

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.108.04 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК, МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «17» января 2024 г. № 1

О присуждении Локтионову Павлу Андреевичу, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электродвижущая сила и ионный транспорт в цепи двух водородных электродов с водными растворами кислоты и щелочи в качестве электролитов» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите 14 ноября 2023 года (протокол № 2) диссертационным советом 24.1.108.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), подведомственного Министерству науки и высшего образования РФ: 142432, Московская область, г.о. Черноголовка, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1 (адрес сайта: <http://www.icp.ac.ru>), диссертационный совет утвержден приказом Минобрнауки РФ о создании от 22.06.2023 г. № 1321/нк.

Соискатель Локтионов Павел Андреевич 1996 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева; учредитель – Минобрнауки РФ), получив степень магистра по специальности 18.04.01. Химическая технология. В 2019-2023 гг. обучался в очной аспирантуре ФИЦ ПХФ и МХ РАН по направлению 04.06.01. Химические науки. Соискатель работает в должности ассистента научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока» факультета нефтегазохимии и полимерных материалов в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Диссертация выполнена в лаборатории электродных процессов в жидкостных системах отдела функциональных материалов для химических источников энергии ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

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

Официальные оппоненты:

1. Казаринов Иван Алексеевич, доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия), профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского", кафедра физической химии, заведующий кафедрой;

2. Григорьев Сергей Александрович, доктор технических наук (05.14.08 – Энергоустановки на основе возобновляемых видов энергии), доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ", кафедра химии и электрохимической энергетики, профессор;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кубанский государственный университет" (КубГУ), г. Краснодар, в своем положительном отзыве, подписанном заведующей кафедрой физической химии доктором химических наук, доцентом Фалиной Ириной Владимировной и утвержденном проректором по научной работе и инновациям КубГУ кандидатом химических наук Шарафаном Михаилом Владимировичем, указала, что: «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.

<...> 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)».

Соискатель имеет 10 опубликованных научных работ по теме диссертации (общий объем 69 стр.), в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях, относящихся к журналам K1 и K2 в классификации ВАК Минобрнауки РФ, индексируемых в RSCI, Web of Science и Scopus. Все научные работы опубликованы в соавторстве и процитированы в тексте диссертации, недостоверные сведения об опубликованных работах отсутствуют. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1) *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. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101460>.

2) *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. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232818>.

3) *Loktionov P., Pichugov R., Konev D.* Neutralization flow batteries in energy harvesting and storage // *J. Energy Storage*. 2023. Vol. 72, № PC. P. 108467. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108467>.

В вышеперечисленных работах представлены экспериментальные результаты исследования процесса преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлении в мембранно-электродных блоках двухмембранной нейтрализационной проточной батареи с водородными электродами, а также показаны основные факторы, ограничивающие производительность батареи, и предложены пути для их минимизации. Проведен детальный анализ характеристик производительности предложенной батареи в сравнении с таковыми для известных нейтрализационных проточных батарей, а на основании сопоставленных результатов предложены пути для дальнейшего развития и применения разработанного устройства.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, все положительные, все отзывы содержат критические замечания. В отзыве доцента кафедры нанотехнологий и новых материалов Государственного университета «Дубна» к.х.н. Воропай А. Н. содержатся следующие комментарии: «1) Почему pH и pOH электролита не влияет на НРЦ в диапазоне концентраций 1-5 моль/л? И разве более концентрированные растворы не должны иметь большую энергоемкость или она не меняется в диапазоне от 1 до 5? <...>. 2) Как получена диаграмма зависимости КПД от плотности тока (рисунок 2 справа), ведь проведено испытание только 4-х образцов? Это <...> нельзя объяснить моделированием, т.к. модель в предсказании тут сильно расходится с экспериментом. И что за потери ответственны за оранжевую область? 3) При какой концентрации электролитов достигаются параметры КПД 80 % при токе 90 мА/см², ведь на

рисунке 6 приведены расчетные значения для 1 и 3 М р-ров, которые ниже? <...>». В отзыве заведующего лабораторией водородных энергетических технологий Объединенного института высоких температур Российской академии наук к.ф.-м.н. Дуникова Д.О. приведены 2 замечания: «1) На 19-22 страницах приведено описание устройства для непрерывного преобразования тепла. Хотелось бы увидеть больше информации о том, как организован поток сред между двумя ячейками устройства. 2) <...> было бы интересно узнать, как предполагается использовать описанное устройство на практике». В отзыве доцента кафедры физической химии Воронежского государственного университета к.х.н. Грушевской С.Н. содержатся 2 замечания: «1) Из текста автореферата не очевидно, в чем состоит принципиальная новизна предложенного химического источника тока и теоретической модели расчета его параметров». Второе замечание носит технический характер. В отзыве ведущего научного сотрудника и заведующего лабораторией водородной энергетики Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, к.ф.-м.н. Агаркова Д.А. содержатся 4 замечания и вопроса: «1) Диссертанту стоило более подробно раскрыть перспективы применения НПБ. Какими преимуществами НПБ обладают, например, перед другими типами проточных батарей? Какие автор видит ниши применения НПБ. 2) Чем определяется концентрация растворов электролитов, использованных в работе? Приводит ли повышение концентрации электролитов к повышению характеристик НПБ? Существуют ли какие-либо препятствия применению растворов электролитов с предельными концентрациями? 3) В тексте автореферата не до конца раскрыто внутреннее устройство НПБ. В описании к пятой главе было бы уместно пояснить, что представляют собой электроды НПБ, что такое микропористый слой, какую функцию он выполняет. 4) В качестве достоинств предполагаемого НПБ автор называет использование дешевых доступных электролитов <...>. Тем не менее, автор не уделяет внимания тому, что в НПБ используется платиносодержащий катализатор. Видит ли автор перспективы по замене дорогостоящей платины на более доступные материалы? Ведутся ли работы в

