

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.320.04,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело N \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 18 июня 2024 г. №5

О присуждении Антиповой Лилии Захаровне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Неочищенная смесь сульфопроизводных антрахинона как основа доступных энергоемких неголитов для проточных химических источников тока» по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки) принята к защите 17 апреля 2024 г., протокол № 4, диссертационным советом 24.2.320.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, приказом о создании № 352/нк от 19.06.2014 г., об установлении полномочий №561/нк от 03.06.2021.

Соискатель Антипова Лилия Захаровна, 9 июля 1996 года рождения, в 2019 г. окончила с отличием бакалавриат ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология, в 2021 г. – магистратуру ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 03.04.01 – Прикладная математика и физика.

В настоящий момент соискатель обучается в аспирантуре по направлению подготовки 2.6 – Химическая технология (профиль 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии) и работает младшим научным сотрудником в научно-образовательной лаборатории

«Электроактивные материалы и химические источники тока» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена в научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Антипов Анатолий Евгеньевич, профессор научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

**Козадеров Олег Александрович** – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет»;

**Беленов Сергей Валерьевич** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры электрохимии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» (г. Нижний Новгород), в своем положительном отзыве, подписанном Севостьяновым Александром Александровичем, кандидатом технических наук, доцентом, заведующим кафедрой «Электроэнергетика, электроснабжение и силовая



электроника», указала, что диссертация Антиповой Л.З. соответствует паспорту научной специальности 1.4.6. Электрохимия в части п. 10 паспорта специальности – «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-батареи). Устройства для преобразования и временного запасаания электрической энергии» – отвечает предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям, и соответствует пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Антипова Лилия Захаровна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ по теме диссертации, из них 7 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых Scopus и Web of Science, а также 4 – тезисы докладов в материалах международных и Всероссийских научных конференций. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. В публикациях соискателя рассмотрены синтез и электрохимические свойства электролита на основе смеси сульфопроизводных антрахинона, его влияние на ключевые параметры экспериментальной проточной батареи [Mixture of Anthraquinone Sulfo-Derivatives as an Inexpensive Organic Flow Battery Negolyte: Optimization of Battery Cell/ Petrov M., Chikin D., Abunaeva L. (Antipova L.Z.), Glazkov A., Pichugov R., Vinyukov A., Levina I., Motyakin M., Mezhev Y., Konev D., Antipov A. // Membranes (Basel). 2022. Vol. 12, № 10.P. 912.]; особенности разработки мембранно-электродного блока экспериментальной проточной батареи [Electrolyte Flow Field Variation: A Cell for Testing and Optimization of Membrane Electrode Assembly for Vanadium Redox Flow Batteries/ Pichugov R.D., Konev D.V., Petrov M.M., Antipov A.E., Loktionov P.A., Abunaeva L.Z. (Antipova L.Z.), Usenko A.A., Vorotyntsev M.A. // Chempluschem. 2020. Vol. 85, № 8. P. 1919–1927], модификация электролита

добавками, влияющими на комплексообразование [Ионные комплексы на основе дисульфопроизводных антрахинона как перспективный органический анолит проточных редокс-батарей / Петров М.М., Чикин Д.В., Крючков А.Д., Абунаева Л.З. (Антипова Л.З.), Антипов А. Е., Скорб Е.В. // Электрохимия. 2023. Т. 59. № 4. С. 1–12.]; специфика использования католитов на основе брома и броматов совместно с органическим анолитом [Successful Charge – Discharge Experiments of Anthraquinone-Bromate Flow Battery : First Report /Abunaeva L. (Antipova L.Z.) Kartashova N., Karpenko K., Chikin D., Verakso D., Loktionov P., Pichugov R., Vereshchagin A., Petrov M., Antipov A. // Energies. 2022. Vol. 15. P. 7967; Halogen hybrid flow batteries advances for stationary chemical power sources technologies/ Antipov A., Pichugov R., Abunaeva L. (Antipova L.Z.), Tong Sh., Petrov M., Pustovalova A., Speshilov I., Kartashova N., Loktionov P., Modestov A., Glazkov A. // Energies. 2022. Vol. 15, № 19. P. 7397; Bromine Crossover in Operando Analysis of Proton Exchange Membranes in Hydrogen–Bromate Flow Batteries/ Modestov A., Kartashova N., Pichugov R., Petrov M., Antipov A., Abunaeva L. (Antipova L.Z.) // Membranes (Basel). 2022. Vol. 12, № 8. P. 815.].

