

«УТВЕРЖДАЮ»:

Проректор - начальник

Управления научной политики

МГУ имени М.В. Ломоносова,

доктор физико-математических наук,

профессор РАН А.А. Федянин



«06» июня 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**факультета фундаментальной физико-химической инженерии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»**

Диссертация «Энергетический цикл на основе циклического превращения бромат-бромид» выполнена на факультете фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В. Ломоносова.

В 2018 г. *Романова (Карташова) Наталья Витальевна* окончила факультет фундаментальной физико-химической инженерии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия».

В период подготовки диссертации Романова Н.В. обучалась в очной аспирантуре факультета фундаментальной физико-химической инженерии (ФФФХИ) МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.4.4. Физическая химия с 01.10.2018 г. по 30.09.2022 г. Диплом об окончании аспирантуры, подтверждающий сдачу кандидатских экзаменов, выдан в 2022 г. Также, Романова Н.В. была прикреплена к ФФФХИ МГУ имени М.В. Ломоносова на период с 26 мая 2025 года по 26 июня 2025 года для дополнительной подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата наук без освоения программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре) по специальности 1.4.4. Физическая химия (приказ о зачислении №2683-ас от 30.05.2025 г.).

Соискателем сданы кандидатские минимумы по двум специальностям. Экзамен по специальности 1.4.4. Физическая химия сдан во время обучения в аспирантуре на ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова. Для сдачи кандидатского экзамена по специальности 1.4.6. Электрохимия Романова Н.В. была прикреплена в качестве соискателя к федеральному исследовательскому центру проблем химической физики и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) (приказ о зачислении №627 л от 24.05.2023 г.). Справка о результатах сдачи кандидатских экзаменов выдана в 2025 г. ФИЦ ПХФ и МХ РАН в качестве подтверждающего документа на основании справки № 9124-ас от 29.08.2024 г. Наличие двух научных руководителей обусловлено выполнением работы на стыке двух специальностей.

Научные руководители:

Воротынцев Михаил Алексеевич, доктор физико-математических наук (01.04.07 – Физика конденсированного состояния), профессор факультета фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, научное направление «Электрохимия», лаборатория проточных редокс-батарей и электроактивных материалов, заведующий лабораторией.

Конев Дмитрий Владимирович, кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, отдел функциональных материалов для химических источников энергии, лаборатория электродных процессов в жидкостных системах, старший научный сотрудник.

По итогам обсуждения диссертации «Энергетический цикл на основе циклического превращения бромат-бромид» на заседании Ученого совета ФФФХИ МГУ имени М.В. Ломоносова принято следующее заключение:

Работа Романовой Н.В. посвящена реализации перезаряжаемого водородно-броматного источника тока, предложены материалы для повышения ресурса катода, и получены коэффициенты диффузии и коэффициенты распределения на границе раздела мембрана-внешний раствор для Br^- и Br_2 для перфторированных мембран различной толщины.

Актуальность темы

Использование солей галогеноксокислот (галогенатов) в качестве энергоемких электролитов является перспективной задачей для создания новых устройств для нужд энергетики, в частности, для химических источников энергии на основе водородного топлива, способных функционировать в безвоздушной среде. В таких устройствах электроэнергия вырабатывается за счет окисления газообразного водорода отрицательном полуэlemente (аноде) и электровосстановления бромат-аниона до бромид-аниона в составе сернокислого водного раствора на положительном (катоде).

Группой М.А. Воротынцева ранее было предсказано теоретически, а позднее подтверждено экспериментально, что электрохимическое преобразование бромата в бромид в кислой среде может быть проведено с высокой скоростью при невысоком перенапряжении за счет ЕС'' автокаталитического механизма, где редокс-пара бром/бромид выполняет медиаторную функцию. В диссертационной работе Романовой Н.В. этот процесс впервые рассматривается как часть энергозапасающего цикла, основанного на реакции водорода с броматом с образованием бромида и воды в прямом (разряд) и обратном (заряд) направлениях. Обратный процесс – электроокисление бромида до бромата, необходимый для осуществления заряд-разрядного цикла, исследовался ранее, но преимущественно для щелочных или слабощелочных сред, тогда как для проведения процесса при разряде необходима кислая среда.

Цель, поставленная в работе Романовой Н.В., состоит в теоретическом анализе и экспериментальной проверке возможности реализации заряд-разрядного цикла на основе бромид-броматной реакции, реализуемой на положительном полуэlemente водородно-броматного источника тока. Успешная

реализация такого цикла на одном и том же электрохимическом устройстве потенциально приведет к появлению перезаряжаемого источника тока с теоретической плотностью хранимой энергии, мало уступающей водородно-воздушному топливному элементу, однако способного функционировать в безвоздушной среде. Это обстоятельство обуславливает актуальность темы исследования Романовой Н.В.

