

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Романовой Натальи Витальевны на тему
«ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЦИКЛ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
БРОМАТ-БРОМИД»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям 1.4.6. Электрохимия, 1.4.4 Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Установление термодинамических и кинетических закономерностей многоэлектронных электрохимических реакций является актуальной проблемой электрохимии и физической химии, поскольку способствует решению задач по теоретическому обоснованию возможности использования энергоемких соединений в электрохимической энергоконверсии и созданию на их основе химических источников тока с высокой плотностью энергии. Перезаряжаемые проточные водородно-броматные редокс-батареи на основе шестиэлектронного процесса восстановления бромат-аниона до бромид-аниона на положительном электроде и окисления водорода на отрицательном электроде являются перспективными устройствами преобразования и накопления энергии с удельной энергоемкостью, повышенной за счет высокой растворимости окислителя и существенной разности редокс-потенциалов электродных реакций. При этом, несмотря на доказанную возможность быстрого процесса необратимого восстановления бромат-аниона в кислой среде при невысоком перенапряжении за счет автокаталитического механизма, а также реализацию разряда водородно-броматного источника тока (ВБИТ), термодинамические предпосылки и кинетические закономерности процесса электроокисления бромида до бромата на положительном электроде в кислой среде, необходимого для осуществления полного заряд-разрядного цикла ВБИТ, практически не исследованы. Все эти факторы в совокупности определяют актуальность исследования Романовой Н.В.

Цель диссертационной работы состоит в теоретическом анализе и экспериментальной проверке возможности реализации заряд-разрядного цикла на основе бромид-броматной реакции, реализуемой на положительном полуэлементе водородно-броматного источника тока.

Исследования, проведенные при выполнении диссертационной работы, поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 20-33-90315, № 18-03-00574, Российского научного фонда № 23-13-00428, №19-79-00334 и стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики № СП-3033.2021.1, а также выполнялись в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» № госрегистрации АААА-А16-116120610033-4 (Соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2016 г. № 14.607.21.0143).

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Романовой Н.В., изложенная на 187 страницах, состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, пяти глав, заключения, списка использованных источников.

В первой главе приведен обзор источников литературы, посвященных современному состоянию исследований, направленных на разработку проточных редокс-батарей (ПРБ) в рамках решения актуальной проблемы электрохимической энергетики по созданию дешевых, мощных, энергоемких и эффективных перезаряжаемых химических источников тока. Описаны принципы работы, подробно даны основные характеристики ПРБ, выявлены преимущества и недостатки, характерные для проточных аккумуляторов (низкие значения удельной мощности и плотности энергии, кроссовер). Приведены основные стратегии оптимизации их работы, включая модификацию материалов, использование гибридных водородно-галогенных ПРБ, а также растворов галогеноксокислот, электроактивность которых в кислой среде обоснована на примере бромат-аниона, опираясь на автокаталитический механизм на основе редокс-медиаторной пары «бром/бромид». Вторая глава посвящена описанию используемых в диссертационной работе исследуемых материалов, экспериментальных методов и конструкций ячеек. В третьей главе проведена оценка квазиравновесного состава бромсодержащего водного электролита в ходе электролиза в предположении о разной природе протекающих процессов, характеризующихся различной глубиной окисления бромидов. В четвертой главе экспериментально реализован бромид-броматный цикл в мембранно-электродных блоках с различными материалами положительного электрода и варьируемым составом электролита. Обосновано оптимальное значение pH среды для реализации энергетического цикла на основе бромид-броматного превращения. Показана работоспособность водородно-бромной ПРБ с металлоксидным $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродом. Пятая глава посвящена практической реализации оригинального способа определения коэффициента диффузии коиона внутри мембраны и коэффициента его распределения между мембраной и раствором, теоретически обоснованного в диссертации на основе решения задачи нестационарной диффузии в системе «ионообменная мембрана/раствор электролита» в приближении межфазного равновесия. Проведена оценка вклада компонентов броматного электролита в кроссовер через перфторированные сульфокатионообменные мембраны.

