

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.101.10,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 07.11.2019 г. № 9

О присуждении Антипову Анатолию Евгеньевичу, гражданину РФ,
ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Медиаторный редокс-автокатализ восстановления многоэлектронного окислителя для водородно-броматных проточных редокс-батарей» по специальности 02.00.05 – электрохимия принята к защите 12.07.2019 г. (протокол заседания № 2) диссертационным советом Д 212.101.10, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, приказ о создании диссертационного совета № 352/нк от 19.06.2014 г.

Соискатель Антипов Анатолий Евгеньевич, 1989 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «Энтропийные эффекты в диффузионном транспорте, обусловленные геометрией среды» защитил в 2012 году в диссертационном совете, созданном на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», работает доцентом в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Электроактивные материалы и электрохимическая энергетика» и на кафедре

химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» Министерства науки и высшего образования РФ.

Научный консультант – доктор физико-математических наук, доцент, руководитель лаборатории «Электроактивные материалы и электрохимическая энергетика» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» **Воротынцев Михаил Алексеевич**.

Официальные оппоненты:

Графов Борис Михайлович, доктор химических наук, профессор, советник РАН федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина», г. Москва;

Иванищев Александр Викторович, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов;

Козадеров Олег Александрович, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии, проректор по науке и инновациям федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, подписанном В.В. Малевым, доктором химических наук, профессором, профессором кафедры электрохимии и В.В. Кондратьевым,

доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой электрохимии, указала, что диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Антипов А.Е. заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Соискатель имеет 43 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 26 работ, из них 22 работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях, 2 патента РФ, 1 учебное пособие и 1 индивидуальная монография. Среди наиболее значимых научных работ по теме диссертации:

1. One-dimensional model of steady-state discharge process in hydrogen-bromate flow battery / M. A. Vorotyntsev, **A. E. Antipov**, Y. V. Tolmachev // *Electrochim. Acta* – 2016 – V. 222 – P. 1555-1561.

2. Reduction of bromate anion via autocatalytic redox-mediation by Br₂/Br⁻ redox couple. Theory for stationary 1D regime. Effect of different Nernst layer thicknesses for reactants / M. A. Vorotyntsev, **A. E. Antipov** // *J. Electroanal. Chem.* – 2016 – V. 779 – P. 146-155.

3. Generalized Nernst layer model: application to bromate anion electroreduction and theory for the stationary 1D regime of proton transport limitations / M. A. Vorotyntsev, **A. E. Antipov** // *ChemElectroChem* – 2016 – V. 3 – P. 2227-2242.

4. A hydrogen-bromate flow battery for air-deficient environments / A. D. Modestov, D. V. Konev, O. V. Tripachev, **A. E. Antipov**, Yu.V. Tolmachev, M. A. Vorotyntsev // *Energy Tech.* – 2017 – V. 6 – P. 242-245.

5. Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC'') mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities / M. A. Vorotyntsev, **A. E. Antipov**, D. V. Konev // *Pure Appl. Chem.* – 2017 – V. 89 – P. 1429-1448.

6. Bromate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theoretical study of the steady-state convective-diffusion transport for excess of

bromate ions compared to protons / M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov // Electrochim. Acta – 2018 – V. 261 – P. 113-126.

7. A. E. Antipov Modern power sources for distributed energy grids. Yelm, WA, USA, Science Book Publishing House, 2019. 256 стр. ISBN: 978-1-62174-120-6

На диссертацию и автореферат поступили 7 отзывов. Все отзывы положительные, в них отмечена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы, однако имеются некоторые рекомендации и замечания.

В отзыве доктора технических наук С. А. Григорьева, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», доцент, кафедра химии и электрохимической энергетики, профессор, имеются 3 замечания: **1.** В автореферате следовало бы ввести обозначения ЕС' и ЕС", известные только узкому кругу специалистов. При этом желательно было бы использовать русскоязычную аббревиатуру. **2.** На рис. 8 упомянуто, что пластины Toray TGP-N-120 были модифицированы обработкой в 35% HNO₃ при 80 °С, в течение 1 часа. Желательно было пояснить, для чего проводилась данная обработка и почему были выбраны именно такие условия? **3.** Есть некоторые небрежности и недочеты в оформлении автореферата. Например, на рис. 10 и в подписи к нему продублировано «Чертеж общего вида». При этом элемент № 14 на данном рисунке не указан, хотя в подписи он присутствует. Что означает надпись 2:1 на этом рисунке? На рис. 8 упомянута мембрана Нафион толщиной 50 мкм, однако в ассортименте производителя мембран с такой толщиной нет.