Основные результаты диссертационного исследования обсуждены на профильных конференциях международного и Всероссийского уровней. Анализ литературных данных, экспериментальная часть выполнены соискателем самостоятельно, научная интерпретация результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем. Все работы опубликованы в соавторстве, на все статьи по теме работы в тексте диссертации имеются ссылки.

На диссертацию и автореферат Антиповой Лилии Захаровны поступили отзывы, все положительные, в ряде из них имеются замечания и вопросы: рекомендуется подробнее изучить стабильность электролита при эксплуатации и долговечность смеси сульфопроизводных антрахинонов (канд. физ.-мат. наук, доц. Агарков Д.А., канд. физ.-мат. наук Усенко А.А.); дополнительно исследовать электрохимические характеристики в условиях производства (канд. физ.-мат. наук Маевский А.В.); оценить воздействие температурных режимов на работу батареи (д-р хим. наук Иванищев А.В.); рассмотреть аспекты масштабируемости и экологической безопасности предложенных технологий



(д-р техн. наук, проф. Лоскутов А.Б.); представить данные о воспроизводимости результатов (ведущая организация); уточнить корректность записи уравнений реакций на электродах и обосновать двухэлектронный переход AQDS/AQDSH<sub>2</sub> (официальный оппонент д-р хим. наук Козадеров О.А.); привести критерии отбора смеси сульфопроизводных антрахинонов и использовать корректные уравнения для необратимого процесса при определении коэффициента диффузии (официальный оппонент д-р хим. наук Козадеров О.А.); уточнить ключевые параметры синтеза смеси сульфопроизводных антрахинона и объяснить различия в условиях экспериментов для различных мембран (официальный оппонент канд. хим. наук Беленов С.В.); исследовать связь между степенью заряда батареи и концентрацией хингидронных комплексов, оценить стабильность ионного комплекса AQDS/pDADMAC при длительной эксплуатации и оптимизировать условия эксплуатации для антрахинон-броматной системы (официальный оппонент канд. хим. наук Беленов С.В.); устранить опечатки и неточности в оформлении списка литературы (официальные оппоненты канд. хим. наук Беленов С.В., д-р хим. наук Козадеров О.А.).

Соискатель ответила на вопросы и замечания по диссертации и автореферату, сделанные ведущей организацией, официальными оппонентами и специалистами в данной области, привела собственную аргументацию в интерпретации полученных результатов, а также согласилась с рядом замечаний терминологического, стилистического и оформительского характера.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в области электрохимических источников тока и наличием профильных публикаций в высокорейтинговых научных изданиях. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, широко известна своими достижениями в области электрохимии, имеет ученых, являющихся специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** лабораторные образцы антрахинон-бромной и антрахинон-броматной проточных редокс-батарей;

**предложен** органический электролит на основе смеси сульфопроизводных антрахинона для антрахинон-бромных и антрахинон-броматных проточных редокс-батарей;

**доказаны:**

- эффективность оптимизации состава синтезированного неолита введением функциональной добавки – поликатиона pDADMAC и подавлением образования хингидронного комплекса;

- принципиальная возможность перехода от антрахинон-бромной системы к гибридной антрахинон-броматной, меньше подверженной коррозионному воздействию брома и падению емкости из-за кроссовера бром-содержащих частиц;

- конкурентоспособность неолита на основе смеси сульфопроизводных антрахинона по сравнению с коммерческими аналогами.

