

## УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский  
государственный университет»



С. В. Микушев

« 04 » октября 2019 г.

## ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертацию Антипова Анатолия Евгеньевича  
«Медиаторный редокс-автокатализ восстановления многоэлектронного  
окислителя для водородно-броматных проточных редокс-батарей» по  
специальности 02.00.05 – Электрохимия, представленной на соискание  
ученой степени доктора химических наук**

в диссертационный совет Д 212.101.10 Федерального государственного  
бюджетного учреждения высшего образования «Кубанский государственный  
университет».

Разработка химических источников тока (ХИТ) – традиционное направление научных и практически весьма значимых электрохимических исследований. В последние годы среди исследований и конструирования различных источников тока все более важное место занимают разработки так называемых проточных редокс-батарей (ПРБ), обладающих рядом преимуществ даже по сравнению с топливными элементами, поскольку создание последних, как правило, требует использования дорогостоящих катализаторов. Одной из наиболее перспективных систем для такой разработки представляется ПРБ, в катодном пространстве которой протекает пятиэлектронное медиаторное восстановление бромат-анионов, что, в принципе, могло бы обеспечить весьма высокую мощность такой батареи. Определенным препятствием при исследовании этой системы являлось не достаточно полное понимание процессов, протекающих при восстановлении бромат-ионов. То же обстоятельство затрудняло и практическую реализацию соответствующей проточной батареи. Поэтому первой и обязательной задачей исследования А.Е. Антипова являлась разработка теоретических основ медиаторного процесса восстановления бромат-анионов, включающая

развитие комплекса аналитических, численных и экспериментальных методов для установления связей массопереноса реагентов с основными характеристиками изучаемого катодного процесса. Решение такой задачи исследования означало бы решение и его второй, уже практической задачи – обоснованного выбора состава и концентраций реагентов системы для разрабатываемой проточной батареи. Подобная постановка задач в диссертационной работе А.Е. Антипова определяет несомненную **актуальность и практическую значимость** этого исследования.

Рецензируемая диссертационная работа имеет традиционную структуру; она состоит из Введения, шести глав, списка использованных источников (335 наименований) и приложений. Она изложена на 430 страницах, содержит 89 иллюстраций и 4 таблицы.

**Во введении** содержится постановка целей диссертационной работы, отмечается актуальность темы исследования, обсуждается новизна и практическая ценность полученных результатов, а также формулируются положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен обзор научной литературы по основным современным технологиям создания химических источников тока (ХИТ) и их сравнительный анализ, выявляющий те или иные их недостатки.

**Во второй главе** предложен гибридный способ конструирования ХИТ – создания на основе концепций топливного элемента и проточной редокс-батареи нового источника на многоэлектронном водном окислителе – бромат-анионе в присутствии следовых количеств (по сравнению с содержанием в растворе бромат-анионов) растворенного брома. Протекание достаточно обратимой катодной реакции электровосстановления молекулярного брома до бромид-анионов с последующим участием этих ионов в объемной реакции конпропорционирования с бромат-анионами при высокой кислотности раствора приводит к автокаталитическому механизму восстановления бромат-анионов:



протекающему уже в сугубо необратимых условиях. В связи с этим последующие предварительные исследования, результаты которых освещены во второй главе, были посвящены изучению закономерностей указанной реакции конпропорционирования, в ходе которых был подтвержден ряд интересных и неожиданных эффектов. Наиболее неожиданным оказалось наличие аномальной зависимости результирующей плотности тока катодного процесса от скорости вращения использовавшегося при этом дискового катода. Основной особенностью такой зависимости, ранее неизвестной для электродных реакций, явилось весьма быстрое возрастание плотности тока (вплоть до значений, весьма близких к формальному диффузионному току бромат-анионов) с увеличением скорости перемешивания с последующим весьма резким спадом тока при дальнейшем увеличении скорости вращения диска. Обнаружение такой аномальной зависимости требовало выяснения



причин ее возникновения. Поэтому в **третьей главе** диссертации была разработана аналитическая теория медиаторного восстановления бромат-ионов в рамках приближения теории Нернста неподвижного диффузионного слоя с толщиной последнего, отвечающей конвективно-диффузионной теории Левича при равенстве коэффициентов диффузии всех реагентов системы. При получении соответствующих результатов аналитически рассматривались два частных случая протекания процессов, а именно, режим слабых токов и случай малости толщины кинетического слоя реакции конпропорционирования по сравнению с толщиной диффузионного слоя. Полученные аналитические выводы затем были подтверждены уже в результате проведенного численного решения нелинейных (в общем случае) дифференциальных уравнений методом Рунге-Куты и, более того, оказались в качественном согласии с экспериментальными данными. Однако степень достигнутого количественного согласия вызвала определенное сомнение в связи с использовавшимся приближением о равенстве коэффициентов диффузии всех реагентов системы.

