ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Романовой Натальи Витальевны «ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЦИКЛ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ БРОМАТ-БРОМИД», представленную на соискание ученой степени химических наук по специальностям 1.4.6 Электрохимия, 1.4.4 Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Реализация перезаряжаемого химического источника тока (ХИТ) на основе бромид-броматной реакции является перспективным направлением как с фундаментальной, так и практической точек зрения. Однако применение водородно-броматного мембранно-электродного блока в составе накопителя электроэнергии ограничено низкой энергоэффективностью заряд-разрядного цикла на основе суммарной реакции: $3H_2 + BrO_3^- = Br^- + 3H_2O$ по причине высокого перенапряжения процесса электрохимической конверсии бромида в бромат. Поэтому дальнейший прогресс в создании перезаряжаемого водородно-броматного источника тока требует рассмотрения ряда вопросов: реализация и исследование характеристик процесса циклирования, а также изготовление стабильных материалов для повышения энергоэффективности работы водородно-броматного ХИТ.

Таким образом, поставленные в диссертационной работе Романовой Н.В. задачи по термодинамическому анализу эволюции состава системы при окислительном электролизе бромид-ионов, выявлению факторов, влияющих на заряд-разрядные характеристики на основе циклического превращения бромид-бромат, а также поиску путей повышения эффективности водородно-броматного источника тока являются актуальными, и их решение будет способствовать развитию гибридных ХИТ в целях устойчивого развития.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Романовой Н.В., изложенная на 187 страницах, состоит из введения, пяти глав и заключения. Первая глава посвящена обзору научных публикаций по теме исследования, в главе 2 описаны методики исследований, в главах 3-5 изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований. В диссертации 64 рисунка, 17 таблиц и 152 библиографических наименования.

Во введении приводятся краткие обоснования актуальности настоящего диссертационного исследования; формулируется его научная новизна, а также практическая и теоретическая значимость; представлены цель работы, ее основные задачи и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы, посвященный развитию гибридных ХИТ: принципам работы, способам оценки основных характеристик и оптимизации работы. Основной фокус смещен в сторону использования растворов галогеноксокислот (броматов) в

качестве многоэлектронных окислителей на положительном электроде, а также электролиза бромид-ионов при разных значениях pH. Освещены вопросы кроссовера бромсодержащих частиц на отрицательный электрод, а также способы модификации материалов ХИТ для повышения ресурса.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Циклирование водородно-броматного источника тока исследовано комплексом физических и электрохимических методов. Кроме того, в работе применены оригинальные методы изготовления материала положительного электрода на основе смешанных оксидов иридия и титана, а также материалов биполярных пластин путем модификации графитовой фольги (листовой материал на основе терморасширенного графита, Графлекс) сополимером тетрафторэтилена и винилиден фторида (Ф-42).

Третья глава посвящена термодинамическому анализу эволюции состава электролита в ходе превращения бромид-бромат при различных pH и для 3-х различных предположений относительно глубины электролиза. Построены зависимости изменения потенциала индикаторного электрода и квазиравновесного состава электролита от заряда, потраченного на электрохимическое преобразование. Также проанализированы условия формирования фазы жидкого брома в зависимости от значений pH бромсодержащего электролита.

В четвертой главе описана реализация заряд-разрядного циклирования водородно-броматного источника тока на различных электродных материалах (углеродная бумага, титановый войлок с нанесенных смешанно-металлическим покрытием на основе оксидов иридия и титана), а также применены оригинальные подходы мониторинга (операндо-спектрофотометрическое исследование состава электролита, потенциометрический контроль состава бромсодержащего электролита в ходе электролиза) работы ХИТ.

В пятой главе представлена выполненная автором апробация экспресс-метода измерения коэффициентов диффузии и распределения между мембраной и раствором брома и бромид-иона с целью выявления вклада этих компонентов бромсодержащего электролита в кроссовер через перфторированные сульфокатионообменные мембраны.

В заключении приведены основные выводы диссертационной работы, адекватно отражающие результаты проведенных исследований.

Диссертационная работа Романовой Н.В. имеет традиционную структуру. Содержание глав разбито на разделы в соответствии с логикой решаемых задач. Полученные результаты представлены в виде легко читаемых графиков и таблиц, их обсуждение проведено с использованием общепринятой научной терминологии. Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа.

Работа представляет собой завершенное научное исследование, посвященное теоретическому анализу редокс-процессов в броматном электролите при различных pH в равновесных условиях, а также экспериментальной реализации циклического превращения бромид-бромат на мембранно-электродном блоке с различными электродными материалами.

Оценка новизны полученных результатов

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

- Продемонстрировано, что pH кардинальным образом меняет характер эволюции состава раствора электролита при окислительном электролизе раствора бромид-ионов в промежуточных степенях окисления атомов брома.
- Реализовано циклирование водородно-броматного источника тока на углеродных электродах.
- Осуществлен операндо-спектрофотометрический анализ электролита, циркулирующего на положительном полуэлементе водородно-броматного источника тока.
- Предложен электродный материал на основе оксидов иридия и титана для повышения энергоэффективности и стабильности циклирования водородно-броматного источника тока.
- Измерены коэффициенты диффузии в мембране и распределения между мембраной и раствором компонентов бромсодержащего электролита (Br2 и Br-).

В целом, полученные автором результаты являются новыми в области электрохимии и физической химии, имеют существенную теоретическую значимость и вносят вклад в развитие методических подходов к исследованию новых типов химических источников тока.