В отзыве доктора химических наук В.В. Емца, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория электрокатализа, главный научный сотрудник, имеются 4 замечания: **1.** В случае пористых электродов на больших токах по мере продвижения раствора через проточный электрод концентрация исходных реагентов снижается, а продуктов растет. В результате различные участки проточного пористого электрода работают по –разному (в разных режимах). А значит, вдоль линии потока электролита, проходящего через функционирующий пористый электрод меняются граничные условия массопереноса и

концентрационные профили реагентов, что затрудняет оптимизацию режима массопереноса для пористого электрода в целом. **2.** В процессе функционирования проточного пористого электрода внутри его порового пространства может скапливаться не растворенный бром, который кардинально влияет на вязкость и электропроводность раствора и может приводить к нестабильной работе батареи (пульсациям тока и напряжения). **3.** В тексте автореферата автор часто использует длинные предложения, что затрудняет восприятие материала работы. **4.** В автореферате термин «медиаторное электровосстановление бромат-анионов» повсеместно подменяется термином «электровосстановление бромат-анионов». Несмотря на очевидное желание автора использовать более лаконичный термин, фактически, писать о «электровосстановлении бромат-анионов» некорректно, поскольку в системе бромат-анионы неэлектроактивны на электроде. Таким образом, использование указанного термина затрудняет восприятие материала работы, а предпочтение следовало отдать именно формулировке «медиаторное электровосстановление бромат-анионов».

В отзыве доктора химических наук И. А. Казаринова, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», профессор, кафедра физической химии, заведующий кафедрой, имеются 3 замечания: **1.** Отсутствие в автореферате условий и параметров численных расчетов делает затрудненным оценку достижений автора, хотя они, несомненно, имеются. Надеюсь, что тексте диссертации это все приводится. **2.** На стр. 22 автореферата дается ссылка на рис. 7, б, а в тексте, на мой взгляд, обсуждается рис. 6. **3.** Основные выводы практически не содержат конкретной информации. Частично это компенсируется в разделах «Научная новизна» и «Практическая значимость».

В отзыве доктора технических наук В. А. Колесникова, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, заведующий кафедрой, имеется замечание: **1.** В описании результатов по третьей главе работы указано, что в

рамках главы предложен некий «усовершенствованный вариант аналитической теории, учитывающий зависимость основных параметров системы от состава раствора», однако не написано учет какой именно зависимости параметров системы позволяет добиться количественного совпадения между аналитическими предсказаниями и экспериментальными результатами. Лишь из анализа самой главы в диссертации становится ясно, что речь идет об учете эффектов вязкости высококонцентрированных растворов и скорости гомогенной химической реакции.

В отзыве заслуженного деятеля науки РФ, доктора химических наук Т. А. Кравченко, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», профессор, кафедра физической химии, профессор, имеются 3 замечания: 1. Основная шестиэлектронная реакция (2) восстановления бромат-ионов, протекающая в растворе, является окислительно-восстановительной с той характерной особенностью, что восстановитель электрохимически возобновляется из образующегося продукта. В таком случае неочевидно, что происходит «электровосстановление бромат-ионов». 2. Представляется недостаточно ясной природа аномальной зависимости катодного тока от интенсивности перемешивания раствора. Обнаруженные экстремально высокие токи обусловлены электрохимическими и транспортными характеристиками реагентов, непосредственно участвующих в катодном процессе. Целесообразно заключить реакции (1) и (2) в единый цикл, из которого следовали бы шестиэлектронный электрохимический процесс и скоростьопределяющая стадия. 3. В таблице 1 (с.24) в заголовке второй колонки, по-видимому, имелось в виду 10^5 , а не 10^{-5} .

В отзыве доктора химических наук И. В. Разумовской, ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет», профессор, кафедра теоретической физики, профессор, имеется замечание: 1. в подписи к рисунку 2 не уточняется, какому составу раствора отвечает указанная аналитическая зависимость максимальной плотности тока от интенсивности конвективного перемешивания раствора (которая демонстрирует столь высокие плотности тока в системе порядка A/cm^2). Сказано лишь об избытке кислоты относительно бромат-аниона.

В отзыве кандидата физико-математических наук С.Г. Лакеева, ГК «Росатом», доцент, руководитель проекта «Водородная энергетика», имеется замечание: **1.** Можно ли по результатам изучения работы лабораторного образца испытательной проточной ячейки сделать заключение о материалах, которые необходимо применять при изготовлении проточной водородно-броматной редокс-батареи и о ресурсе работы такой батареи, учитывая высокую кислотность среды и коррозионную активность бромсодержащих растворов?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается международным и всероссийским признанием их вклада в развитие электрохимии, что подтверждается большим числом публикаций в ведущих научных изданиях и высокими индексами цитирования. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области электрохимии, имеет ученых, являющихся безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации, в частности д.х.н., профессор В.В. Кондратьев, д.х.н., профессор В.В. Малев, д.х.н., профессор В.И. Викторов, д.х.н., профессор А.М.Тойкка и др.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **разработана** новая аналитическая методика, позволившая выявить качественно новые транспортные и кинетические закономерности исследуемого процесса медиаторного редокс-автокаталитического электровосстановления бромат-анионов, **предложена** оригинальная научная гипотеза для расширения границ применимости исследуемого процесса медиаторного редокс-автокаталитического электровосстановления бромат-анионов как эффективного катодного процесса для электрохимических источников тока, **доказана** перспективность использования солей галогеновых оксокислот (на примере бромат-анионов) в качестве окислителей для проточных редокс-батарей и гибридных систем на их основе, **введены** измененные трактовки старых понятий о медиаторном окислительно-восстановительном катализе и автокатализе.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: **доказаны** аналитические, численные и экспериментальные методики,

