

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Антипова Анатолия Евгеньевича
«МЕДИАТОРНЫЙ РЕДОКС-АВТОКАТАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
МНОГОЭЛЕКТРОННОГО ОКИСЛИТЕЛЯ ДЛЯ ВОДОРОДНО-БРОМАТНЫХ
ПРОТОЧНЫХ РЕДОКС-БАТАРЕЙ»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.05 - электрохимия

Актуальность темы диссертации

Химические источники тока (ХИТ) являются основой для распределенной модели энергетической системы, поскольку позволяют решить задачи как производства, так и аккумуляции энергии в непосредственной близости от потребителя. Проточные редокс-батареи (ПРБ) весьма перспективны как стационарные электрохимические устройства для хранения энергии, так как характеризуются такими важными преимуществами среди иных вторичных ХИТ, как возможность независимого масштабирования мощности и энергоемкости, а также относительная дешевизна электродных материалов и экологичность. Реализации немалого практического потенциала ПРБ в настоящее время препятствуют сравнительно небольшие значения удельной мощности и плотности энергии, обеспечение значительного увеличения которых возможно на основе тщательного теоретического анализа транспортно-кинетических закономерностей электрохимических процессов в редокс-батареях и научного обоснования оптимальных режимов их функционирования с обязательной апробацией разрабатываемых моделей ПРБ на практике. Это определяет актуальность темы диссертации Антипова А.Е., направленной на разработку теоретических основ и создание комплексной методологии для установления связи между процессами массопереноса реагентов и основными характеристиками катодного процесса для гибридных ПРБ на примере электровосстановления бромат-анионов, в основе которого лежит медиаторный редокс-автокаталитический (ЕС") механизм. Работа важна и с практической точки зрения, поскольку опытная реализация автором лабораторного образца проточного редокс-элемента позволяет подтвердить перспективность использования бромат-аниона в качестве окислителя в ПРБ, работающих на водородном «топливе».

Актуальность темы диссертационного исследования подтверждается грантовой поддержкой, оказанной работе Российским научным фондом (проект № 15-13-20038) и Минобрнауки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (соглашение № 14.574.21.0150).

Общая характеристика работы

Структура диссертации. Диссертация А.Е. Антипова состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка использованных литературных источников из 335 наименований. Материал диссертации изложен на 430 страницах машинописного текста, содержит 89 рисунков и 4 таблицы. В приложении к работе приведено экспертное заключение об осуществлении электровосстановления бромат-аниона на катоде испытательной ячейки.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, определены цель и задачи работы, показаны научная новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимость работы, а также приведены сведения о личном вкладе автора работы, о достоверности полученных результатов, об апробации работы, её структуре и объеме.

В главе 1 проведен критический анализ различных электрических, механических и электрохимических систем накопления и стационарного хранения энергии, описаны основы их работы, преимущества и недостатки, в том числе отмечены высокая стоимость масштабирования при необходимости увеличения мощности и энергоемкости – для вторичных ХИТ, и использование дорогостоящих катализаторов из благородных металлов и техническая сложность конструкции – для топливных элементов. Приведены принципы функционирования проточных редокс-батарей, акцентировано внимание на их аналогии как с гальваническими, так и с топливными элементами. Выявлены наиболее перспективные технологии накопления энергии для нужд распределенной энергетики. Показано, что в интервале от сотен кВт до сотен МВт проточные батареи характеризуются относительно более долгим сроком службы, лучшей циклируемостью, возможностью глубокого разряда, независимостью масштабирования энергоемкости и мощности, отсутствием саморазряда, химической стабильностью реагентов. В то же время показано, что нерешенной является проблема малой энергоемкости используемых реагентов и, как следствие, низкой энергоэффективности ПРБ.