Поэтому в **четвертой главе** диссертации, по сути дела, проведено обобщение результатов предыдущей главы, которое учитывает заведомо имеющее место неравенство указанных коэффициентов диффузии за счет разработки, как определено диссертантом, «обобщенной модели Нернста» (ОМН). В основу этой модели положен отказ от модели единого диффузионного слоя Нернста и, в частности, наличие различных по своей толщине слоев (определяемых по формуле Левича) для различных компонентов системы. Аналитические решения образующейся системы дифференциальных уравнений снова проводятся в этой главе для режимов слабых токов и малости толщины кинетического слоя по сравнению с диффузионными. Затем, как и в предыдущей главе, выполняется численное решение сугубо нелинейных уравнений массопереноса компонентов системы. Снова обнаруженная сходимость выводов из аналитического и численного решений, возникновение поправочных факторов к решениям, полученным в рамках классической модели Нернста, и более полное согласие результатов, вытекающих из развитой ОМН, с параллельно полученными экспериментальными данными говорят о перспективности проведенной (и подчеркнем, определенно новой) разработки описания рассматриваемых процессов массопереноса. Дополнительная уверенность в адекватности такой разработки подкрепляется тем, что в той же 4-ой главе проводится еще и численное решение уравнений конвективно-диффузионной теории, явным образом (в отличие от неявной в рамках ОМН) учитывающей зависимости скоростей процессов от условий конвективного перемешивания для случая вращающегося дискового электрода. Близость полученных при этом результатов к выводам, найденным при использовании ОМН, не оставляет никаких сомнений в достаточной правильности предположений такой модели. К ее достоинствам следует также отнести и существенно меньший объем промежуточных вычислений, чем в случае конвективно-диффузионной теории. К сказанному в ходе обсуждения результатов этой

части исследований А.Е. Антипова добавим, что отмеченная выше близость выводов из строгой теории и ОМН полностью оправдывают используемую им методологию проведения комплекса аналитических, численных и экспериментальных исследований.

В пятой главе диссертации проводится обобщение обсуждаемых закономерностей медиаторного восстановления бромат-анионов на случай полусферической поверхности вращающегося микроэлектрода. К сожалению, о причинах, побуждающих к такому обобщению, автор исследования говорит недостаточно, ограничиваясь только желательностью выяснения роли геометрического фактора – размера используемого микроэлектрода. Более того, последующее сопоставление теоретических выводов проводится с экспериментальными данными, полученными на вращающихся дисковых микроэлектродах. Качественное сходство сопоставляемых результатов, а именно, уменьшение критического радиуса электрода, при котором достигается максимальная скорость процесса, с ростом концентрации основных компонентов системы воспринимается автором диссертации как подтверждение проведенного обобщения. На самом деле, это не совсем так, что будет пояснено в замечаниях по представленной диссертации.

Наконец, в заключительной шестой главе диссертации приведены результаты испытаний разработанной лабораторной модели ПРБ, включающей катодное пространство с высокими концентрациями бромат-анионов и ионов водорода при следовых содержаниях молекулярного брома и отделенное от него нафионовой мембраной анодное пространство с, по сути дела, обратимым водородным электродом. Здесь, вероятно, следует подчеркнуть лишь предварительный характер таких испытаний. Это связано с тем, что испытания проводились не в режиме снятия тех или других плотностей тока с разработанной модели источника тока, а в режиме наложения на него разности потенциалов от некоего внешнего источника тока. Указанная смена режима функционирования модели определялась желанием сопоставить ответы разработанного лабораторного источника тока с предсказываемыми на основе теоретических исследований, проведенных в предыдущих главах диссертации. Так или иначе, немонотонный характер зависимости плотности тока от концентраций преимущественных реагентов системы (бромат-анионов и кислотности растворов) наблюдался и в этих испытаниях, причем реализующиеся токи и мощность батареи оказались по своей величине, близкими к предсказанным теоретически,

