

УТВЕРЖДАЮ

И.о ректора Государственного университета
«Дубна», кандидат физико-математических
наук, доцент
Деникин Андрей Сергеевич

« 12 » сентября 2025 г.



Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Университет «Дубна» на диссертационную работу 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 и 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Работа посвящена актуальной теме поиска и исследования новых материалов и химических реакций для бромных проточных перезаряжаемых элементов, которые могут использоваться в качестве накопителей в энергетике. Использование многоэлектронных окислителей (броматов) в качестве электролитов на положительном полужелателе является перспективным в виду рекордной теоретической плотности энергии (около 1300 Втч/л), например, по сравнению с ванадиевыми электролитами (плотность энергии около 25 Втч/л). Однако, несмотря на значительные преимущества, применение растворов солей оксогологенокислот в качестве энергоемких электролитов имеет и ряд трудностей на пути к практическому применению в стационарных накопителях и мобильных приложениях, например, осложнено образованием брома, который является крайне агрессивным и коррозионно-активным, что приводит к нестабильности электродов и самого электролита. Диссертационная работа Романовой Н.В. как раз посвящена теоретическому анализу и экспериментальной реализации заряд-разрядного цикла на основе бромид-броматной реакции, выявлению факторов, влияющих на снижение характеристик, а также поиску и апробации путей повышения стабильности при циклировании водородно-броматного источника тока (ВБИТ).

Актуальность работы также подтверждается тем, что исследование было выполнено в рамках проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-33-90315, проект № 18-03-00574), Российским научным фондом (проекты № 23-13-00428, №19-79-00334), Федеральной целевой программой № госрегистрации АААА-А16-116120610033-4 (Соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2016 г. № 14.607.21.0143), а также стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим модернизацию российской экономики (СП-3033.2021.1).

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Романовой Натальи Витальевны выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (МГУ им. М.В. Ломоносова).

Представленная диссертационная работа представляет собой самостоятельное законченное исследование, состоящее из введения, 5 глав, заключения с общими выводами и списка литературы (152 ссылки). Работа изложена на 187 страницах, содержит 64 рисунка и 17 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены новизна результатов и их теоретическая и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ литературы о состоянии исследований в области гибридных химических источников тока, включая результаты по исследованию разряда водородно-броматного источника тока. Особое внимание отведено модификации материалов для повышения срока службы в бромсодержащих электролитах. Обсуждаются вопросы кроссовера частиц на отрицательный электрод в процессе работы водородно-бромной батареи, как более технологически зрелого прототипа химического источника тока с использованием бромсодержащего электролита.

Во второй главе описаны методы исследования работы водородно-броматного источника тока во время циклирования, а также способ изготовления биполярных пластин на основе материала Графлекс (фольги из терморасширенного графита), который модифицировали сополимером тетрафторэтилена и винилиден фторида (Ф-42), а также синтеза металлооксидного покрытия на основе оксидов иридия и олова на поверхности титанового войлока. Для характеристики морфологии, фазового и количественного составов $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода были использованы сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ с РСМА), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) соответственно.

Третья глава посвящена термодинамическому анализу изменения состава электролита при окислительном электролизе раствора бромид-ионов, а именно исследованию зависимостей потенциала индикаторного электрода (т.е. редокс-потенциала раствора) и квазиравновесного состава электролита от заряда электролиза, истраченного на редокс-превращения атомов Br в составе этих соединений. Произведена оценка общей концентрации бромсодержащих частиц в электролите, при которой образование молекулярного брома в жидкой фазе в ходе преобразования бромат-бромид в прямом и обратном направлении не произойдет.

В четвертой главе содержатся результаты, полученные при экспериментальной реализации заряд-разрядного цикла водородно-броматного источника тока на различных электродных материалах (Sigracet 39 AA, Toray EC-TP1-120, $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод). Сильной стороной работы является применение при исследовании характеристик циклирования оригинальных физико-химических методов: операндо-спектрофотометрического анализа эволюции состава электролита, а также газометрии для оценки вклада побочной реакции выделения кислорода во время заряда.

В пятой главе с использованием электрода оригинальной конструкции произведен экспресс-анализ коэффициентов диффузии и распределения между мембраной и раствором бромид-иона и молекулярного брома для оценки вкладов этих частиц в кроссовер во время функционирования ВБИТ.

Новизна полученных результатов

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

- Построен алгоритм для проведения термодинамического анализа изменения состава системы при окислительном электролизе раствора бромид-ионов в зависимости от pH и трех различных гипотезах относительно возможной глубины электролиза, когда образуются различные формы брома (например, бромат-анион BrO_3^-).

- Показано, что pH кардинальным образом влияет на эволюцию состава электролита при окислительном электролизе бромид-ионов при промежуточных степенях окисления.

- Реализован и охарактеризован заряд-разрядный цикл батареи на пористых углеродных электродах.

- Осуществлен операндо-спектрофотометрический анализ состава электролита в положительном элементе в ходе заряд-разрядных испытаний с целью выявления природы и концентрации интермедиатов, показавший, что в их число входит молекулярный бром и бромноватистая кислота.

- Продемонстрировано, что реализация циклирования батареи на углеродных электродах упирается в проблему деградации материала положительного электрода. Изготовлен электрод на основе системы $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, обладающий высокой проводимостью и коррозионной устойчивостью, что позволило повысить ресурс броматного катода ячейки.

- Измерены величины коэффициентов диффузии бромид-ионов и молекулярного брома через катионообменную мембрану, а также коэффициенты их распределения между мембраной и раствором.

