

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.108.04, СОЗДАННОГО 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 «30» сентября 2025 г. № 4

О присуждении Романовой Наталье Витальевне, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Энергетический цикл на основе циклического превращения бромат-бромид» по специальностям 1.4.6. Электрохимия, 1.4.4. Физическая химия принята к защите 01 июля 2025 года (протокол № 3) диссертационным советом 24.1.108.04, созданным 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: <https://icp-ras.ru>), состав диссертационного совета утвержден приказом Минобрнауки РФ № 1321/нк от 22.06.2023 г..

Соискатель Романова (Карташова) Наталья Витальевна, «01» декабря 1994 года рождения, в 2018 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова), подведомственного Правительству РФ, получив квалификацию специалиста по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В 2022 году окончила очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению 04.06.01 Химические науки, специальность 1.4.4. Физическая химия, а также была прикреплена в качестве соискателя к ФИЦ ПХФ и МХ РАН для сдачи экзамена по специальности 1.4.6. Электрохимия. Соискатель в настоящее время работает в должности младшего

научного сотрудника в АО «Авиационная электроника и коммуникационные системы».

Диссертация выполнена на факультете фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В. Ломоносова, подведомственного Правительству РФ.

Научные руководители:

– доктор физико-математических наук Воротынцев Михаил Алексеевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, лаборатория проточных редокс-батарей и электроактивных материалов, заведующий лабораторией;

– 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. Козадеров Олег Александрович, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ВГУ), кафедра физической химии, заведующий кафедрой;

2. Узденова Аминат Магомедовна, доктор физико-математических наук (1.2.2 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ), доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Карачаево-Черкесский государственный университет имени У.Д. Алиева», кафедра информатики и высшей математики, доцент дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Университет «Дубна», г. Дубна, в своем положительном отзыве, подписанном доктором технических наук и.о. проректора по научной работе и инновациям, заведующим кафедрой нанотехнологий и новых материалов Немченков Игорем Борисовичем, кандидатом физико-математических наук начальником научно-исследовательского и

конструкторско-технологического центра электрохимической техники Кривченко Виктором Александровичем и кандидатом химических наук доцентом кафедры нанотехнологий и новых материалов, заведующим лабораторией проточных батарей Воропай Александром Николаевичем, и утвержденном и.о. ректора кандидатом физико-математических наук, доцентом Деникиным Андреем Сергеевичем, указала, что: «<...> 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».

<...> Таким образом, диссертационная работа Романовой Натальи Витальевны является законченной научно-квалификационной работой, <...> 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 специальности 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 научно-исследовательского и конструкторско-технологического центра электрохимической техники Государственного университета «Дубна», протокол № 2 от 10 сентября 2025 года».

Соискатель имеет 57 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 18 работ (общий объем 79 стр.), из них в рецензируемых высокорейтинговых научных изданиях, относящихся к категориям К1 и К2 по классификации ВАК РФ, У1 и У3 (по белому списку), рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых в РИНЦ, Web of Science и Scopus, опубликовано 6 работ. 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) Kartashova (*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 $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ cathode on a titanium felt in the full capacity utilization mode // Russian Journal of Electrochemistry. 2024. V. 60. P. 1061-1072.

2) Kartashova (*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.

3) Konev D.V., Istakova O.I., Kartashova (*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. V. 58. P. 1103-1113.

В вышеперечисленных работах представлены основные закономерности, установленные в работе для эволюции состава электролита в ходе окислительного электролиза раствора бромид-ионов в зависимости от pH. Продемонстрирована возможность реализации заряд-разрядного циклирования водородно-броматного источника тока, а также измерены коэффициенты диффузии и распределения между мембраной и раствором бромид-ионов и молекулярного брома. Электрохимические измерения, обработка их результатов и подготовка первого варианта рукописи

каждой из работ полностью выполнены соискателем. Планирование эксперимента, обсуждение результатов и формулировка заключения выполнены совместно с соавторами.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва, все положительные. В отзыве профессора МГУ им. М.В. Ломоносова д.ф.-м.н. Галлямова М.О. содержится замечание дискуссионного характера: «Почему до сих пор для анализа диффузионного процесса в мембране некоторой толщины систематически используется Коттрелловская аппроксимация, справедливая для диффузии в полубесконечном пространстве, а то время как известны точные аналитические решения и для диффузии в мембране конечной толщины. <...> если бы вдруг анализ показал, что даже эти точные решения плохо описывают реальное протекание диффузионного процесса, то был бы повод задуматься о возможных причинах. В частности, о правомочности использования молчаливо подразумеваемых здесь идеализированных и простых, но нефизичных и несогласованных с начальными граничными условиями 1-го рода, приводящих к расходимости тока $I(t) \rightarrow \infty$ при $t \rightarrow 0$ ». В отзыве старшего научного сотрудника ИФХЭ РАН к.х.н. Жуликова В.В. имеется замечание: «Автором проведены ресурсные испытания электродов разрабатываемого химического источника тока. С практической точки зрения представляет интерес провести данные исследования при большем числе циклов заряда-разряда», а также замечание технического характера. В отзыве главного научного сотрудника ИФХЭ РАН д.х.н., профессора Скундина А.М. указаны следующие замечания: «<...> предложены разнообразные новые методики изготовления каталитически активных положительных электродов и биполярных пластин, нуждающиеся в патентной защите; из автореферата не следует, были ли поданы патентные заявки. <...> Не очень ясно, почему не исследовались более распространённые оксидно-рутениевые/оксидно-титановые электроды (ОРТА). <...> в каком растворе проводились измерения коэффициентов диффузии брома и молекулярного брома в ионообменных мембранах, и как зависят эти коэффициенты диффузии от состава раствора, пропитывающего мембрану.». В отзыве заведующей лабораторией аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева к.х.н. Стахановой С.В. имеется следующий вопрос: «Насколько стабильным автор представляет

каталитический слой Pt-C, работающий в паре с броматным катодом? Деградация платинового катализатора – это известная проблема водородно-бромной проточной батареи, которая так и не достигла высоких УГТ (TRL), вероятно именно по этой причине».