**Теоретическая значимость** исследования обоснована тем, что:

**доказаны:**

- высокие электрохимические показатели предложенных электролитов на основе смеси сульфопроизводных антрахинона, получаемой прямым сульфированием антрахинона олеумом;

- эффективность подавления негативного образования хингидронного комплекса в органическом электролите введением поликатиона pDADMAC;

- принципиальная возможность перехода от антрахинон-бромной системы к гибридной антрахинон-броматной;

**применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс современных методов исследования: методы органического синтеза и аналитической химии (ЯМР-спектроскопия, титрование, спектрофотометрия в УФ и видимой областях спектра) для получения и изучения свойств смеси сульфопроизводных антрахинона, электрохимические методы для качественного и количественного анализа целевых электрохимических процессов (кулонометрия, поляризационные и циклические заряд-разрядные испытания, циклическая вольтамперометрия, симметричные циклические испытания, синхронные спектроэлектрохимические испытания, импедансная спектроскопия);



**изложены:**

- влияние условий синтеза на состав продуктов реакции и предпочтительное их соотношение для использования в качестве основы неолита;

- сведения об основных характеристиках экспериментальной антрахинон-бромной батареи с синтезированным электролитом при различных режимах нагрузки;

**раскрыты** факторы, определяющие дополнительное повышение основных характеристик экспериментальной антрахинон-бромной проточной редокс-батареи с синтезированным электролитом;

**изучены** физико-химические и электрохимические свойства синтезированного электролита и его поведение в экспериментальном мембранно-электродном блоке антрахинон-бромной проточной батареи;

**проведена модернизация** представлений о:

- методиках синтеза смесей сульфопроизводных прямым сульфированием антрахинона олеумом с предпочтительным соотношением конечных продуктов реакции;

- механизме протекающих целевых электрохимических процессов в синтезированном электролите.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

**разработана** и апробирована в лабораторных условиях технология синтеза органического электролита на основе сульфопроизводных антрахинона;

**определены** оптимальные условия работы экспериментальных проточных батарей (режимы заряжения, разряжения, циклических нагрузок);

**создана** конструкция лабораторного образца антрахинон-бромной (антрахинон-броматной) проточной батареи, в частности разработана геометрия мембранно-электродного блока и соответствующая функциональная обвязка;

**представлены** результаты по оценке эффективности перехода от католитов на основе соединений брома к католитам на основе солей броматов, проведенной независимой экспертной организацией (ООО «Инэнэрджи»).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

**для экспериментальных работ** результаты получены с использованием современного сертифицированного и поверенного оборудования, методов статистической обработки, показана воспроизводимость результатов исследования;

**теория** основана на известных сведениях о способах получения соединений антрахинона и их использовании в качестве электроактивных компонентов электролитов проточных редокс-батарей;

**идея** основывается на развитии концепции антрахинон-бромных и антрахинон-броматных батарей с учетом наработанных экспериментальных данных о комплексном анализе смесей сульфопроизводных в качестве основы для электролитов, получаемых простым методом прямого сульфирования антрахинона олеумом.

**использовано** сравнение авторских данных с литературными, полученными ранее другими исследователями по рассматриваемой тематике;

**установлено**, что полученные в диссертационном исследовании результаты не противоречат данным, представленным в независимых источниках по данной тематике, и согласуются с результатами, полученными в работах других авторов.

Личный вклад соискателя состоит в обосновании и изготовлении лабораторных образцов антрахинон-бромной и антрахинон-броматной проточных батарей, проведении качественного и количественного анализа целевых электрохимических процессов в этих системах современными методами физической химии и электрохимии. Предложен способ подавления эффекта повышения вязкости раствора электролита на основе сульфопроизводных антрахинона путем введения функциональной добавки – поликатиона pDADMAC. Проведены комплексные научные исследования, включая синтез и характеризацию смесей сульфопроизводных антрахинона, изучение их электрохимического поведения и анализ ключевых характеристик проточных батарей, использующих электролиты на основе этих смесей. Постановка целей и задач исследования, анализ полученных результатов,



формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем, а также подготовлены совместные научные публикации.