Новизна и практическая значимость работы

В диссертационной работе проведен термодинамический анализ изменения состава системы в ходе окислительного электролиза раствора бромида при различных величинах pH раствора и для разных глубин окисления. Продемонстрировано, что величина pH кардинальным образом меняет характер эволюции состава раствора при промежуточных степенях окисления атомов брома.

Осуществлен заряд-разрядный энергетический цикл для единичного мембранно-электродного блока водородно-броматного источника тока на основе бромид-броматной редокс-системы в кислой среде. Реализовано операндо-спектрофотометрическое исследование состава электролита на положительном электроде водородно-броматного источника тока.

Предложено использовать материалы на основе смешенных оксидов металлов, обладающие высокой электронной проводимостью и коррозионной устойчивостью для повышения ресурса катода водородно-броматного источника тока, так как реализация бромид-броматного циклирования на углеродных электродах приводит к их быстрой деградации.

Применен экспресс-метод измерения коэффициентов диффузии бромид-иона и брома для системы электрод/мембрана/раствор через мембрану, а также коэффициентов распределения бромид-иона и молекулярного брома на границе мембрана/раствор.

Степень достоверности результатов исследований

Результаты, полученные в ходе данной работы, регулярно докладывались на российских и международных конференциях, а также опубликованы в российских и международных журналах. Достоверность и обоснованность выводов работы подтверждена многочисленными экспериментами с воспроизводимыми данными, которые согласуются между собой и коррелируют с результатами исследований других научных групп.

По результатам работы опубликованы 6 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых системами Web of Science и Scopus, которые относятся к журналам K1 и K2 по классификации ВАК Минобрнауки РФ. Результаты работы были представлены автором на 12 научных конференциях: 16-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (Черноголовка, 27 июня – 3 июля 2022 г.), Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, Московская область, Россия, 20-23 июня 2022), 75-я научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (г. Ярославль, Россия, 20-21 апреля 2022), Школа молодых учёных "Электроактивные материалы и химические источники тока" (Москва, Россия, 18-21 ноября 2021), Ion transport in organic and inorganic membranes-2021 (Сочи, Россия, 20-25 сентября 2021), 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (Краков, Польша, 6-9 июня 2021), XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021", (Москва, Россия, 12-23 апреля 2021), 15-ое Международное Совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, Россия, 30 ноября - 4 декабря 2020), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, Россия, 10-27 ноября 2020), 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Белград, Сербия, 30 августа - 4 сентября 2020), Ion transport in organic and inorganic membranes-2019 (Сочи, Россия, 20-25

мая 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, Россия, 11 апреля 2019).

Плановый характер работы

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках проектов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 20-33-90315, проект № 18-03-00574) и Российского Научного Фонда (проект № 23-13-00428, №19-79-00334), а также 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).

Автор является номинантом стипендии президента молодым ученым и аспирантам, осуществляющим модернизацию российской экономики (СП-3033.2021.1).

Полнота опубликования результатов и ценность научных работ соискателя ученой степени

Основные идеи и положения работы изложены в 18 научных работах автора, в том числе 12 тезисах докладов на конференция российского и международного уровней и 6 публикациях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты как в диссертационном совете МГУ, так и ВАК при Минобрнауки России для публикации результатов диссертаций.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Kartashova N.V. (Romanova N.V.), Konev D.V., Muratov D.S., Ruban E.A., Tolstel D.O., Galin M.Z., Kuznetsov V.V., Vorotyntsev M.A. Characteristics of the charge-discharge cycle of a hydrogen-bromine battery with an IrO₂/TiO₂ cathode on a titanium felt in the full capacity utilization mode// Russian Journal of Electrochemistry/ 2024, V. 60, P. 1061-1072. (Соискателем получены экспериментальные результаты и подготовлен черновик статьи)
2. Kartashova N.V. (Romanova N.V.), Konev D.V., Loktionov P.A., Glazkov A.T., Goncharova O.A., Petrov M.M., Antipov A.E., Vorotyntsev M.A. A

Hydrogen-Bromate Flow Battery as a Rechargeable Chemical Power Source // Membranes/ 2022, V. 12(12), P. 1228. (Соискателем получены экспериментальные результаты и подготовлен черновик статьи)

3. Konev D. V., Istakova O. I., Kartashova N. V. (Romanova N.V.), Abunaeva L. Z., Pyrkov P. V., Loktionov P. A., Vorotyntsev M. A. Electrochemical Measurement of Co-Ion Diffusion Coefficient in Ion-Exchange Membranes// Russian Journal of Electrochemistry / 2022, T. 58, С. 1103-1113. (Соискатель подготовил литературный обзор, а также провел экспериментальные измерения и обработал их результаты)

4. Loktionov P., Kartashova N. (Romanova N.), Konev D., Abunaeva L., Antipov A., Ruban E., Terent'ev A., Gvozdik N., Lyange M., Usenko A., Stevenson K. Fluoropolymer impregnated graphite foil as a bipolar plates of vanadium flow battery // International Journal of Energy Research/ 2022, V. 46(8), P. 10123–10132. (Соискателем получены и описаны экспериментальные результаты)

