

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Антиповой Лилии Захаровны
«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 исследования

Проточные редокс-батареи (ПРБ) предоставляют эффективные и гибкие решения в области накопления и передачи энергии, подходящие для хранения ее в крупных объемах. Такие решения могут выступать в качестве буферов для сглаживания пиков генерации и потребления электричества. Ключевое преимущество этих устройств — возможность независимого масштабирования энергоемкости и мощности. К недостаткам ПРБ можно отнести ограниченную плотность хранимой энергии, зависимость от ресурсоемких материалов, достаточно высокую стоимость и сложности в управлении при частой смене режимов нагрузки.

Существенное внимание в настоящее время уделяется разработке органических проточных батарей, которые могут обеспечить повышенную плотность энергии и удельную мощность при значительно более выгодной стоимости, например, в сравнении с традиционными ПРБ — полностью ванадиевыми системами. Как показывает практика последних лет производство электроактивных растворов из органических компонентов возможно из более простого и доступного сырья, в том числе и растительного, что позволяет снизить удельную стоимость хранимой энергии. Тем не менее органические проточные батареи часто сталкиваются с фундаментальными проблемами, такими как кроссовер электроактивных компонентов через мембрану, необратимые побочные реакции, коррозия, повышенные требования к насосным системам и малая растворимость большинства органических электроактивных соединений.

Таким образом, актуальность представленной соискателем работы заключается в систематическом исследовании смеси сульфопроизводных антрахинона как электролита для проточной батареи. Подтверждение гипотезы о возможности применения синтезированного электролита расширит возможности антрахинон-бромных батарей и поспособствует ускорению внедрения технологии на рынок систем хранения энергии.

Исследования выполнены в рамках грантов Российского научного фонда №21-73-30029 и №21-73-00290, а также стипендии 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 Л.З. Антиповой состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 44 иллюстрации, 6 таблиц, 86 наименований в списке литературы.

Во **введении** к диссертации обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, раскрыты ее научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** приведен обзор литературы, посвященной проточным редокс-батареям различных типов, их достоинствам и недостаткам, а также причинам бурного развития данной технологии. Особое внимание уделено органическим проточным редокс-батареям и веществам, подходящим для использования в качестве электролитов. Показана перспективность использования соединений антрахинона, а также современное состояние исследований в области электролитов на основе этих соединений.

Во **второй главе** описана методика синтеза электролита, содержащего смесь сульфопроизводных антрахинона путем сульфирования антрахинона олеумом. Приведены методики приготовления контрольных электролитов из коммерческого сырья и методы оценки состава электролитов, концентрации входящих в них компонентов и их химической стабильности. Описаны методы проведения электрохимических исследований, такие как кулонометрия, спектрофотометрия и циклическая вольтамперометрия, а также процедуры измерения ключевых характеристик экспериментальных проточных батарей.

В **третьей главе** представлены характеристики синтезированного электролита и его электрохимическое поведение в сравнении с контрольными электролитами. Выявлено, что окислительно-восстановительное поведение смеси с преобладанием 2,7-AQDS практически идентично поведению чистой 2,7-AQDS, хотя присутствие других изомеров приводит к некоторым кинетическим ограничениям. Проведено сравнительное исследование электролита на основе смеси сульфопроизводных антрахинона и чистой 2,7-AQDS в лабораторных образцах проточных батарей.

В **четвертой главе** изучено поведение смеси сульфопроизводных антрахинона в качестве анолита экспериментальной антрахинон-бромной проточной батареи. Проведена оценка синтезированного анолита путем сравнения характеристик двух лабораторных образцов батарей — контрольной, использующей анолит на основе коммерческой 2,7-AQDS, и экспериментальной, использующей синтезированный анолит. Определены ключевые показатели экспериментальной батареи, такие как удельная мощность, энергоэффективность, стабильность работы в циклических испытаниях. Также исследована возможность перехода от бром-содержащего католита к броматному для снижения отрицательного влияния молекулярного брома на органический электролит и функционирование батареи.