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания соискатель Романова Н.В. дала полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их общепризнанным авторитетом в области физической химии и электрохимии: д.х.н. Козадеров Олег Александрович является автором более 100 работ, признанным специалистом в области современных химических источников тока, в том числе процессов в ионообменных мембранах и в сложных по составу электродах; д.ф.-м.н. Узденова Аминат Магомедовна является автором более 40 работ, высококвалифицированным специалистом в области теоретического анализа и математического моделирования процессов, проходящих в ионообменных мембранах. Выбор Государственного университета «Дубна» в качестве ведущей организации обусловлен тем, что основное внимание в диссертации Романовой Н.В. уделено исследованию перезаряжаемого химического источника тока и материалам для повышения эффективности его работы, что является одним из основных направлений научной деятельности Государственного университета «Дубна», обладающего экспериментальной базой для исследования соответствующих заряд-разрядных циклов и физико-химических свойств материалов химических источников тока.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- выявлены закономерности протекания электродных процессов на различных материалах в ходе заряд-разрядного циклирования водородно-броматного источника тока, что позволило установить причины деградации материалов;

- проведено сравнение полученных экспериментальных данных с результатами теоретического анализа эволюции состава электролита в ходе окислительного электролиза бромида, установлены и количественно охарактеризованы потери в ходе заряда водородно-броматного источника тока.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- построен алгоритм расчета квазиравновесного состава бромсодержащего электролита при различных рН при разной глубине электролиза;
- сформированы представления о маршрутах протекания электродных процессов на положительном полуэлементе в ходе заряд-разрядного цикла водородно-броматного источника тока с различным материалом катода;
- продемонстрирована применимость нового экспресс-метода измерения коэффициентов диффузии в мембране и распределения на границе мембрана/раствор бромид-аниона и молекулярного брома из результатов хроноамперометрических измерений в системе электрод/ионообменная мембрана/раствор электролита.

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

- впервые реализовано заряд-разрядное циклирование водородно-броматного источника тока в кислой среде, а также выявлены факторы, определяющие энергоэффективность заряд-разрядного цикла;
- предложены и апробированы: методика изготовления биполярных пластин из графитовой фольги, модифицированной сополимером тетрафторэтилена и винилиден фторида (Ф-42); методика получения материала на основе смешанных оксидов иридия и титана на поверхности титанового войлока, для его последующего применения в качестве катода водородно-броматного источника тока.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Методологической основой работы послужили известные методы исследования характеристик химических источников тока, также для анализа эволюции состава электролита в ходе заряд-разрядного циклирования предложен оригинальный метод операндо-спектрофотометрии. Морфологию и физико-химические свойства $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода, используемого в качестве положительного полуэлемента водородно-броматного источника тока, охарактеризовали с использованием традиционных физических методов анализа. В работе предложен и апробирован оригинальный экспресс-метод измерения коэффициентов диффузии и распределения между мембраной и раствором бромид-

иона и молекулярного брома. Все экспериментальные данные в работе получены с использованием современного сертифицированного оборудования. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физических, электрохимических и химических методов исследования, а также непротиворечивостью полученных в работе результатов с данными, известными из литературы.

Личный вклад соискателя состоит в выборе методов исследования, выполнении экспериментальных работ, обработке полученных данных и формулировке основных выводов. Постановка задач, а также интерпретация результатов и их опубликование в научных журналах выполнены автором совместно с научными руководителями. Результаты сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света были получены научными сотрудниками других организаций при непосредственном участии соискателя. Анализ и обработка результатов выполнены лично соискателем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в работе недостаточно обоснован выбор оксидно-иридиевых/оксидно-титановых положительных электродов, их преимущества перед распространёнными оксидно-рутениевыми/оксидно-титановыми электродами, а также целесообразность их практического использования по причине высокой стоимости иридия.

Соискатель Романова Н.В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы, согласилась с замечаниями и привела собственную аргументацию: оксидно-рутениевые/оксидно-титановые электроды были апробированы в качестве катодов исследуемого устройства в нескольких модельных экспериментах, но продемонстрировали существенное снижение перенапряжения реакции выделения молекулярного кислорода, что привело к заметному снижению эффективности заряд-разрядного цикла из-за фарадеевских потерь. В результате перешли к более дорогостоящему компоненту металл-оксидных катодов – иридию, что позволило повысить стабильность электродов и, в перспективе, увеличить ресурс исследуемых устройств.

На заседании 30 сентября 2025 года диссертационный совет принял решение за решение научной задачи по теоретическому анализу и экспериментальной проверке возможности реализации заряд-разрядного цикла на основе бромид-броматной реакции, реализуемой на положительном полужоэлементе водородно-броматного источника тока

присудить Романовой Н.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, 3 доктора наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 13 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 4 человека, проголосовали: за присуждение ученой степени – 14, против присуждения ученой степени – 0, недействительных бюллетеней – 0.

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

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н.



Кривенко Александр Георгиевич

Шмыглева Любовь Вячеславовна

30.09.2025 г.