вносящие вклад в расширение представлений об изучаемом новом электрохимическом механизме медиаторного окислительно-восстановительного автокатализа, применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) **использован** комплекс существующих базовых электрохимических методов исследования, в т.ч. численных методов, аналитических подходов и экспериментальных методик для исследования электрохимических процессов, **изложены** аргументы в пользу использования медиаторного автокаталитического электровосстановления бромат-анионов для эффективного преобразования химической энергии в электрическую форму, а также оптимальные условия протекания указанного процесса для обеспечения высокой его эффективности, **раскрыты** существенные проявления теории неподвижного слоя Нернста: внутреннее противоречие в указанной теории в неопределенности выбора величины коэффициента диффузии в случае многокомпонентных систем, **изучена** связь между закономерностями диффузионного массопереноса основных реагентов и основными энергетическими показателями исследуемой системы – удельной плотностью тока и мощностью; проведена модернизация существующих математических моделей неподвижного слоя Нернста – обобщение указанной модели на случай многокомпонентных систем, а также учет эффектов увеличения вязкости растворов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что **разработана и внедрена** новая универсальная методика измерений основных энергетических показателей перспективного класса новых гибридных химических источников тока, **определены** пределы и перспективы практического использования водородно-броматных проточных редокс-батарей, **создана** система практических рекомендаций для оптимизации параметров процесса медиаторного электровосстановления бромат-аниона в целях получения в системах, функционирующих на основе данного процесса, наибольших пиковых значений плотности тока и мощности, **представлены** предложения по дальнейшему совершенствованию гибридных химических источников

тока, в том числе по подбору материалов и разработанным в рамках работы технологическим решениям для основных элементов устройств, позволяющих проводить оптимизацию режимов его работы в ходе испытаний путем варьирования основных параметров системы (геометрии, формы проточных полей, гидродинамических режимов для прокачки реагентов).

Оценка достоверности результатов исследования выявила: **для экспериментальных работ** результаты получены на сертифицированном оборудовании, показана воспроизводимость результатов исследования в различных условиях, как для модельных, так и для полнофункциональных проточных систем, **теория** построена на известных, проверяемых данных, фактах, в т.ч. для предельных рассмотренных в работе случаев малых катодных токов и тонкого кинетического слоя согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации, **идея базируется** на анализе практики и обобщении передового опыта по использованию принципов окислительно-восстановительного медиаторного катализа электрохимических процессов, **использованы** сравнение авторских данных и данных, полученных ранее по тематике медиаторного катализа электрохимических процессов, **установлено** качественное и/или количественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике, в тех случаях, когда такое сравнение является обоснованным, использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, представительные выборочные совокупности наработанных численно и экспериментально данных с обоснованием подбора объектов наблюдения и измерения.

Личный вклад соискателя состоит во включенном его участии на всех этапах процесса разработки аналитических моделей, численных алгоритмов и экспериментальных методик, задействованных в работе, а именно: соискатель предложил универсальную методологию расчета для вращающегося дискового электрода стационарного пространственного распределения концентраций основных реагентов, их диффузионных потоков, а также основных электрохимических характеристик системы как для случая избытка основного окислителя, так и избытка кислоты (протонов);

соискатель предложил новый подход, названный «Обобщенная модель Нернста» для описания транспортных явлений в электрохимических системах, в частности, в многокомпонентных растворах; соискатель представил результаты первой успешной экспериментальной проверки аналитических предсказаний для ЕС" механизма для ряда растворов бромат-аниона в серной и фосфорной кислотах в молярном диапазоне их концентраций в присутствии следовой концентрации молекулярного брома; соискатель поставил и решил обратную кинетическую задачу по определению основных транспортных и кинетических характеристик системы для серии экспериментально измеренных стационарных токов восстановления бромата натрия в сернокислых растворах на платиновых дисковых микроэлектродах различного радиуса. Следует также отметить непосредственное участие соискателя в обработке и интерпретации экспериментальных данных, выполненных лично автором или при его участии; подготовке основных публикаций по теме диссертации. Также соискателю принадлежит определяющая роль в выборе направления исследований, в выборе и проверке электрохимических методов и методов спектрального анализа, использованных в работе для подтверждения предсказательной силы разработанных аналитических моделей.

На заседании 07.11.2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Антипову А.Е. ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 9 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящего в состав совета, проголосовали: за 17, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета
07.11.2019



В.И. Заболоцкий

С.А. Шкирская