В **пятой главе** приведены результаты оптимизации состава анолита путем введения добавки, подавляющей негативный процесс образования

хингидронного комплекса между окисленной и восстановленной формами AQDS. Предложен способ подавления образования хингидронных комплексов путем введения в анолит неэлектроактивного поликатиона pDADMAC. Проведены спектроскопические измерения состава анолита с различным содержанием pDADMAC, а также изучено электрохимическое поведение функционализированного электролита.

В заключении представлены основные выводы, полученные в диссертационной работе.

В приложениях приведены дополнительные материалы, подробнее описывающие отдельные аспекты работы, включая детальное описание параметров синтезов, результатов ЯМР-спектроскопии и экспертное заключение об успешном завершении независимого тестирования батареи на основе разработанного электролита.

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

Оценка новизны полученных результатов

Основной научный результат работы Л.З. Антиповой заключается в установлении особенностей электрохимического поведения смеси сульфопроизводных антрахинона, полученной путем сульфирования антрахинона олеумом, и в подтверждении эффективности ее применения в качестве электролита для антрахинон-бромных проточных батарей. В работе охарактеризовано электрохимическое поведение смеси сульфопроизводных антрахинона, проведено сопоставление с поведением отдельных чистых производных, входящих в ее состав. Автором выявлено, что окислительно-восстановительное поведение смеси с преобладанием 2,7-AQDS практически идентично поведению чистой 2,7-AQDS, хотя присутствие других изомеров приводит к некоторым кинетическим ограничениям.

Оценены ключевые показатели антрахинон-бромной батареи, использующей синтезированную смесь сульфопроизводных антрахинона, для системы зафиксированы достаточно высокие значения по удельной мощности, энергоэффективности, а также стабильная работа в циклических испытаниях, что подтверждает перспективность использования полученного электролита.

Отдельно следует отметить предложенный автором способ подавления образования хингидронных комплексов в растворе сульфопроизводных антрахинона и сопутствующего ему повышения вязкости раствора за счет введения поликатиона pDADMAC.

Практическую значимость диссертационного исследования Л.З. Антиповой связывают с предложенной в качестве электролита для проточных батарей новой смесью сульфопроизводных антрахинона, полученной путем простого сульфирования антрахинона олеумом. Важно отметить, что использование такой смеси позволяет существенно снизить стоимость электролита по сравнению с чистой 2,7-AQDS. При этом синтезированная смесь сульфопроизводных обеспечивает энергоемкость порядка 45-50 Вт·ч/кг, что позволяет говорить об успешной конкуренции

предлагаемой системы с классическими ванадиевыми батареями (показатели для них – 25-35 Вт·ч/кг).

В целом в работе показано, что переход от антрахинон-бромной к антрахинон-броматной системе позволяет преодолеть наиболее важный недостаток антрахинон-бромной системы — использование токсичного и коррозионно-активного брома, склонного к кроссоверу и вступлению в побочные реакции с органическими компонентами. В результате демонстрация стабильной работы антрахинон-бромной батареи с синтезированным электролитом в циклических испытаниях подтверждает возможность практического применения предложенной смеси.

Таким образом, результаты диссертационного исследования Л.З. Антиповой предоставляют эффективные решения для разработки доступных энергоемких электролитов на основе сульфопроизводных антрахинона, что значительно расширяет перспективы развития и коммерческого применения антрахинон-бромных проточных систем для хранения энергии.

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

Обоснованность результатов, полученных соискателем Л.З. Антиповой, основана на корректности использованных в работе экспериментальных методик, привлечении современных теоретических представлений для интерпретации экспериментальных данных, согласованности данных эксперимента с результатами, известными из литературы, а также на верификации и подтверждении правильности сделанных выводов.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных методов исследования электрохимических и массообменных характеристик электролитов для проточных батарей. Применены следующие методики:

- ЯМР-спектроскопия, кислотно-основное титрование и кулонометрия для определения состава синтезированных электролитов;
- Циклическая вольтамперометрия для оценки электрохимического поведения смеси сульфопроизводных антрахинона и отдельных чистых производных;
- Импеданс спектроскопия для измерения внутреннего сопротивления проточных батарей;
- Кулонометрия и спектрофотометрия для определения химической стабильности синтезированной смеси.

