

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Антиповой Лилии Захаровны на тему
«НЕОЧИЩЕННАЯ СМЕСЬ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА
КАК ОСНОВА ДОСТУПНЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ НЕГОЛИТОВ
ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

Изучение кинетических закономерностей электрохимических процессов в химических источниках тока в зависимости от состава электролита является актуальной задачей электрохимии, поскольку способствует решению задач по оптимизации основных характеристик энергоконверсионных электрохимических систем. Проточные редокс-батареи являются перспективными устройствами для преобразования и накопления энергии, преимуществом которых является возможность независимого масштабирования энергоемкости и мощности. Увеличить значения этих основных параметров позволяет использование в редокс-батареях органических электролитов. Учитывая, что перспективы их широкого внедрения определяются, прежде всего, скоростью электрохимического превращения, весьма перспективной представляется антрахинон-бромная батарея. Однако в настоящее время составляющие электролита данной системы требуют оптимизации по нескольким причинам, главным образом, из-за высокой стоимости основного компонента - чистой 9,10-антрахинон-2,7-дисульфокислоты, а также кроссовера и высокой коррозионной активности брома. Кроме того, при введении в состав электролита новых органических компонентов и их комбинаций требуется изучить кинетику электрохимических превращений с их участием. Все эти факторы в совокупности определяют актуальность исследования Антиповой Л.З.

Цель диссертационной работы состоит в установлении особенностей электрохимического поведения смеси сульфопроизводных антрахинона, получаемой его прямым сульфированием олеумом, в сравнении с индивидуальными компонентами смеси, для определения эффективности ее использования в качестве неолита проточной батареи.

Исследования, проведенные при выполнении диссертационной работы, поддержаны грантами Российского научного фонда № 21-73-30029, № 21-73-00290 и стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики № СП-3759.2021.1.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Антиповой Л.З., изложенная на 128 страницах, состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, пяти глав, заключения, списка использованных источников и трех приложений.

В первой главе приведен обзор источников литературы, посвященных современному состоянию исследований в области проточных редокс-батарей, выявлены достоинства и наиболее значительные недостатки, характерные для классических ванадиевых проточных аккумуляторов, обоснована необходимость разработки новых электролитных систем с использованием органических соединений, показаны перспективы использования производных антрахинона. Вторая глава посвящена описанию методик синтеза и характеристики исследованных электролитов на основе продуктов сульфирования антрахинона, оценки их электрохимического поведения, а также конструкции опытной проточной батареи и методам ее тестирования. В третьей главе получены основные характеристики синтезированного электролита на основе сульфопроизводных антрахинона и проанализировано их электрохимическое поведение. В четвертой главе обоснован выбор и проведена оптимизация конструкции и материалов мембранно-электродного блока проточной батареи с синтезированными в работе органическими электролитами, выявлен относительный вклад различных составляющих в общее сопротивление электрохимического элемента, установлена роль ряда факторов в формировании кулоновской эффективности и мощности тестируемых ячеек. Пятая глава посвящена оптимизации синтезированного электролита путем функционализации неэлектроактивным поликатионом и апробации концепции антрахинон-броматной проточной батареи.

В диссертации 44 рисунка и 5 таблиц. Список использованных источников насчитывает 86 наименований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком.

Оценка новизны полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых следующие:

– Подтверждено, что в качестве неголита антрахинон-бромной проточной батареи может быть эффективно использован электролит на основе смеси сульфопроизводных антрахинона (9,10-антрахинон-2,6-дисульфокислоты, 9,10-антрахинон-2,7-дисульфокислоты и моносльфокислоты в различном соотношении), получаемых сульфированием антрахинона олеумом.

– Установлено, что сложная диффузионно-электрохимическая кинетика электрохимических превращений в смеси полученных сульфопроизводных является основным фактором снижения кулоновской эффективности по сравнению с коммерческим электролитом антрахинон-бромной проточной батареи на основе чистого 9,10-антрахинон-2,7-дисульфокислоты.

– Показано, что переход от антрахинон-бромной к антрахинон-броматной проточной батарее позволяет увеличить энергоемкость системы и одновременно существенно уменьшить негативные эффекты кроссовера, коррозионного и токсического действия молекулярного брома, образование которого характерно для бром-содержащего электролита.

– Функционализация электролита на основе синтезированных в работе сульфопроизводных антрахинона неэлектроактивным поликатионом подавляет нежелательное образование хингидронного комплекса и способствует реализации редокс-превращения по SE-механизму, включающему химическую стадию диссоциации ионного комплекса, который сохраняет электрохимическую активность и способствует оптимизации гидродинамических свойств электролита.

В целом полученные автором результаты являются новыми знаниями в области электрохимической энергоконверсии и химических источников тока и вносят вклад в развитие фундаментальных представлений об электрохимии проточных редокс-батарей.

