализ факторов, определяющих удельную мощность и значения  $\eta_c$ ,  $\eta_v$  и  $\eta_e$ , 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 получения или запасаения энергии. Наиболее важным практически-значимым итогом работы является демонстрация единичной ячейки НПБ нового типа, функционирующей с производительностью, впервые достигшей уровня традиционных проточных редокс-батарей: удельная энергоемкость до 47 Вт\*ч/л, максимальная удельная мощность разряда до 87 мВт/см<sup>2</sup>, а также энергоэффективность до 74 % при 40 мА/см<sup>2</sup>.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Положения, выносимые на защиту**, свидетельствуют о личном вкладе автора в развитие выбранного научного направления:

1) Экспериментальная величина электродвижущей силы ячейки НПБ с электрохимической цепью, включающей 2 водородных электрода, катионо- и анионообменную мембраны и заполненный раствором соли сепаратор между ними, соответствует рассчитанной по разности потенциалов водородных электродов в системе HCl/NaCl/NaOH в концентрационном диапазоне 1–5 моль/л с учетом мембранных потенциалов, в том числе за пределами селективности используемых ионообменных мембран.

2) Предельный ток на разрядной вольтамперной кривой предложенной ячейки НПБ в области концентрационной поляризации лимитируется скоростью реакции окисления водорода на щелочном аноде, ограниченной растворимостью газообразного водорода в электролите.

3) Раздельная подача газообразного водорода и водного электролита на каталитический слой электрода, нанесенный на гидрофобный микропористый слой, позволяет устранить транспортные ограничения электродных реакций и реализовать



режим омического контроля конверсии химической энергии нейтрализации в электроэнергию в ячейке предложенной НПБ.

4) Напряжение предложенной цепи в бестоковых условиях и при пропускании тока удовлетворительно описывается 0-мерной моделью, составленной на основе уравнений материального баланса, электродных потенциалов, концентрационных зависимостей сопротивлений электролитов и мембран и позволяющей прогнозировать вид заряд-разрядных кривых НПБ для электролитов заданной концентрации и мембран заданной геометрии и состава.

5) Высокое положительное значение температурного коэффициента НПБ, обусловленное различием в величинах изменения энтропии и температурного коэффициента катода и анода, позволяет проводить непрерывное преобразование тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию при осуществлении прямой и обратной конверсии химической энергии нейтрализации в электроэнергию в цепи из двух ячеек НПБ, функционирующих при разной температуре.

Оценка **степени достоверности результатов проведенных исследований** показала, что все экспериментальные результаты получены на современном сертифицированном оборудовании, воспроизводимы, согласуются с данными литературы. В работе использованы известные теоретические и методические подходы. Кроме того, достоверность и научная значимость полученных данных подтверждаются положительным результатом независимой экспертизы и публикацией полученных результатов исследований в ведущих мировых журналах электрохимической направленности.

Результаты работы прошли **апробацию** на различных международных и российских конференциях: 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (30 августа - 4 сентября 2020 г., Белград, Сербия), XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021" (12 - 23 апреля 2021 г., Москва, Россия), Школа молодых учёных "Электроактивные материалы и химические источники тока" (18 - 21 ноября 2021 г., Москва, Россия), XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022" (11 - 22 апреля 2022 г., Москва, Россия), XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (10 - 21 апреля 2023 г., Москва, Россия). Результаты также были представлены и обсуждены на заседаниях секции № 6 ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

#### **Плановый характер работы.**

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 в рамках Мегатранта (Соглашение № 075-15-2022-1126).

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 конференций. **Публикации достаточно полно отражают содержание работы** и являются значимыми для дальнейшего развития проточных химических источников тока, основанных на энергетическом цикле преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию.



#### Статьи:

1) Petrov M.M., Modestov A.D., Konev D. V, Antipov A.E., **Loktionov P.A.**, Pichugov R.D., Kartashova N. V, Glazkov A.T., Abunaeva L.Z., Andreev V.N., and Vorotyntsev M. A. Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types // Russ. Chem. Rev. 2021. Vol. 90, № 6. P. 677–702.

2) **Loktionov P.**, Pichugov R., Konev D. Neutralization flow batteries in energy harvesting and storage // J. Energy Storage., 2023. Vol. 72, № PC. P. 108467.