Практическая значимость диссертации обусловлена разработкой новых методических подходов к исследованию циклирования водородно-броматного источника тока, а также к применению в нем оригинальных компонентов – электродного материала на основе смешанных оксидов иридия и титана, и биполярных пластин на основе графитовой фольги, модифицированной сополимером тетрафторэтилена и винилиден фторида (Ф-42).

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов и рекомендаций обусловлена грамотным применением электрохимических (импеданс-спектроскопия, потенциометрия, гальваностатический/потенциостатический режимы заряд-разрядных испытаний, циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия) и физических (операндо-спектрофотометрия, сканирующая электронная спектроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) методов для анализа

функционирования водородно-броматного источника тока, а также морфологии и состава электродных материалов.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 18 работах, в том числе основные результаты в 6 статьях рецензируемых научных изданиях (Белый список ВАК) и индексируемых в библиографических базах данных Scopus, Web of Science, и многократно обсуждались на международных, всероссийских и молодежных конференциях и школах.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе:

Квалификационная работа Романовой Н.В. производит благоприятное впечатление, однако оставляет место для следующих замечаний, вопросов и пожеланий:

1. В качестве основного мотива разработки и применения водородно-броматного энергетического цикла автор справедливо указывает высокую расчетную плотность хранимой энергии в устройстве, функционирующем на основе этого цикла. Однако в работе не приведены результаты экспериментальной проверки, насколько высоким может быть этот параметр с практической точки зрения. Использованные автором электролиты представляют собой достаточно разбавленные растворы соединений брома.
2. Выполненный в главе 3 термодинамический анализ условий образования жидкого брома опирается на справочную величину его растворимости в воде. Насколько корректны полученные выводы для растворов электролита с высокой ионной силой?
3. При обработке данных по хроноамперометрии на мембранах автор использует физическую модель процесса, исключающую внешне-диффузионный транспорт компонента электролита в примембранном слое раствора, не приводя обоснований для этого. Известно значительное число экспериментальных эффектов, связанных с влиянием на мембранный транспорт градиентов концентрации и электрического поля именно в слое электролита, контактирующем с мембраной. Почему автор игнорирует возможность их влияния на апробируемый метод и полученные результаты (коэффициенты диффузии и распределения бромида и брома)?
4. Кроссовер бромид-аниона в пятой главе изучен на серии перфторированных мембран, а бром – только на одной из них, с чем это связано?
5. Работа содержит ряд технических недостатков:

а) в первой главе автор, цитируя теоретическую модель восстановления бромат-анионов по автокаталитическому механизму на вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях, пишет: «Система из 3 дифференциальных уравнений второго порядка (1.34) с граничными условиями (1.35) определяют единственное решение для профилей концентраций A, B и C…», хотя в (1.35) приведены не все граничные условия;

б) на странице 105 диссертации приведено утверждение «… отметим, что из сопоставления на рис. 4.10 видно, что активационные потери окисления бромид-аниона до брома практически ничтожны…», в котором следовало указать количественную оценку этой величины;

в) некоторые данные таблицы 1 автореферата не совпадают с данными таблицы 5.2 диссертации.

Указанные недостатки не снижают ценности полученных автором результатов, а сделанные замечания носят скорее рекомендательный и дискуссионный характер относительно выбора направлений дальнейшего развития тематики.

Заключение

Диссертация Романовой Н.В. «Энергетический цикл на основе циклического превращения бромид-бромат» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой поставлена и решена актуальная научная задача. Объектом исследования является новый перезаряжаемый химический источник тока, имеющий определенные перспективы в связи с потенциально высокой удельной энергоемкостью благодаря природе реагентов токообразующей реакции: водороду и водному раствору соли бромноватой кислоты. Проведенные автором теоретический анализ и экспериментальная реализация водородно-галогенатного энергетического цикла значимы для развития ХИТ такого типа. Разработанные и применённые подходы представляют интерес для смежных областей электрохимии и физико-химического анализа процессов и материалов в устройствах с мембранно-электродными блоками.

Диссертационная работа 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. 9-14, и паспортам специальностей 1.4.6 Электрохимия:

п. 1 «Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ионпроводящих систем, электрон- и/или ион-проводящих полимеров, интеркаляционных соединений, электроактивных полимерных, неорганических, органических и композитных материалов»;

п. 10 «Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов мембран. Теория, исследование и моделирование химических источников тока (первичных элементов, аккумуляторов, топливных элементов, суперконденсаторов, проточных редокс-батарей). Устройства для преобразования и временного запасания электрической энергии»;

п. 14 «Развитие экспериментальных методов анализа электрохимических систем. Теоретические основы электрохимических, электроаналитических и комбинированных методов»;

а также 1.4.4 Физическая химия:

п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов».

Автор диссертационной работы Романова Наталья Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.6. Электрохимия и 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
д. ф.-м. н. (1.2.2 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ) доцент кафедры информатики и вычислительной математики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Карачаево-Черкесский государственный университет имени У.Д. Алиева» _____Аминат Магометовна Узденова

11 сентября 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Карачаево-Черкесский государственный Университет имени У. Д. Алиева», КЧГУ
369200, Карачаево-Черкесская Республика, город Карачаевск, улица Ленина, дом 29
тел: 88787927869 (добавочный 10-52)
uzd_am@mail.ru

Я, Узденова Аминат Магометовна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

_____ Аминат Магометовна Узденова

Личную подпись Узденовой Аминат Магометовны заверяю

И. о. проректора по научно-
исследовательской работе КЧГУ
кандидат исторических наук, доцент _____Кубанова Марина Назировна