В главе 2 описан гибридный принцип конструирования источников тока, выявлены преимущества комбинации различных электрохимических подходов, обозначены сложности выбора окислителя, транспортируемого в ПРБ вместе с электролитом, обусловленные необходимостью поддержания высокой плотности энергии, высокой скорости реакции на положительном электроде и возможностью регенерации. Сделан вывод, что благодаря высоким скоростям электродных процессов водород-галогеновые гибридные ПРБ являются наиболее перспективными, однако подразумевают использование сильнотоксичных и коррозионно-агрессивных материалов. Осуществлена постановка задачи по изучению процесса электровосстановления альтернативного галогенам окисли-

теля – бромат-аниона – с учетом влияния конвекции, неопределенности в выборе коэффициента диффузии, наличия аномальной зависимости от интенсивности конвективного перемешивания, роли состава раствора, геометрии системы. Обоснована необходимость проведения детального установления закономерностей электровосстановления BrO_3^- -аниона в кислой среде в присутствии молекулярного брома. Экспериментально подтверждено существование аномальной зависимости максимальной плотности тока восстановления бромат-аниона от скорости вращения дискового электрода и доказана возможность восстановления BrO_3^- -иона в кислой среде с высокой скоростью.

В третьей главе показано, что максимальный ток электровосстановления многоэлектронных анионов весьма невелик, если мало количество каталитического реагента процесса, протекающего по медиаторному ЕС'-механизму с участием окислительно-восстановительных добавок, а потому подходы, базирующиеся на его основе, вряд ли приемлемы для электрохимического восстановления галогеновых оксокислот в водных растворах. Для кинетического описания процесса электровосстановления бромат-аниона обоснованно использован ЕС''-механизм редокс-медиаторного автокатализа, в котором в отличие от ЕС'-механизма основной продукт химической стадии (Br_2) электроактивен и выступает как в роли одного из компонентов редокс-пары, так и в роли продукта химического превращения, причем его следовые количества в объеме раствора позволяют обеспечить очень большие токи (более $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) в молярных растворах BrO_3^- -иона.

Аналитическим и численным решением системы транспортно-кинетических уравнений в стационарных условиях найдены концентрационные профили участников исследуемой реакции при их различном соотношении, в том числе в случае избытка бромат-аниона по сравнению с протонами. Выявлен эффект нарастания концентрации брома Br_2 и бромида Br^- вблизи поверхности электрода и предсказан диффузионный перенос молекулярного брома одновременно как к поверхности электрода, на которой происходит электровосстановление бромид-иона, так и сторону объема раствора. Расчетным путем найдено, что автокаталитический механизм процесса обеспечивает очень высокие максимальные токи, которые аномально зависят от частоты вращения дискового электрода, резко увеличиваясь при ее уменьшении в определенном интервале частот.

Четвертая глава посвящена решению транспортно-кинетической задачи в рамках «обобщенной модели Нернста», предполагающей для каждого компонента многокомпонентного раствора использование индивидуальной толщины диффузионного слоя, значение которой определяется коэффициентом диффузии данного реагента. Разработана аналитическая теория конвективно-

диффузионного транспорта, позволяющая рассчитать стационарное пространственное распределение концентраций основных реагентов, их диффузионных потоков, а также основных электрохимических характеристик системы для случая избытка как основного окислителя, так и протонов.

В пятой главе транспортно-кинетическая задача стационарного массопереноса при электровосстановлении бромат-анионов в кислой среде в присутствии следовых количеств брома решена аналитически и изучена экспериментально на дисковых микроэлектродах различного радиуса. Установлено существование критического значения радиуса микроэлектрода. Найдено, что для электродов относительно малого радиуса редокс-медиаторный катализ отсутствует или слаб, поэтому плотность тока остается очень низкой, так как определяется главным образом разрядом следовых количеств молекулярного брома. Напротив, для электродов относительно большого радиуса процесс является автокаталитическим, а потому плотность тока может достигать очень высоких значений, сравнимых или даже превышающих предельный диффузионный ток по бромат-аниону.

Шестая глава посвящена созданию лабораторного образца электрохимической проточной водородо-броматной ячейки с протонпроводящей мембраной, катодным процессом в которой является электровосстановление бромат-аниона по автокаталитическому ЕС"-механизму. Показано, что теоретическая энергоемкость системы на порядок превышает ближайшие аналоги среди проточных редокс-батарей, а степень конверсии BrO_3^- -иона в Br^- -ион стремится к 100% при снижении скорости прокачки раствора. Экспериментально доказан рост плотности тока в системе при увеличении температуры, концентрации кислоты и бромат-аниона, а также после предварительной обработки углеродсодержащего катода в азотной кислоте.

