

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Антипова Анатолия Евгеньевича

«Медиаторный редокс-автокатализ восстановления многоэлектронного окислителя для водородно-броматных проточных редокс-батарей»,

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук

по специальности 02.00.05 – электрохимия

Бурное развитие техники в настоящее время требует постоянного совершенствования энергосистем, причем не только в отношении наращивания объемов производства энергии, но в большей степени их качественной трансформации. Постоянно растет доля мобильных потребителей, а также меняется структура генерирующих мощностей. Принятые в развитых странах стратегии перехода к возобновляемым источникам энергии и ухода от использования ископаемых видов топлив требуют ускоренного развития распределенной энергетики, в которой ведущую роль будет играть электрохимическое хранение энергии. Разнообразие электрохимических систем и устройств на их основе, которые могут быть востребованы распределенной энергетикой, весьма велико. Среди них важное место занимают проточные редокс-батареи – системы, конструкционно разделенные на две части – (а) мембранно-электродный блок (МЭБ), внутри которого происходят электрохимические процессы, сопровождаемые генерацией электрического тока во внешнюю цепь, и (б) система резервуаров для хранения реагентов, используемых в жидкой фазе. Такое разделение обеспечивает возможность независимого масштабирования мощности системы (за счет увеличения площади электродов МЭБ) и энергозапаса (путем увеличения объема резервуаров с реагентами), что дает проточной редокс-батарее (ПРБ) важное преимущество в приложениях для стационарного хранения электроэнергии. Современные исследования ПРБ направлены на преодоление двух фундаментальных барьеров: (а) недостаточная удельная мощность, обусловленная малыми величинами стандартных токов обмена для используемых в ПРБ гетерогенных редокс-реакций и (б) малая по сравнению с конкурирующими химическими источниками тока (ХИТ) плотность энергии, обусловленная недостаточной энергоемкостью используемых реагентов в расчете на единицу объема или массы для фиксированной величины окислительно-восстановительного потенциала выбранной редокс-пары реагентов. На решение указанных научных проблем направлена диссертационная работа А.Е. Антипова, что обуславливает ее актуальность.

В своей диссертационной работе А.Е. Антипов использует **оригинальный** подход, сочетающий аналитические, численные и экспериментальные методы для исследования нового медиаторного редокс-автокаталитического механизма, который позволяет определить основные энергетические характеристики для перспективных систем накопления энергии – водородно-броматных редокс-батарей. Для широкого ряда модельных систем (микроэлектродов различных радиусов, а также вращающегося дискового электрода с гладкой поверхностью) определён набор оптимальных условий для проведения восстановления концентрированных (порядка нескольких моль л⁻¹) растворов бромат-анионов в присутствии следовых количеств редокс-медиатора молекулярного брома (порядка нескольких ммоль л⁻¹), при которых плотность катодного тока достигает больших величин (порядка нескольких А см⁻²), что открывает перспективы создания источников тока на основе данного процесса. С использованием предложенной обобщённой модели Нернста, учитывающей неопределенность в выборе коэффициента диффузии в формуле Левича для вращающегося дискового электрода (ВДЭ), в системе с несколькими реагентами аналитически рассчитаны профили концентраций реагентов и зависимость величины плотности катодного тока от интенсивности конвективного перемешивания раствора. Впервые показано, что предложенная модель позволяет количественно учесть эффект конвективного переноса в системе. Создан лабораторный образец испытательной ячейки, демонстрирующий реализацию процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС" электрохимическому механизму, и высокие пиковые мощности (0.9 Вт см⁻²) и отвечающие им нагрузочные токи (1.5 А см⁻²), соответственно. Все перечисленные аспекты подтверждают **научную новизну** диссертационной работы А.Е. Антипова.

Цель диссертационной работы чётко сформулирована, она состояла в разработке теоретических основ и создании комплексного подхода, сочетающего аналитические, численные и экспериментальные методы, для установления связи между процессами массопереноса реагентов и основными характеристиками катодного процесса восстановления перспективных многоэлектронных водных окислителей (на примере бромат-анионов) для нового класса гибридных проточных батарей. Цель диссертационной работы детализируется в решаемых **задачах**:

1. Показать принципиальную возможность реализации нового медиаторного редокс-автокаталитического механизма на примере процесса электровосстановления бромат-анионов для различных модельных систем (вращающийся дисковый электрод, сферический и дисковый микроэлектроды).

2. Установить закономерности диффузионного массопереноса основных реагентов процесса электровосстановления бромат-аниона в условиях медиаторного редокс-автокатализа.

3. Выявить и количественно охарактеризовать связь между закономерностями диффузионного массопереноса основных реагентов и основными энергетическими показателями системы – удельной плотностью тока и мощностью.

4. Определить влияние условий проведения автокаталитического процесса электровосстановления бромат-анионов на его электрохимические характеристики.