Степень обоснованности и достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса современных физико-химических методов исследования на современном оборудовании. Экспериментальные результаты непротиворечивы, воспроизводимы, согласуются с данными литературы. В работе использованы известные теоретические и методические подходы, результаты применения которых самосогласованы и проинтерпретированы диссертантом. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты, полученные автором.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, входящих в международные реферативные базы данных Scopus и Web of Science. Результаты диссертации обсуждались на международных и российских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Практическая значимость работы

Разработан алгоритм расчета квазиравновесного состава бромсодержащего электролита на основании термодинамических параметров гомогенных и гетерогенных равновесий. Он состоит из системы уравнений, описывающих гомогенные и гетерогенные равновесия с участием 9-ти соединений брома: 2 уравнения описывают образование отдельных фаз: пары брома Br_2^{vap} и жидкий бром Br_2^{liq} , 7 уравнений относятся к реакциям бромсодержащих частиц (Br^- , Br_3^- , Br_5^- , Br_2 , BrO^- , HBrO , BrO_3^-) в водном растворе и на поверхности электрода. Рассчитаны условия (общая концентрация атомов брома и величина pH), при которых образуется фаза жидкого брома в ходе эволюции бромид-бромат.

Изготовлен и апробирован материал биполярных пластин на основе графитовой фольги (Графлекс), модифицированной сополимером тетрафторэтилена и винилиден фторида (Ф-42). Продемонстрирована применимость данного материала в условиях работы ВБИТ.

Реализовано экспериментально и охарактеризовано количественно циклирование ВБИТ на ячейке с единичным мембранно-электродным блоком, а также выявлены факторы, влияющие на энергоэффективность заряд-разрядных циклов.

Изготовлен и апробирован $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод для повышения ресурса катода ВБИТ. Продемонстрировано, что изготовленный материал на основе оксидов иридия и титана на поверхности титанового войлока обладают высокой электронной проводимостью и коррозионной устойчивостью.

Сформулированы представления о характере протекания электродных процессов на различных материалах катода (Sigracet 39 AA, Toray EC-TP1-120, $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод) в ходе заряд-разрядных испытаний ВБИТ.

Представлена возможность применения нового экспресс-метода измерения коэффициентов диффузии в мембране(D) и распределения на границе мембрана/раствор(K)

для Br^- -аниона и Br_2 по результатам хроноамперометрических измерений в системе электрод/ионообменная мембрана/раствор электролита. Используя полученные данные D и K, выполнена оценка, какой из компонентов бромсодержащего электролита вносит наибольший вклад в процесс кроссовера соединений брома через перфторированные протон-проводящие мембраны различной толщины.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в научных учреждениях и коммерческих компаниях, занимающихся исследованием химических источников тока: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Общие замечания

Диссертационная работа Романовой Натальи Витальевны производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже вопросов и замечаний дискуссионного характера:

1. В работе приводятся только электрохимические данные, которые косвенно свидетельствуют о разрушении электродов, но их стоило бы дополнить, например, КР-спектроскопией.

2. Для наглядности полученных практических результатов предлагается представить свои результаты в сравнении с другими конкурентными электрохимическими технологиями накопления энергии в виде диаграммы Рагона.

3. В работе используется оксид иридия в качестве материала электрода, однако это очень дорогое решение и, в связи с этим, коммерческое применение данных систем может быть затруднено.

4. На сегодняшний день система требует подкачки водорода, но наличие в системе фазы газообразного водорода в процессе заряд/разрядного цикла имеет серьезные технологические ограничения на оснастку, которая будет реализовывать водородный цикл.

5. При работе батареи выделяется кислород, но не понятно, как бороться с пагубным влиянием кислорода на стабильность углеродных электродов.

Указанные замечания и вопросы не снижают значимости диссертационной работы и не влияют на общую высокую и положительную оценку данной работы, носят преимущественно дискуссионный и рекомендательный характер.

Заключение

Таким образом, диссертационная работа Романовой Натальи Витальевны является законченной научно-квалификационной работой, выполненной под руководством доктора физико-математических наук, профессора Воротынцева Михаила Алексеевича и кандидата химических наук Конева Дмитрия Владимировича, содержащей новое актуальное решение проблемы построения и исследования химических накопителей энергии, а именно бромных проточных перезаряжаемых элементов.

Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, можно заключить, что диссертационная работа соответствует направлениям исследований паспорта специальностей 1.4.6. Электрохимия в части п.п. 1, 10, 14 и 1.4.4. Физическая химия в части п. 2.

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 Романова Наталья Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация Романовой Натальи Витальевны на тему «Энергетический цикл на основе циклического превращения бромат-бромид», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия и 1.4.4. Физическая химия рассмотрена и отзыв одобрен на заседании кафедры нанотехнологий и новых материалов и научно-исследовательского и конструкторско-технологического центра электрохимической техники Государственного университета «Дубна», протокол № 2 от 10 сентября 2025 года.

И.о. проректора по научной
работе и инновациям, зав.каф.
нанотехнологий и новых материалов, д.т.н.

 / Немченков И.Б.

Начальник научно-исследовательского и
конструкторско-технологического центра
электрохимической техники, к.ф.-м.н.,

 / Кривченко В.А.

Доцент кафедры нанотехнологий и
новых материалов, зав.лаб.
проточных батарей, к.х.н.,

 / Воропай А.Н.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Университет «Дубна»
141980, г. Дубна, Московской обл., ул. Университетская, 19
Тел.: 8 (496) 216-60-01, e-mail: rector@uni-dubna.ru