Выводы, сделанные автором по материалам диссертации, являются логичными, теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены, полностью раскрывают содержание работы, не противоречат известным в настоящее время научным фактам по кинетике электрохимических процессов.

Таким образом, в ходе выполнения диссертационного исследования соискатель достиг поставленной цели и решил соответствующие ей задачи.

Научная новизна исследования и полученных результатов

1. Разработан комплексный подход для теоретико-экспериментального исследования оригинального медиаторного редокс-автокаталитического механизма электровосстановления многоэлектронного окислителя, позволяющий определить основные энергетические характеристики проточных водородо-броматных редокс-батарей.

2. Впервые для нескольких модельных электродных систем с контролируемой диффузионной доступностью поверхности определён обеспечивающий высокие плотности катодного тока (порядка $A \cdot cm^{-2}$) режим электровосстановления концентрированных (молярных) растворов бромат-анионов в присутствии следовых (миллимолярных) количеств молекулярного брома, выступающего в роли редокс-медиатора.

3. Экспериментально подтверждены аналитические и численные решения транспортно-кинетической задачи стационарного массопереноса при электровосстановлении бромат-аниона, полученные в рамках теории неподвижного слоя Нернста. С применением авторской «обобщённой модели Нернста» учтена неопределенность в выборе коэффициента диффузии в формуле Левича для вращающегося дискового электрода в многокомпонентной системе, аналитически рассчитаны концентрационные профили реагентов и зависимость величины плотности катодного тока от интенсивности конвективного перемешивания раствора.

4. Установлена роль концентрации бромат-аниона и кислоты в значении основных электрохимических характеристик автокаталитического процесса электровосстановления BrO_3^- -анионов в водных растворах.

5. Экспериментально подтверждена аномальная зависимость катодной плотности тока на дисковом микроэлектроде от ключевого гидродинамического параметра системы – радиуса электрода.

6. Впервые создан лабораторный образец испытательной проточной редокс-ячейки с высокими пиковыми мощностями и отвечающими им нагрузочными токами электровосстановления бромат-аниона по EC'' -электрохимическому механизму.

Теоретическая и практическая значимость работы

Создана методология установления закономерностей стационарного массопереноса реагентов электровосстановления бромат-аниона с применением аналитических, численных и экспериментальных методов исследования, которая позволяет провести экспресс-оценку основных электрохимических и энергетических показателей водородно-броматных проточных редокс-батарей.

Изготовлен лабораторный образец испытательной ячейки, при испытаниях которого подтверждена перспективность использования процесса электровосстановления бромат-аниона, протекающего по автокаталитическому EC'' -электрохимическому механизму, в качестве катодного процесса в проточной водородно-броматной батарее с высокими значениями пиковой мощности ($0.9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) и соответствующей ей силы тока ($1.5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$).

Разработаны технологические решения, позволяющие оптимизировать режим работы испытательной ячейки варьированием основных параметров си-

стемы (геометрии, формы проточных полей, гидродинамических режимов для прокачки реагентов) и обеспечить ее масштабирование для последующего создания водородно-броматной проточной редокс-батареи.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Обоснованность результатов, полученных соискателем, основывается на корректности использованных в работе аналитических и численных методов математического моделирования, методик эксперимента и испытаний опытной редокс-ячейки, согласованности экспериментальных данных и строгих научных выводах.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных математических, физико-химических и электрохимических методов исследования и согласованием результатов, полученных этими методами. В целом полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. В главе 1 не приводится анализ литературных данных об электрохимическом поведении многоэлектронных окислителей, в том числе о кинетических закономерностях электровосстановления бромат-аниона, поэтому оказались не обозначенными предпосылки к изучению и применению именно электрохимически малоактивных галоген-оксокислот в проточных редокс-батареях.

2. Для дополнительной аргументации расчетных данных о распределении концентраций компонентов в растворе и особенно о значениях толщин диффузионных слоев, вероятно, имело бы смысл провести экспериментальное определение концентрационных профилей основных участников изучаемого процесса вблизи поверхности электрода, а также использовать вращающийся дисковый электрод с кольцом.