В ходе защиты диссертации высказаны критические замечания по правомерности постановки задачи исследования смесей антрахинонов, аналогичной уже выполненным работам (д-р хим. наук, профессор Заболоцкий В.И.); растворимости антрахинонов в серноокислых растворах и необходимости процесса сульфирования при хорошей растворимости исходного антрахинона (д-р хим. наук, профессор Кушхов Х.Б.); учету IR-компенсации при съемке вольтамперных зависимостей и интерпретации полуторного электронного переноса (д-р хим. наук, профессор Кушхов Х.Б.); различиям в механизмах реагирования ионных комплексов в присутствии полиэлектролитов (д-р хим. наук, доцент Шельдешов Н.В.); сырьем, использованному при проведении синтеза, и возможности использования четвертичных аммониевых солей вместо поликатионов (д-р хим. наук, профессор Кононенко Н.А и д-р хим. наук, доцент Доценко В.В.); альтернативным методам синтеза антрахинона из растительного сырья и их экономической целесообразности (д-р хим. наук, доцент Доценко В.В.); трудностям в интерпретации англоязычных терминов, связанных с проточными ячейками (д-р хим. наук, доцент Шельдешов Н.В.); реализации исследований на хинонах и проблемам кроссовера молекул через мембрану (д-р хим. наук, профессор Кушхов Х.Б.); экономической эффективности замены коммерческого 2,7-сульфированного антрахинона на предлагаемые смеси и необходимости сравнения с коммерческими образцами (д-р хим. наук, профессор Заболоцкий В.И.); сравнению полученных результатов с существующими проточными батареями, включая ванадиевые батареи, и оценке циклируемости (д-р хим. наук, профессор Заболоцкий В.И.).

Соискатель, Антипова Лилия Захаровна, ответила на критические замечания: пояснила причину постановки задачи исследования смесей антрахинонов, несмотря на аналогичные выполненные работы; обосновала необходимость сульфирования антрахинона, даже при его хорошей растворимости в серноокислых растворах; подтвердила учет IR-компенсации при съемке вольтамперных зависимостей и прокомментировала интерпретацию

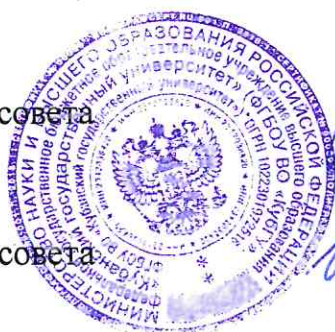
полуторного электронного переноса; объяснила различия в механизмах реагирования ионных комплексов в присутствии полиэлектролитов; уточнила характер использованного сырья при синтезе и рассмотрела возможность использования четвертичных аммониевых солей вместо поликатионов; обсудила альтернативные методы синтеза антрахинона из растительного сырья и их экономическую целесообразность; разъяснила трудности интерпретации англоязычных терминов, связанных с проточными ячейками; привела собственную аргументацию возможной реализации исследований на хинонах и проблем кроссовера молекул через мембрану; оценила экономическую эффективность замены коммерческого 2,7-сульфированного антрахинона на смеси и необходимость сравнения с коммерческими образцами; сравнила полученные результаты с существующими проточными батареями, включая ванадиевые, и оценила их циклируемость, согласилась с рядом иных замечаний и рекомендаций.

На заседании 18 июня 2024 г. диссертационный совет принял решение: за выполнение важной научной задачи в электрохимии: исследование доступных энергоемких неголитов для проточных химических источников тока из неочищенной смеси сульфопроизводных антрахинона, присудить Антиповой Лилии Захаровне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 8 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 12, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета

Ученый секретарь  
диссертационного совета



В.И. Заболотский

С.А. Шкирская

18.06.2024