5. Petrov M.M., Konev D.V., Antipov A.E., Kartashova N.V. (Romanova N.V.), Kuznetsov V.V., Vorotyntsev M.A. Theoretical Analysis of Changes in the System's Composition in the Course of Oxidative Electrolysis of Bromide Solution: pH Dependence// Russian Journal of Electrochemistry/ 2020. V. 56, № 11, P. 883-898. (Соискатель составлял алгоритм термодинамических расчетов, участвовал в их проведении, обсуждении полученных результатов и их подготовке к печати)

6. Petrov M.M., Konev D.V., Antipov A.E., Kartashova N.V. (Romanova N.V.), Kuznetsov V.V., Vorotyntsev M.A. Theoretical Analysis of Changes in the Solution Composition during Anodic Electrolysis of Bromide// Russian Journal of Electrochemistry/ 2019. V. 55, № 11, P. 1058-1067. (Соискатель участвовал в проведении термодинамических расчетов, обсуждении полученных результатов и их подготовке к печати).

Все статьи, выполненные в соавторстве, процитированы в диссертации в соответствии с п. 14 критериев Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.04.2013 г., с учетом всех последующих изменений. Результаты, описанные в диссертации,

являются оригинальными, заимствованные материалы без ссылки на источник заимствования отсутствуют.

В опубликованных материалах изложены основные результаты работы. Методические аспекты, экспериментальные данные работы [1], а также выводы, свидетельствующие о возможности реализации энергетического цикла с бромат-бромидным процессом на углеродном катоде и зарегистрированных в его ходе промежуточных соединениях брома, отражены в главах 2 (разделы 2.2 и 2.3) и 4 (раздел 4.3), а также в Заключение к диссертационной работе. Статья [2], посвященная разработке и апробации материала токосъемной пластины для применения в проточных батареях, цитируется в главе 2 «Экспериментальные методы, методики и образцы исследования», предложенный материал использован в конструкции установок для заряд-разрядных испытаний, глава 4 (разделы 4.2, 4.3, 4.4). Измерения транспортных характеристик мембран методом, предложенным в работе [3], составляют основное содержание главы 5. Термодинамический анализ электрохимического превращения бромида в бромат при варьировании состава и pH, описанный в работах [4, 5, 6] подробно изложен в главе 3. На основе этих данных автор выбирал состав электролитов для проведения экспериментальных измерений циклических характеристик ячейки водородно-броматного источника тока.

Личный вклад автора

Определение цели и задач работы, а также подбор методов исследования, обсуждение экспериментальных данных и подготовка публикаций выполнены соискателем совместно с научными руководителями. Все экспериментальные результаты электрохимических измерений, примененных методов операндо-контроля состава электролита и физико-химических методов исследования материалов, представленные в диссертации, получены, обработаны и интерпретированы лично автором. Измерения методом сканирующей электронной микроскопии были выполнены в присутствии автора сотрудником НИТУ МИСИС Е.А. Колесниковым. На базе ИФХЭ РАН были получены данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследования методом КР-

спектроскопии были проведены при непосредственном участии автора с Н.А. Овсянниковым в Сколковском Институте Науки и Технологии.

Соответствие диссертации научным специальностям, отрасли науки

Работа Романовой Н.В. выполнена на стыке двух специальностей и по своему содержанию соответствует заявленным специальностям: 1.4.6. Электрохимия (п. 1 «Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ион-проводящих 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 и мембран. Теория, исследование и моделирование химических источников тока (первичных элементов, аккумуляторов, топливных элементов, суперконденсаторов, проточных редокс-батарей). Устройства для преобразования и временного запасаания электрической энергии.», п. 14 «Развитие экспериментальных методов анализа электрохимических систем. Теоретические основы электрохимических, электроаналитических и комбинированных методов»), 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»). Представленная диссертация рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 1.4.6. Электрохимия, 1.4.4. Физическая химия.

Решение о рекомендации работы к защите

Диссертация Романовой Натальи Витальевны «Энергетический цикл на основе циклического превращения бромат-бромид» соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.04.2013 г., с учетом всех последующих изменений, применительно к диссертациям на соискание ученой

степени кандидата наук, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по двум специальностям 1.4.6. Электрохимия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Заключение принято на заседании Ученого совета факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В. Ломоносова. Присутствовало на заседании 11 чел. Из 14. Результаты голосования: «за» - 11 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 4 от «02» июня 2025 г.

Председатель Ученого совета
И.о. декана
факультета фундаментальной
физико-химической инженерии
МГУ имени М.В. Ломоносова
д.х.н., академик РАН

 Ю.Г. Горбунова

Ученый секретарь Ученого совета,
Заведующий аспирантурой
факультета фундаментальной
физико-химической инженерии
МГУ имени М.В. Ломоносова
к.ф.-м.н.



И.Р. Насимова