Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ФГБУН Института
физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН
Член-корреспондент РАН
_____ А.К. Буряк
«22» сентября 2026 г.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**
**Секции «Электрохимия» при Ученом совете**
**Федерального государственного бюджетного учреждения науки**
**Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина**
**Российской академии наук (ИФХЭ РАН)**
**по диссертационной работе Задёра Павла Александровича**

Диссертация П.А. Задёра «**Термодинамические и кинетические закономерности процесса редокс-медиаторного электровосстановления галогенат-анионов**» представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия. Диссертация выполнена в ИФХЭ РАН, где соискатель работал в лаборатории «Проточные редокс-батареи и электроактивные материалы» в должностях инженера с 2020 г. по 2022 г. и младшего научного сотрудника с 2022 г. по 2024 г., далее в лаборатории «Биоэлектрохимия» в должности младшего научного сотрудника с 2024 г. по настоящее время.

В 2019 г. соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология», квалификация «бакалавр». В 2021 г. соискатель окончил РХТУ им. Д.И. Менделеева по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», квалификация «магистр», диплом с отличием.

С 2021 г. по 2025 г. соискатель обучался в очной аспирантуре ИФХЭ РАН по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь». Справка № 10 о сдаче кандидатских экзаменов по направлению подготовки 04.06.01 (1.4.) «Химические науки» по специальности 02.00.05 (1.4.6.) «Электрохимия» выдана ИФХЭ РАН 18 июня 2026 г.

Научный руководитель: Воротынцев Михаил Алексеевич, доктор физико-математических наук (01.04.07 - Физика конденсированного состояния), профессор по специальности «Электрохимия», главный научный сотрудник лаборатории «Биоэлектрохимия» ИФХЭ РАН.

По итогам обсуждения диссертации «Термодинамические и кинетические закономерности процесса редокс-медиаторного электровосстановления галогенат-анионов» на заседании секции «Электрохимия» при Ученом совете ИФХЭ РАН принято следующее заключение.

Работа П.А. Задёра посвящена разработке методов нахождения равновесных и кинетических характеристик процессов редокс-преобразования водных растворов хлорат- и бромат-анионов на основе экспериментальных данных и теоретического анализа термодинамических, транспортных и кинетических закономерностей этих процессов.

**Актуальность темы**

Высокая удельная энергия водорода поддерживает интерес к нему как к электроактивному веществу для химических источников тока. Одной из развитых технологий выработки электроэнергии на основе водородной реакции является водород-воздушный топливный элемент с протонообменной мембраной. Характеристики таких систем в значительной степени ограничиваются катодным полуэлементом, где происходит восстановление кислорода: низкая скорость его электрохимического восстановления требует использования катализаторов на основе благородных металлов, коррозионно-активные интермедиаты снижают ресурс компонентов мембранно-электродного блока, а необходимость подачи воздуха ограничивает применение в безвоздушных средах.

Одним из подходов к преодолению этих ограничений является замена кислорода воздуха водным раствором окислителя, подаваемым из внешнего резервуара. В перспективе такими реагентами могут быть водные растворы галогенатов — бромата и хлората, способных участвовать в многоэлектронных процессах восстановления. Для практического использования таких систем необходимо описание равновесного состава растворов,

транспортных ограничений и механизмов глубокой конверсии галогенат-анионов, включая случаи сопоставимых концентраций реагирующих компонентов. Поставленная в работе цель непосредственно направлена на получение таких термодинамических и кинетических характеристик.

**Новизна и практическая значимость результатов работы**

1. Построен алгоритм расчета эволюции равновесного состава водного раствора хлората при изменении его редокс-потенциала с учетом гомогенных и гетерогенных равновесий между соединениями хлора в степенях окисления от –1 до +5 в зависимости от pH раствора.
2. Проведен термодинамический анализ эволюции равновесного состава броматно-сернокислого водного раствора при его электровосстановлении с учетом равновесий между соединениями брома с различными степенями окисления. Учтены эволюция концентрации протонов за счет этих превращений, а также перенос протонов через мембрану. Показана роль второй ступени диссоциации серной кислоты и влияние соотношения начальных концентраций бромата и кислоты.
3. Выполнено теоретическое исследование медиаторного восстановления хлорат-анионов с участием дополнительной обратимой окислительно-восстановительной пары в катодном пространстве проточной редокс-батареи при гальваностатическом режиме.
4. Разработана процедура решения системы уравнений стационарного конвективно-диффузионного транспорта при электровосстановлении бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде для токов, лимитируемых транспортом как бромат-анионов, так и протонов, что позволило получить приближенные аналитические выражения для распределения концентраций компонентов и максимального тока в зависимости от состава объема раствора. Установлено критическое отношение объемных концентраций $H^+$ и $BrO_3^-$, разделяющее режимы лимитирования тока бромат-анионами или протонами.
5. Проведено теоретическое исследование кинетики медиаторного электровосстановления кислого водного раствора хлорат-аниона без добавления посторонней редокс-пары. На основании экспериментальных данных предложен редокс-медиаторный автокаталитический механизм из одной электрохимической и двух химических стадий, определены константы скоростей этих стадий.

Практическая значимость работы состоит в возможности использовать разработанные термодинамические и кинетические модели для выбора состава броматсодержащего электролита, при котором не образуется отдельная жидкая фаза брома, для прогнозирования

поведения медиаторного процесса восстановления хлорат-аниона при постоянном токе, а также для расчета эволюции состава и скорости электровосстановления хлорат-аниона как в электрохимической ячейке, так и в разрядном устройстве химического источника тока.

**Степень достоверности результатов проведенных исследований**

Достоверность и обоснованность результатов работы подтверждаются их согласованностью с имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими результатами, в том числе полученными численными расчётами.