5. Сопоставить полученные аналитические и численные решения уравнений массопереноса для основных реагентов с экспериментальными данными.

6. Разработать конструкцию проточной ячейки и провести в ней испытания катодного процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС" электрохимическому механизму.

7. Выработать критерии оптимизации параметров процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС" электрохимическому механизму.

Достоверность полученных А.Е. Антиповым результатов в части:

(а) аналитической работы обеспечивается сопоставлением предсказаний, полученных в рамках обоснованных аналитически приближений, с результатами численного моделирования и экспериментальными данными, а также анализом разрабатываемых аналитических моделей на непротиворечивость;

(б) численного моделирования обеспечивается отслеживанием величины максимально допустимой абсолютной погрешности, а также сходимости получаемых численно решений;

(в) экспериментально полученных данных обеспечивается использованием комплекса независимых экспериментальных методов, а также статистической обработкой полученных данных.

Практическую значимость работы составляет впервые реально созданный лабораторный образец испытательной ячейки, в которой на основе предложенных в рамках исследования принципов организован катодный процесс, демонстрирующий высокие пиковые мощности (0.9 Вт см^{-2}) и отвечающие им нагрузочные токи (1.5 А см^{-2}). Для этого были проведены работы по подбору материалов и разработаны технологические решения для основных элементов устройства, позволяющие одновременно проводить как оптимизацию режимов его работы в ходе испытаний путем варьирования основных параметров системы (геометрии, формы проточных полей, гидродинамических режимов для прокачки реагентов), так и обеспечивающие его масштабирование для последующего

создания на его основе нового химического источника тока – водородно-броматной проточной редокс-батареи.

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе А.Е. Антипова, прошли **серьезную апробацию**: автор принял личное участие более чем в 15 конференциях, симпозиумах и совещаниях международного и всероссийского уровня, проводимых как в России, так и за рубежом, где выступал с устными и пленарными докладами (в том числе как приглашённый лектор).

Всего А.Е. Антиповым опубликовано более 60 научных работ, среди которых 22 статьи в реферируемых российских и международных журналах, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ, а также индексируемых в российских и международных системах цитирования: РИНЦ, Web of Science, Scopus. Имеются два патента международных патентных систем, одна монография и одно методическое пособие.

Результаты, изложенные в диссертации А.Е. Антипова, имеют **важное значение** для развития электрохимического материаловедения в приложении к материалам и компонентам ПРБ. Основные результаты диссертационного исследования А.Е. Антипова можно сформулировать следующим образом:

1. Предложено решение проблемы недостаточной электроактивности перспективного многоэлектронного водного окислителя для гибридных проточных редокс-батарей – бромат-аниона – путем его медиаторного редокс-автокаталитического восстановления (ЕС" механизм) в кислой среде в присутствии следового количества молекулярного брома. Эффективность решения показана для широкого круга систем (ВДЭ, микроэлектроды, проточные ячейки), для каждой из которых аналитически обоснована, численно подтверждена и экспериментально доказана возможность достижения высоких плотностей тока (порядка $A \cdot cm^{-2}$) и пиковых мощностей (порядка $Вт \cdot cm^{-2}$) для изучаемого катодного процесса.
2. Для модельных систем с контролируемой диффузионной доступностью поверхности (вращающегося дискового электрода и микроэлектродов) разработано семейство аналитических моделей процесса медиаторного редокс-автокаталитического (по ЕС" механизму) электровосстановления бромат-аниона – основа комплексного подхода, сочетающего аналитические и численные методы для выявления связи между основными электрохимическими его характеристиками (плотностью тока и удельной мощностью) и закономерностями массопереноса основных реагентов в системе.
3. Для поставленных транспортных задач как для случая избытка одного из реагентов относительно остальных (бромат-аниона или кислоты), так и при их сопоставимых

концентрациях в объеме раствора показано совпадение полученных приближенных аналитических решений и численных расчетов, что подтверждает как применимость и обоснованность используемых аналитических приближений, так и корректность численных алгоритмов, лежащих в основе предложенного комплексного подхода.