3. Каким электродным потенциалам отвечают расчетные $j_{max,f}$ зависимости? Сохраняется ли в области этих потенциалов конвективно-диффузионный режим электровосстановления бромат-аниона?

4. В предлагаемой автором «обобщенной модели Нернста» расчет индивидуальных толщин диффузионных слоев проводится без учета вероятного взаимовлияния диффузионных массопотоков компонентов раствора.

5. Возможно, стоило дополнительно рассмотреть альтернативный подход «эффективного коэффициента диффузии» для разрешения неопределенности в выборе коэффициента диффузии в формуле Левича для вращающегося дискового электрода в системе с несколькими реагентами.

6. Плотность тока и удельная мощность испытательной ячейки рассчитаны на единицу видимой (геометрической) поверхности катодов, поэтому вывод о более высоких электрохимических характеристиках при применении удвоенного количества углеродной бумаги после ее обработки в азотной кислоте по сравнению с бумагой, модифицированной платиной (с. 372), требует дополнительного подтверждения, причем с учетом соотношения толщины диффузионного слоя и среднего размера пор бумаги, поскольку описанные операции могли приводить к росту истинной поверхности электрода, влияние которой на скорость диффузионно-контролируемого процесса является нелинейным.

7. В диссертации и автореферате отсутствует описание алгоритмов, условий и параметров численного расчета в компьютерном пакете Comsol Multiphysics, что затрудняет оценку адекватности полученных результатов.

8. В работе не представлены погрешности определения экспериментальных значений электрохимических параметров.

9. В диссертации имеются опечатки и неудачные выражения, например:

«исходный восстановитель – кислород» (с. 21), «во много схожи» (с. 25), «слева направо – режим заряда, справа налево – разряда» (для свинцового аккумулятора должно быть наоборот, с. 27), «неограниченные природные запасы» (с. 31), «электрохимический потенциал» (на с. 32 имеется в виду электродный потенциал), «обратимой химической связи» (с. 32), «ионы Ni_2^+ » (с. 34), «обратимой кинетике» (с. 75), «о.с.ч.» (вместо «ос.ч.», с. 84), «в объеме растворе» (с. 96), « $3Vr^2$ » (с. 110), «На основании сопоставления результатов аналитических и численных Именно это хорошее согласие величин...» (с. 129), «за счет увеличение» (с. 196), «источники токи» (с. 203), «к существенному изменению» (с. 224), « Ca_2^+ » (с. 343), «токов ... $1.5 A \cdot cm^2$ » (с. 13 и 392).

Замечания и вопросы не снижают общей теоретической и практической значимости исследований А.Е. Антипова, выполненных на очень высоком научном уровне, и могут рассматриваться как пожелания в дальнейшей работе.

Заключение

По теме диссертации опубликовано более 50 печатных работ, в том числе 22 статьи - в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также учебное пособие и монография. Получены 2 патента РФ. Основные положения и результаты диссертационной работы широко представлены и обсуждены на международных и всероссийских научных конференциях.

Полученные результаты полностью соответствуют поставленной цели и заявленным задачам, отличаются новизной, выводы и заключения обоснованы. Автореферат и опубликованные автором работы полно и корректно отражают

основное содержание диссертации.

Официальный оппонент считает, что диссертационная работа Антипова Анатолия Евгеньевича «Медиаторный редокс-автокатализ восстановления многоэлектронного окислителя для водородно-броматных проточных редокс-батарей» выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 02.00.05 - Электрохимия. По актуальности, научной новизне, практической значимости, объему исследований и уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа соответствует всем требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335) как завершенная научно-квалифицированная работа, направленная на решение задачи, имеющей существенное значение для развития электрохимии химических источников тока, а ее автор Антипов Анатолий Евгеньевич заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 - Электрохимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (специальность 02.00.04 «Физическая химия»),
доцент, проректор по науке и инновациям,
заведующий кафедрой физической химии



Козадеров Олег Александрович

14.10.2019

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)
Адрес: Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1
Телефон: +7(473)2208538
E-mail: kozaderov@vsu.ru

Подпись Козадерова О.А. заверяю
Ученый секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВО «ВГУ»



Васильева Кира Николаевна