**Достоверность** результатов, полученных в диссертации А.Е. Антипова, подтверждается как адекватностью выбранной автором методологии исследований и непротиворечивостью полученных выводов, так и согласием с данными весьма ограниченных параллельных исследований. **Научная новизна** и в заметной степени **практическая ценность** диссертации определяются развитыми в ней теоретическими и экспериментальными подходами, фактически не применявшимися ранее. Результаты работы освещены более, чем в двадцати статьях, опубликованных в престижных



международных журналах, и апробированы в качестве устных докладов на большом количестве международных совещаний. Содержание автореферата и диссертации соответствует **специальности 02.00.05 – Электрохимия**.

По материалам представленной диссертации имеется ряд критических замечаний.

1. Первое из них касается постоянно используемого в ней (в том числе и в оглавлении ее разделов) термина «электровосстановление бромат-анионов». Гораздо реже в ней используется более адекватный термин «медиаторное восстановление бромат-анионов». В действительности никакого «электровосстановления бромат-анионов» в рассматриваемой системе не протекает; имеет место только их восстановление в ходе объемной реакции конпропорционирования. Можно согласиться с автором диссертации в том, что термин «электровосстановление» проще «медиаторного восстановления», но постоянное использование первого можно было бы принять, только если предварительно был оговорен его сугубо формальный характер.
2. При сопоставлении результатов экспериментальных исследований и теоретических выводов из рассмотрения в рамках классической модели неподвижного слоя диссертант указывает на необходимость учета в выражениях для скорости реакции конпропорционирования не концентраций, а активностей реагирующих частиц, т.е. введения термодинамических коэффициентов активности. Эта мысль, строго говоря, неверна; как следует из работы Фрумкина и Иофа по применению правила Бренстеда для концентрированных растворов электролитов, в уравнениях, по крайней мере, электрохимической кинетики должны фигурировать не термодинамические, а отличные от них кинетические коэффициенты активностей.
3. При обобщении развитого описания медиаторного восстановления бромат-анионов на случай полусферического вращающегося электрода автор диссертации совершенно корректно делает вывод об уменьшении определенного ранее критического радиуса с уменьшением реального радиуса электрода, поскольку такое снижение сопровождается одновременным уменьшением толщины диффузионного слоя к такому микроэлектроду. Что же касается отмеченного в диссертации качественного соответствия экспериментальных данных, полученных на вращающихся дисковых микроэлектродах, той же тенденции снижения критического радиуса с уменьшением реального радиуса дискового электрода, то причина такого соответствия, по-видимому, другого рода. Скорее всего, оно обусловлено возрастанием краевых эффектов – конвективным выносом реагентов из зоны реакции с уменьшением радиуса дискового микроэлектрода.
4. Вероятно, в данном отзыве следует отметить, что практическая реализация гибридного источника тока, разрабатываемого в представленной диссертации, еще нуждается в дальнейших исследованиях. В наибольшей степени это касается анодного

отделения источника, где, по-видимому, протекает постепенное отравление катализатора молекулярным бромом, как указывается и самим автором диссертации.

Сделанные замечания не затрагивают существа полученных в диссертации результатов и, в целом, не влияют на ее общую положительную оценку. Диссертационная работа А.Е. Антипова, являясь завершенным научно-квалификационным исследованием, открывает новые возможности в понимании и решении проблем конструирования проточных редокс-батарей, имеет в связи с этим перспективы практического использования ее результатов и полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.9.2013 г. №842 (ред. от 01.10.2018 г.), а ее автор Антипов Анатолий Евгеньевич безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Антипова Анатолия Евгеньевича подготовлен д.х.н., профессором СПбГУ Малевым В.В.

Профессор кафедры электрохимии  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет»,  
доктор химических наук (специальность  
02.00.04 – физическая химия)

Малев Валерий Вениаминович

Отзыв рассмотрен и обсужден на заседании кафедры электрохимии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» 4 октября 2019 г., протокол №5 и одобрен в качестве официального отзыва ведущей организации.

Заведующий кафедрой электрохимии  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет», доктор  
химических наук, профессор

Кондратьев Вениамин Владимирович

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный университет»  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9  
Тел.: +7 (812) 36–36–636, e-mail: [spbu@spbu.ru](mailto:spbu@spbu.ru)

Личную подпись зав.

начальник отдела

Н. И. МАШТЕПА