этом направлении?». В отзыве заведующего научной лабораторией электрохимических устройств и материалов научно-исследовательского института водородной энергетики химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого президента России Б.Н. Ельцина д.х.н. Суздальцева А.В. приведены три замечания и вопроса: «1) В автореферате следовало бы привести схему измерительной ячейки и хотя бы базовые выражения для определения мощности и эффективности НПБ. Каким образом учитывали потенциалы мембран и при помощи каких проводников осуществляли их интеграцию в измерительную цепь? 2) Оформлен ли РИД на предложенную НПБ и в чем автор видит ее дальнейшее улучшение? 3) В автореферате указано, что использование ГДЭ с отдельной подачей реагентов электродных реакций позволяет устранить концентрационную поляризацию электродов, но не совсем ясно насколько устраняются ограничения, связанные с низкой растворимостью водорода в электролите, и устраняются ли?». Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания соискатель Локтионов П. А. дал полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их общепризнанным авторитетом в области химических источников тока и электрохимических устройств для преобразования энергии: д.х.н. Казаринов И.А. является автором более 300 научных работ, 4 монографий и 9 учебно-методических пособий в области химических источников тока и, в том числе, проточных батарей; д.т.н. Григорьев С.А. является специалистом в области топливных элементов и электролизеров, и автором более 400 научных работ, 30 патентов, 8 монографий, и 6 учебных пособий по данной тематике. Выбор КубГУ в качестве ведущей организации обусловлен тем, что основное внимание в диссертации Локтионова П.А. уделено исследованию процессов нейтрализации и генерации кислоты и щелочи в проточных реакторах с полимерными мембранами, что является одним из основных направлений научной деятельности КубГУ, обладающего как экспериментальной базой для исследования соответствующих мембранных процессов и явлений, так и теоретическими разработками для

описания электромембранных процессов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- предложен новый тип двухмембранной нейтрализационной проточной батареи (НПБ) с водородными электродами для преобразования химической реакции нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлении;
- построена 0-мерная модель двухмембранной НПБ, с использованием которой предсказана и экспериментально подтверждена возможность преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию с рекордными к настоящему времени величинами теоретической плотности хранимой энергии, удельной мощности и КПД заряд-разрядного цикла;
- доказана возможность обеспечения ионного транспорта в цепи предложенной НПБ и минимизации концентрационной поляризации электродов за счет отдельной подачи реагентов электродных реакций;
- разработан подход к использованию 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 цепи водородных электродов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- разработан способ реализации энергетического цикла взаимопревращения химической энергии нейтрализации в электроэнергию;
- развиты теоретические представления о ходе процессов в проточной батарее нейтрализационного типа, состоящей из двух водородных электродов, разделенных двумя мембранами и солевым пространством, с использованием в качестве электролитов растворов HCl, NaOH и NaCl;
- рассчитаны по предложенной 0-мерной модели гальваностатические заряд-разрядные характеристики мембранно-электродного блока НПБ и соответствующие значения удельной мощности, кулоновской и энергетической эффективности заряд-разрядного цикла.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- созданы прототипы мембранно-электродных блоков двухмембранной нейтрализационной проточной батареи с водородными электродами;
- продемонстрированы возможности работы единичной ячейки НПБ нового типа, функционирующей с производительностью, впервые достигшей уровня традиционных проточных редокс-батарей;
- разработано устройство для непрерывного преобразования тепловой энергии низкого потенциала в электроэнергию.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что все экспериментальные результаты получены на современном сертифицированном оборудовании, воспроизводимы, не противоречат данным литературы. В работе использованы известные теоретические и методические подходы. Результаты работы прошли независимую экспертизу и опубликованы в ведущих мировых журналах электрохимической направленности.

Личный вклад соискателя состоит 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 анализе экспериментальных данных, обсуждении полученных результатов, написании первичного варианта статей и их последующей редакции.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: не рассмотрены физико-химические свойства использованных ионообменных мембран и их влияние на получаемые характеристики НПБ; не детализированы перспективы применения НПБ.

Соискатель Локтионов П.А. согласился с замечаниями и привел собственную аргументацию: «Несмотря на то, что в исследованных НПБ тип используемых ионопроводящих мембран не варьировался, предложенная модель

преобразования энергии обладает общностью и может распространяться и на другие марки ионообменных мембран, различающиеся, в том числе, по величине ионной проводимости.

Учитывая значительное повышение мощности и КПД разработанного устройства по сравнению с аналогами, наиболее перспективным представляется использование НПБ в качестве стационарного энергоаккумулятора».

На заседании 17 января 2024 года диссертационный совет принял решение:

за решение научной задачи, состоящей в разработке, теоретическом описании и экспериментальной апробации электрохимической цепи для преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию в прямом и обратном направлении, а также выявлении факторов, ограничивающих скорость и КПД этого преобразования, имеющей значение для развития электрохимии химических источников энергии

присудить Локтионову Павлу Андреевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 12 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, участвовавших в заседании, из 13 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 13, против присуждения ученой степени – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета
д.ф.-м.н.

Кривенко Александр Георгиевич

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н.

Шмыглева Любовь Вячеславовна

17.01.2024 г.



Собственноручную подпись

Сотрудника

Удостоверяю

Сотрудник

9 Канцелярии

Кривенко А.Г.
Шмыглевой Л.В.
[Подпись]