3) **Loktionov P.**, Pichugov R., Konev D., Abunaeva L., Glazkov A., Petrov M., Kartashova N., and Antipov A. Promising Material Based on Paraffin-Impregnated Graphite Foil with Increased Electrochemical Stability for Bipolar Plates of Vanadium Redox Flow Battery // Chemistry Select., 2021. Vol. 6, № 46. P. 13342–13349.

4) **Loktionov P.**, Bocharova A., Konev D., Modestov A., Pichugov R., Petrov M., and Antipov A. Two-Membrane Acid-Base Flow Battery with Hydrogen Electrodes for Neutralization-to-Electrical Energy Conversion // ChemSusChem. 2021. Vol. 14, № 20. P. 4583–4592.

5) **Loktionov P.**, Konev D., Antipov A. Hydrogen-assisted neutralization flow battery with high power and energy densities // J. Power Sources., 2023. Vol. 564. P. 232818.

#### Тезисы докладов:

1) **Loktionov P.A.**, Konev D.V., Modestov A.D., Antipov A.E., Kartashova N.V., Glazkov A.T., Vorotyntsev M.A. Open Circuit Potential and Ionic Transport of Neutralization Redox Flow Battery with Two Hydrogen Electrodes // 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Belgrade, Serbia, 30.08-4.09.2020, постерный доклад.

2) **Локтионов П.А.**, Карташова Н.В., Усенко А.А., Рубан Е.А., Терентьев А.В. Модификация графитовой фольги для ее использования в качестве токосъемных пластин проточных редокс-батарей // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021", Москва, Россия, 12-23.04.2021, устный доклад.

3) Репина А.А., **Локтионов П.А.** Модификация графитовой фольги смесью твердых парафинов для ее применения в качестве токосъемных пластин проточных редокс-батарей // Школа молодых учёных "Электроактивные материалы и химические источники тока", Москва, Россия, 18-21.11.21, постерный доклад.

4) Репина А.А., **Локтионов П.А.** Модификация графитовой фольги смесью твердых парафинов для ее применения в качестве токосъемных пластин проточных редокс-батарей // XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022", Москва, Россия, 11-22.04.22, постерный доклад.

5) **Локтионов П.А.**, Спешиллов И.О., Глазков А.Т., Антипова Л.З. Рекуперация тепловой энергии низкого потенциала с использованием проточной батареи // XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», Москва, Россия, 10-21.04.23, постерный доклад.

**Личный вклад соискателя** заключался в разработке и создании лабораторных образцов НПБ, получении всех экспериментальных результатов работы, анализе и обобщении полученных результатов. Постановка задачи работы, анализ данных литературы, разработка экспериментальных методов выполнялись совместно с научным руководителем. Написание статей выполнено совместно с соавторами, вклад автора заключался в получении и описании экспериментальных данных, обсуждении

получаемых результатов, написании первичного варианта статей и их последующей редакции. Все работы, выполненные в соавторстве, процитированы в тексте диссертации.

**Оценка выполненной соискателем диссертационной работы.**

Члены совета отметили новизну, системность проведенного исследования, большой объем выполненной экспериментальной и аналитической работы, применение разнообразных современных электрохимических методов.

Диссертация Локтионова Павла Андреевича на тему «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, является завершенной научно-квалификационной работой, соответствует паспорту заявленной специальности и отрасли науки и критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. со всеми последующими изменениями, а ее автор, Локтионов П.А., является сформировавшимся специалистом, достойным присуждения искомой ученой степени.

Диссертационная работа «Электродвижущая сила и ионный транспорт в цепи двух водородных электродов с водными растворами кислоты и щелочи в качестве электролитов» Локтионова Павла Андреевича рекомендуется к защите в диссертационном совете 24.1.108.04 ФИЦ ПХФ и МХ РАН по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Заключение принято на заседании секции №6 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН (протокол № 8 от 26.09.2023 года). Присутствовало на заседании членов Секции Ученого совета ИПХФ РАН 18 из 21 чел. Результаты голосования: «за» - 18, «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Председатель секции № 6 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН

к.х.н. в.н.с., заведующий ОФМХИЭ

 Лысков Н.В.

Ученый секретарь секции № 6

Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН

к.х.н. в.н.с.

 Шилкин С.П.