По теме диссертации опубликовано 7 статей в реферируемых научных изданиях, входящих в реферативные базы данных Web of Science и SCOPUS, а также в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ. Кроме того, материалы работы представлены в 4 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания и вопросы по диссертационной работе

Отмечая несомненные достоинства диссертации Л.З. Антиповой, необходимо отметить некоторые замечания и вопросы.

1. В диссертационной работе во второй главе приводится подробное описание методики синтеза смеси сульфопроизводных антрахинона, получаемой путем сульфирования антрахинона олеумом. Тем не менее не представлено четкого вывода о том, какие именно параметры процесса являются ключевыми для обеспечения необходимого соотношения производных в смеси?
2. В четвертой главе диссертации представлены сравнительные результаты эффективности антрахинон-бромной батареи с полученным электролитом для различных по толщине мембран (рисунок 32). Почему для мембраны Nafion 117 данные (таблица 4) представлены при плотности тока 0.2 A/cm^2 , а для мембраны Nafion 211 при плотности тока 0.1 A/cm^2 , хотя на рисунке 32 указана плотность тока 0.1 A/cm^2 для всех мембран. Кроме того, остается неясным, почему данные для смеси сульфопроизводных представлены для различных мембран, а для чистого 2,7-AQDS только для мембраны Nafion 211. Насколько значима роль толщины мембраны при работе с различными по составу электролитами?
3. При описании вольт-амперных и ватт-амперных характеристик для различных СЗБ в работе указывается, что разница в удельной мощности контрольной и экспериментальной батарей уменьшается с увеличением степени заряда батареи. Можно ли это явление связать с изменением концентрации хингидронных комплексов в растворе?
4. В пятой главе предложен способ подавления образования хингидронных комплексов путем введения поликатиона pDADMAC. Насколько стабилен ионный комплекс AQDS/pDADMAC при длительной эксплуатации батареи? Насколько негативный эффект повышения вязкости электролита за счет введения поликатиона pDADMAC нивелирует позитивный эффект от подавления процесса образования хингидронных комплексов?
5. В работе в последних главах упоминается переход от антрахинон-бромной системы к антрахинон-броматной. Какие условия эксплуатации батареи (плотность тока, состав католита и др.) необходимо оптимизировать для обеспечения стабильной работы антрахинон-броматной системы по сравнению с антрахинон-бромной?
6. В работе встречается незначительное число опечаток, например, в подписи к рис. 31 и рис. 32 встречается опечатка в слове "антрахинон-бромной". Кроме того, ряд неточностей присутствует в оформлении списка литературы, например, ссылки 18, 22, 28.

Заключение

Диссертационная работа Антиповой Лилии Захаровны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи электрохимии, имеющей существенное значение для развития теории и приложений антрахинон-бромных проточных батарей. В работе предложен новый подход к использованию смеси сульфопроизводных антрахинона, полученной методом сульфирования антрахинона олеумом, в качестве

доступных энергоемких электролитов для проточных химических источников тока, что вносит значительный вклад в развитие данной области электрохимической энергетики.

Основные результаты работы обоснованы корректными экспериментальными методиками и подтверждены современными теоретическими представлениями. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы и отражают высокий уровень проведенного исследования.

Учитывая высокий научный уровень, актуальность, новизну и практическую значимость полученных результатов, 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 (в текущей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия: п.п. 6, 10, а её автор Антипова Лилия Захаровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), ведущий научный сотрудник кафедры электрохимии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»



Беленов Сергей Валерьевич
23 мая 2024 г.



Беленов С.В.

Ученый секретарь Совета
Южного Федерального университета
Мирошниченко О.С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

Почтовый адрес: 344006, Ростовская область, г. Ростов-на-Дону, Большая Садовая ул., д. 105/42

Официальный сайт: <https://sfedu.ru/>

Телефон: +7 904 449-94-83

Адрес электронной почты: sbelenov@sfedu.ru

Я, Беленов Сергей Валерьевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.