В диссертации 64 рисунка и 17 таблиц. Список использованных источников насчитывает 152 наименования.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком.

Оценка новизны полученных результатов

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

– В рамках термодинамического анализа квазиравновесного состава электролита при различном значении pH показано, что при проведении

электролиза бромсодержащего водного раствора для снижения вклада побочных процессов выделения кислорода и образования жидкого брома должны быть использованы кислые электролиты с общим содержанием бромсодержащих частиц ниже 0.37 М, а также электродные материалы, устойчивые к окислению и характеризующиеся высоким перенапряжением окисления воды. Экспериментально установлено, что в ходе электролиза состав электролита изменяется в зависимости от материала положительного электрода, что объясняется участием разных бромсодержащих интермедиатов бромид-броматного превращения;

– Найдено, что осуществить заряд-разрядный цикл ВБИТ возможно только в кислых средах, поскольку в нейтральной и щелочной средах кинетически замедлена реакция диспропорционирования молекулярного брома, из-за высоких активационных потерь плотность тока существенно ниже по сравнению с экспериментами в кислой среде, а побочный процесс выделения кислорода приводит к более высоким фарадеевским потерям;

– Основной причиной снижения энергоэффективности заряд-разрядных циклов при испытании водородно-броматного источника тока является окисление поверхности углеродного материала положительного электрода, поэтому повышение характеристик ВБИТ возможно за счет использования оксидных материалов, более устойчивых при условиях эксплуатации таких перезаряжаемых источников тока. Для водородно-бромной ПРБ с $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродом найдено оптимальное значение рабочей плотности тока, обеспечивающее баланс между ростом заряд/разрядной эффективности с повышением плотности тока, с одной стороны, и увеличением сопротивления ячейки, вызывающим падение напряжения, с другой.

– Установлено, что основными фарадеевскими потерями при циклировании ВБИТ являются побочная реакция выделения кислорода, кроссовер бромсодержащего электролита и деградация электродного материала. Несмотря на снижение перенапряжения реакции выделения кислорода и соответствующий рост фарадеевских потерь на $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электроде, последний показывает намного более стабильные заряд-разрядные характеристики по сравнению с углеродными материалами, а также обеспечивает каталитический эффект реакции электровосстановления бромата (отличный от автокаталитического редокс-медиаторного катализа), благодаря которому эффективность заряд-разрядного цикла по напряжению удалось повысить на 14%;

– Оценка максимальных потоков бромид-ионов и брома через мембрану показала, что они являются одинаковыми, при этом оптимизация составов католита и режимов разряда для снижения эффективности образования молекулярного брома, характеризующегося высокой коррозионной активностью, позволит существенно уменьшить вероятность деградации элементов перезаряжаемых источников тока с бромат-бромидным католитом.

В целом полученные автором результаты являются новыми знаниями в области термодинамических свойств и кинетических закономерностей процессов в химических источниках тока и вносят вклад в развитие фундаментальных представлений об электрохимии и физикохимии проточных редокс-батарей.

Практическую значимость диссертации подтверждает реализация циклирования водородно-броматного источника тока, разработка методик изготовления катодного материала из титанового войлока и смешанных оксидов иридия и титана, а также биполярных пластин из графитовой фольги, модифицированной сополимером тетрафторэтилена и винилиден фторида. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых электродов, характеризующихся высокой стабильностью в условиях работы в серноокислом бромсодержащем электролите проточных редокс-батарей.

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

Обоснованность результатов, полученных соискателем, основывается на корректности использованных в работе экспериментальных методик, согласованности данных эксперимента и строгих научных выводах.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических и электрохимических методов (операндо-спектрофотометрия, потенциометрия, циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса, заряд/разрядные испытания в гальваностатическом и потенциостатическом режимах), характеристикой разработанных материалов методами сканирующей электронной спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также согласованием результатов, полученных различными методами. Экспериментальные данные в целом согласуются с известными из литературы.