Практическая значимость диссертации обусловлена подтверждением возможности использования смеси сульфопроизводных антрахинона, полученных простым сульфированием антрахинона олеумом, для приготовления неголита антрахинон-бромных и антрахинон-броматных редокс-батарей, характеризующихся высокой удельной энергоемкостью. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых эффективных электролитов для проточных редокс-батарей на основе органических соединений.

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

Обоснованность результатов, полученных соискателем, основывается на корректности использованных в работе экспериментальных методик, согласованности данных эксперимента и строгих научных выводах.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических и электрохимических методов (ЯМР-спектроскопия, спектрофотометрия, кулонометрия, вольтамперометрия, синхронные спектроэлектрохимические испытания, импедансная спектроскопия), методов органического синтеза, а также согласованием результатов, полученных этими методами. Экспериментальные данные в целом согласуются с известными из литературы.

Результаты диссертации обсуждались на международных и всероссийских конференциях и достаточно полно изложены в 11 печатных работах, в том числе 7 статьях в журналах, реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science (причем 6 из них с импакт-фактором более 3), а также входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Антиповой Л.З. производит благоприятное впечатление, при этом имеется несколько не принципиальных замечаний:

1. В главе 1 процессы на положительном электроде, выступающем в качестве катода при разряде проточной батареи, записаны в сторону окисления, а реакции на отрицательном электроде (аноде при разряде) – в сторону восстановления. Соответственно уравнение брутто-процесса отвечает

несамопроизвольному процессу, а указанное напряжение – обратной токообразующей реакции (стр. 19-20, уравнения (1)-(3); стр. 27, уравнения (7)-(9); стр. 31, уравнения (10)-(12); стр. 32-33, уравнения (13)-(15); стр. 97, уравнения (24)-(27)). В то же время на стр. 22 на примере водородо-бромной батареи, а также на рис. 9а на примере антрахинон-бромной батареи уравнения или схемы электродных реакций записаны уже в обратном направлении, что является более корректным.

2. Следовало привести критерии отбора из тридцати синтезированных смесей сульфопроизводных антрахинона состава с небольшим преобладанием 2,7-AQDS в качестве электролита проточной батареи для систематического исследования (стр. 50 диссертации).

3. Окислительно-восстановительный переход между AQDS/AQDSH₂ рассматривается как двухэлектронный на основании значения разности потенциалов анодного и катодного пиков ΔE_p , которое по значению 40-45 мВ, по мнению автора, является близким к 29,5 мВ (стр. 59). Данный вывод, вообще говоря, требует дополнительного обоснования, поскольку указанная опытная величина в полтора раза превышает критериальное значение.

4. Опираясь на квадратичную зависимость между током пика I_p и скоростью развертки ν , автор для определения коэффициента диффузии использует уравнение (21), которое справедливо для процессов, контролируемых диффузионным массопереносом, когда стадия переноса заряда обратима. Однако аналогичная $I_p \nu^{1/2}$ -зависимость справедлива и для необратимого процесса. Специфическим же является влияние скорости развертки на потенциал вольтамперометрического максимума E_p . При этом наблюдаемый в работе сдвиг E_p с ростом ν (рис. 20) позволяет заключить, что процесс является необратимым (который автор называет «квазиобратимым»), поэтому в рассматриваемом случае следовало использовать уравнение, справедливое для необратимого процесса.

5. В тексте диссертации встречаются неудачные выражения. Например, на стр. 19: «Растворителем ... выступает серная кислота с концентрацией около 5 М...», стр. 28: «...обратимость реакции возрастает до степеней...», стр. 41: «Изменение скоростей развертки проводилось нелинейно...», стр. 43: «Постоянство состава электролита в объеме жидкости» (имеется в виду однородность состава); стр. 46: «...поляризационные кривые измерялись...»; стр. 60: «... k_0 – стандартная константа скорости или скорость переноса заряда»; стр. 61: «...коэффициенты скорости переноса смесей...». В главе 2 дублируются цель (сформулированная несколько иначе, нежели во Введении к работе), а также задачи исследования. В списке сокращений и условных обозначений приведены не все используемые в работе обозначения, что затрудняет чтение диссертации. Имеются опечатки на стр. 19, 20, 40, 43, 97; в уравнении (21) пропущено обозначение коэффициента диффузии, который по этой формуле определяется; в Оглавлении не указано Заключение.

Имеющиеся замечания не оказывают существенного влияния на основные результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

Заключение

В целом диссертация Антиповой Л.З. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для развития научных основ создания электрохимических систем, лежащих в основе проточных редокс-батарей. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия:

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.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 запасаания электрической энергии,

а ее автор Антипова Лилия Захаровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (специальность 02.00.04 «Физическая химия»),
доцент, заведующий кафедрой физической химии

Козадеров Олег Александрович

20.05.2024

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)

Адрес: Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1

Телефон: +7(473)2208546

E-mail: ok@chem.vsu.ru

Подпись Козадерова О.А. заверяю

Ученый секретарь

Ученого совета ФГБОУ ВО «ВГУ»



Лопаева Мария Артуровна