4. Получены результаты первой успешной экспериментальной проверки предложенной в работе макрокинетической модели для ЕС" механизма для микроэлектродов и ВДЭ. Для последнего показано количественное согласие аналитических предсказаний с экспериментальными данными в рамках усовершенствованной аналитической теории, учитывающей эффекты вязкости и влияния концентрации кислоты на основные параметры модели.
5. Установлено и экспериментально подтверждено, что основные электрохимические характеристики системы существенно зависят от условий проведения электрохимического процесса: в частности – от состава раствора и кислотности среды (увеличение объемных концентраций бромат-аниона и кислоты приводит к резкому увеличению плотности протекающего тока). Также они немонотонно зависят от интенсивности конвективного перемешивания раствора: показано, что зависимость имеет максимум, минимум и аномальный участок между ними, где максимальный ток очень резко растет при уменьшении интенсивности перемешивания раствора.
6. Разработана универсальная процедура обработки экспериментальных данных для ВДЭ или микроэлектродов в критериальных координатах, с ее помощью найдены основные транспортные (коэффициенты диффузии) и кинетические (константы скорости химических реакций) характеристики системы путем решения обратных кинетических задач.
7. Опираясь на проведенные аналитические исследования, разработаны принципы, позволяющие конструировать проточные ячейки, ориентированные на достижение высоких энергетических характеристик, в частности, пиковых мощностей и нагрузочных токов. Получена совокупность универсальных технологических решений и материалов, воплощенная в запатентованном лабораторном образце испытательной ячейки, представляющем мощный инструмент для удобного и эффективного анализа целевых электрохимических процессов с помощью широкого круга электрохимических методов при варьировании основных функциональных параметров системы.
8. Создан лабораторный образец испытательной ячейки с рабочей площадью 50 см^2 , демонстрирующий реализацию процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС" электрохимическому механизму с достижением высоких пиковых мощностей и отвечающих им нагрузочных токов – на уровне 0.9 Вт см^{-2} и 1.5 А см^{-2} , соответственно, что

служит доказательством перспективности исследуемого катодного электрохимического броматного процесса в реальных приложениях электрохимической энергетики.

Структура диссертации А.Е. Антипова включает введение, шесть глав, основные выводы, список использованных источников литературы и три приложения. Работа изложена на 430 страницах, содержит 89 иллюстраций, 4 таблицы и 335 библиографических наименований.

Общие выводы адекватно отражают экспериментальные результаты.

Диссертация хорошо оформлена и иллюстрирована.

Замечания по диссертации:

1. В диссертации представлен весьма емкий и довольно интересный литературный обзор, вместе с тем затрагивающий чрезвычайно обширный спектр электрохимических систем, используемых в качестве основы ХИТ. Возможно, целесообразно было бы сделать данный обзор более узконаправленным с более детальным рассмотрением состояния разработанности проблемы изучения механизмов электродных процессов в исследуемой в диссертационной работе системе, либо близких по составу системах.
2. В диссертационной работе рассматривается проблема организации процесса электровосстановления бромат-аниона на катоде, т.е. функционирования ПРБ в процессе разряда. Безусловным преимуществом использования такого процесса в качестве основы катода является отсутствие необходимости использования дорогостоящих катализаторов в сравнении, например, с воздушным катодом. Однако, здесь возникает другая проблема – необходимость организации обратимой работы и ее эффективность. В диссертационной работе не просматривается изучения проблемы организации обратимой работы броматного катода с достаточной энергоэффективностью. Также не рассматривается вопрос эффективной регенерации анодного материала, поскольку сложная конструкция ПРБ, как можно себе представить, предполагает обратимую работу. Иначе – в чем преимущество ПРБ перед топливными элементами?
3. Одним из основных аспектов диссертации является изучение того факта, что небольшие добавки молекулярного брома в активную массу катода катализируют катодный процесс. В то же время, молекулярный бром является продуктом катодной реакции. В этой связи можно предположить, что небольшие количества брома, достаточные для начала автокаталитического процесса, могут образоваться на начальной стадии катодной реакции даже в отсутствие добавки брома. В дальнейшем при накоплении брома в катодной массе должна произойти смена преобладающего механизма катодного процесса, которая приведет к его ускорению. Целесообразно ли добавлять молекулярный бром специально?

В качестве незначительных замечаний можно привести следующее:

На стр. 49-50 диссертации присутствует неточность: «... Пришедший из внешней цепи электрон на катоде реагирует с VO_2^{2+} меня степень окисления ванадия с V^{5+} до V^{4+} ...». Ее следует исправить на «... Пришедший из внешней цепи электрон на катоде реагирует с VO_2^+ меня степень окисления ванадия с V^{5+} до V^{4+} ...».

Отмеченные недостатки диссертации носят частный характер и не снижают общую высокую оценку работы.

Диссертационная работа Антипова Анатолия Евгеньевича «Медиаторный редокс-автокатализ восстановления многоэлектронного окислителя для водородно-броматных проточных редокс-батарей» удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 02.08.2016); она представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная научная проблема формирования, оптимизации и всестороннего исследования свойств электрохимических систем, используемых в качестве основы проточных редокс-батарей. По актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине и значимости выводов эта работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, и может служить основанием для присуждения ее автору, Антипову Анатолию Евгеньевичу ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), профессор кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012 г. Саратов, ул. Астраханская, 83

e-mail: ivanischevav@inbox.ru



Иванищев Александр Викторович

Подпись д.х.н., профессора Иванищева А.В. удостоверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»

к.х.н., доцент



Федусенко И.В.

26.08.2019