Результаты диссертации обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях и достаточно полно изложены в 19 печатных работах, в том числе учебном пособии и 6 статьях в журналах, реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science (2 из которых опубликованы в журналах квартилей Q1 и Q2), а также входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание диссертационной работы.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Романовой Н.В. производит весьма благоприятное впечатление, при этом имеется несколько не принципиальных вопросов и замечаний:

1. Вопросы по расчетному алгоритму определения квазиравновесного состава бромсодержащего водного электролита. (а) Стр. 71: «Предполагается, что в состоянии до и после пропускания заряда электролиза раствор имеет фиксированный рН за счет буфера, не участвующего в редокс-процессах». Следует ли при этом учитывать возможные изменения и формирование градиента рН вблизи электрода в ходе электролиза? (б) Стр. 76: активности компонентов во всех соотношениях заменены концентрациями. Насколько оправданным является такое допущение, учитывая относительно высокую ионную силу раствора?

2. В многоцикловых испытаниях, проводимых для анализа устойчивости материалов ячейки, перед каждым следующим зарядным полуциклом меняли порцию «отработавшего» электролита на новую, чтобы нивелировать накапливающиеся в электролите изменения. Насколько такой подход соответствует реальным условиям эксплуатации редокс-батарей? Ведь при таком подходе исключается вклад возможных деградационных процессов, вызванных использованием именно отработавшего электролита.

3. При построении теоретической модели трансмембранного переноса в граничном условии (5.4) автор предполагает установление межфазного равновесия на границе мембрана/раствор. При этом представляется целесообразным рассмотреть и альтернативное условие – непрерывности диффузионного потока на межфазной границе. Это позволило бы определить критерии использования граничного условия в том или ином приближении.

4. При описании результатов практической реализации разработанного метода измерения коэффициента диффузии электроактивного компонента через ионообменную мембрану автор отмечает: (а) Стр. 159: «...токовые транзиенты $I(t)$... имеют два характерных участка – начальный монотонный спад тока с последующим (спустя примерно 10 с) выходом на стационарный ток...». К сожалению, участок стационарного тока трудно назвать выраженным. Вероятно, следовало бы продолжить хроноамперометрический опыт более продолжительное время, например, до 10^3 с. (б) Стр. 165: «Разброс значений коэффициента диффузии и коэффициента распределения на границе мембрана/раствор бромид-иона можно связать с разнотолщинностью мембран». Означает ли это, что автор считает коэффициент диффузии и коэффициент распределения зависящими от толщины мембраны?

5. В тексте диссертации встречаются опечатки и неудачные выражения, например: на стр. 20 – «относительно стандартного водородного *потенциала*» (вместо *электрода*), на стр. 25 и 28 – вместо терминов «*катод*» и «*анод*» целесообразнее использовать «*положительный электрод*» и «*отрицательный электрод*»; стр. 92-93 – излишне повторяется текст из методики эксперимента (главы 2). Многоэлектронный и, вероятно, многостадийный процесс (4.3) не совсем удачно назван «*стадией*».

Имеющиеся замечания не оказывают влияния на основные результаты диссертации, не снижают достоинств исследования, и являются рекомендациями для использования при развитии данного научного направления.

Заключение

В целом диссертация Романовой Н.В. на тему «Энергетический цикл на основе циклического превращения бромат-бромид» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи электрохимии и физической химии, имеющей существенное значение для развития научных основ создания перезаряжаемых химических источников тока на основе многоэлектронных электродных реакций. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что диссертационная работа «Энергетический цикл на основе циклического превращения бромат-бромид» соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями, в действующей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и двум паспортам специальностей: 1.4.6 Электрохимия (п.п. 1, 10, 14), 1.4.4 Физическая химия (п.п. 2), а ее автор Романова Наталья Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.6 Электрохимия, 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (специальность 02.00.04 «Физическая химия»),
доцент, заведующий кафедрой физической химии

Козадеров Олег Александрович

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)
Адрес: Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1
Телефон: +7(473)2208546
E-mail: ok@chem.vsu.ru

Согласен на обработку персональных данных.

Козадеров Олег Александрович

10.09.2025

Подпись Козадерова О.А. заверяю
Начальник отдела кадров
ФГБОУ ВО «ВГУ»



Зарудняя Татьяна Васильевна