Результаты работы апробированы на международных, всероссийских и молодёжных научных конференциях, в том числе на 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (2021 г.), Десятой и Одиннадцатой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2023 г., 2024 г.), Всероссийской конференции по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» (2023 г.) и XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2024 г.), а также на различных молодежных конференциях и школах.

**Плановый характер работы**

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках проектов РНФ (№ 20-63-46041, № 23-13-00428) и Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

**Полнота опубликования результатов и ценность научных работ соискателя ученой степени**

По материалам диссертации соискателем совместно с соавторами опубликовано 6 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus, входящих в список журналов, рекомендованных ВАК (категории К1 и К2). Имеется также 9 тезисов докладов автора на конференциях.

**Статьи по результатам работы:**

1. Zader P.A., Konev D.V., Gun J., Lev O., Vorotyntsev M.A. Theoretical Analysis of System's Composition Changes in the Course of Electrolysis of Acidic Chloride Aqueous Solution // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – V. 58. – P. 869–884.

2. Zader P.A., Konev D.V., Vorotyntsev M.A. Theoretical Analysis of the pH Dependence of Evolution of the System Composition in the Course of Electrolysis of Acidic Aqueous Chloride Solutions // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – V. 58. – P. 1114–1131.
3. Konev D.V., Zader P.A., Vorotyntsev M.A. Evolution of the Bromate Electrolyte Composition in the Course of Its Electroreduction inside a Membrane–Electrode Assembly with a Proton-Exchange Membrane // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – V. 24. – No. 20. – 15297.
4. Vorotyntsev M.A., Zader P.A. Simulation of Mediator-Catalysis Process inside Redox Flow Battery // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – V. 58. – P. 1041–1056.
5. Vorotyntsev M.A., Zader P.A. Halogenate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Maximal steady-state convective-diffusion current for comparable concentrations of halogenate ions and protons // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2023. – V. 939. – 117331.
6. Vorotyntsev M.A., Zader P.A., Goncharova O.A., Konev D.V. Mechanism and Kinetics of Non-Electroactive Chlorate Electroreduction via Catalytic Redox-Mediator Cycle Without Catalyst's Addition (EC-Autocat Process) // Molecules. – 2025. – V. 30. – No. 16. – 3432.

Все статьи диссертанта, 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 достаточно полно изложены основные результаты диссертации. Работы [1] и [2] содержат результаты, приведенные в разделе 2.1 главы 2 «Термодинамический анализ электровосстановления водного раствора хлорат-аниона», работа [3] — в разделе 2.2 главы 2 «Термодинамический анализ электровосстановления бромат-аниона с учётом изменения кислотности», работа [4] — в главе 3 «Моделирование медиаторно-каталитического восстановления хлорат-аниона в проточной редокс-батарее», работа [5] — в главе 4 «Транспортно-кинетические закономерности редокс-медиаторного восстановления бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде», работа [6] — в главе 5 «Кинетические закономерности и механизм потенциостатического электровосстановления хлорат-аниона».

Ценность научных работ соискателя для специальности «Электрохимия» обусловлена развитием теоретического описания термодинамических, транспортных и кинетических закономерностей процессов электровосстановления галогенат-анионов и получением

расчетных соотношений, позволяющих анализировать состав электролита, максимальный ток и кинетику процессов, представляющих интерес для электрохимических источников тока.

**Личный вклад автора**

В ходе выполнения работы научный руководитель выступал в роли научного консультанта как при выборе задачи исследования и формулировке оптимального подхода к ее решению, так и при подготовке результатов к публикации.

Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении численных расчётов и разработке аналитического описания рассматриваемых процессов, включая развитие ранее предложенных теоретических подходов по исследуемой тематике. Построение кинетических моделей процесса, интерпретация экспериментальных зависимостей составленными математическими алгоритмами и анализ полученных результатов выполнены лично соискателем.

Экспериментальные данные по электровосстановлению хлорат-аниона в кислом водном растворе получены сотрудником ФИЦ ПХФ и МХ РАН О.А. Гончаровой.

**Соответствие диссертации научным специальностям, отрасли науки**

Диссертация П.А. Задёра на тему «Термодинамические и кинетические закономерности процесса редокс-медиаторного электровосстановления галогенат-анионов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача разработки методов определения равновесных и кинетических характеристик процессов редокс-преобразования водных растворов хлорат- и бромат-анионов на основе экспериментальных данных и теоретического анализа термодинамических, транспортных и кинетических закономерностей этих процессов.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия, химические науки в части 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. 4 «Динамика процессов на межфазных границах (кинетика элементарных стадий электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ. Электрохимические процессы на пористых электродах, макрокинетика электродных процессов. Трехмерные проточные электроды», п. 5 «Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электро-химических процессов с участием

неорганических, металлорганических и органических веществ; синтетические приложения. Транспортные явления в жидких и твердых средах; диффузионный, миграционный и конвективный перенос; вынужденная и естественная конвекции; стационарные и переменно-токовые процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и микро/наноэлектроды. Развитие аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов», 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 запасания электрической энергии».

**Решение о рекомендации работы к защите**

Диссертация Задёра Павла Александровича «Термодинамические и кинетические закономерности процесса редокс-медиаторного электровосстановления галогенат-анионов» соответствует 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 специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Заключение принято на заседании секции «Электрохимия» при Ученом совете ИФХЭ РАН (протокол № 8 от 22 сентября 2026 г.). Присутствовало на заседании 16 человек из 22. Результаты голосования: «за» — 16, «против» — 0, «воздержались» — 0.

Председатель заседания секции «Электрохимия»,
доктор химических наук — А.Д. Давыдов

Ученый секретарь секции «Электрохимия»,
кандидат химических наук — Л.А. Бекетаева