Отзыв
члена диссертационного совета на диссертационную работу
Верещагина Анатолия Андреевича, представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по научной специальности 1.4.6. Электрохимия

«СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И СВОБОДНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ»

Кандидатская работа Верещагина А.А. посвящена исследованию новых электроактивных материалов на базе металлорганических комплексов, модифицированных ТЕМПО группами. Полимеры на основе таких молекул потенциально могут быть использованы в качестве катодов в органических накопителях энергии. Различные органические материалы широко представлены в научной литературе как альтернативные неорганическим материалам на базе оксидов или полианионных соединений переходных металлов. Принято считать, что органические материалы более экологичны и обладают способностью изменять электрохимические характеристики за счет синтетических модификаций их структуры. Это создает широкий спектр возможностей для исследователей. Поскольку монокомпонентные органические материалы обладают заметно более низкими удельными характеристиками по сравнению с использующимися в индустрии неорганическими материалами, научные разработки обычно направлены на создание композитных систем или новых гибридных молекул, обладающих преимуществами всех входящих в их структуру компонентов. Основная сложность состоит в том, что электрохимические свойства гибридных молекул зачастую нельзя свести к простой суперпозиции свойств их компонентов. Учитывая возможность сложных взаимодействий между компонентами не всегда удается добиться полного понимания процессов, происходящих на молекулярном и межмолекулярном уровне в ходе функционирования гибридных материалов. В отсутствие модельных представлений о функционировании таких систем рациональный подбор дизайна новых веществ с желаемым набором свойств оказывается значительно затруднен, что также препятствует дальнейшей коммерциализации этого класса соединений.

Материалы, представленные в диссертационной работе Верещагина А.А. относятся к классам композитных и гибридных материалов. Таким образом, сравнительный анализ их свойств является актуальной задачей для установления моделей функционирования сложных электрохимических систем. В работе представлено подробное описание синтеза и анализа поведения образцов, полученных впервые, что подчеркивает новизну работы. Был получен

массив экспериментальных данных, включающий в себя как результаты электрохимических тестов, так и различных спектральных и *operando* методов анализа. Результаты обобщены в отдельные блоки и сформулированы выводы о ключевых особенностях каждого соединения. Также был проведен широкий обзор литературы, обобщающий информацию о схожих системах, который был опубликован в виде обзорной статьи. Полученная в ходе исследований диссертанта информация дополняет представленные в литературе данные, что позволяет улучшить понимание электрохимических процессов и сформировать подходы к описанию поведения гибридных электродных органических материалов. Это позволит использовать результаты данной диссертационной работы в качестве фундаментальной составляющей будущих прикладных разработок.

Предлагаемые А.А. Верещагиным положения, выносимые на защиту, обоснованы полученными в ходе диссертационной работы результатами. В работе используется широкий спектр взаимодополняющих электрохимических и спектральных методов анализа, что повышает достоверность результатов. Очень сильной стороной данной диссертационной работы является исследование материалов с помощью метода operando ЭПР, что позволило получить важную информацию о переносе заряда. Результаты работы были апробированы на ряде научных конференций (8 международных и российских конференций) и опубликованы в высокорейтинговых научных журналах (5 работ в научных журналах (Scopus, WoS)).

Замечания по тексту диссертации.

1. Обзор литературы в диссертационной работе представлен слишком коротко, занимая всего 14 страниц. Описание материала носит больше ознакомительный характер. В то же время опубликованный обзор современных разработок в области органических ТЕМПО-содержащих материалов для органических батарей и каталитических систем, упомянутый в работе, содержит более исчерпывающую техническую и научную информацию, анализ данных и основные выводы. Для улучшения обзора литературы в диссертационной работе, возможно, следует перенести информацию из статьи в главу «литературный обзор». Таким образом, все необходимые материалы для полного понимания исследования будут представлены в одном месте.
2. Хотя логика перехода от композитных материалов с ПТМА к гибридным молекулам типа ТЕМПО-Сален понятна, не совсем ясно, почему произошел одновременный переход от водных к неводным электролитам. Скорее всего, это связано со сложностью создания кросс-сшитых образцов ПТМА, которые не растворяются в органических растворителях. Планируется ли дальнейшая работа в этом направлении?

3. Хотя представленные в работе материалы обладают относительно высокими емкостными характеристиками, их потенциальная применимость для реальных устройств вызывает сомнения. В частности, не представлены макеты аккумуляторов с загрузками, достигающими хотя бы 1 мг/см^2. Кроме того, следует учесть, что данные материалы обладают преимущественно анионным транспортом, в то время как материалы для аккумуляторов, используемые в индустрии, - катионным. Их использование приведет к значительным изменениям в конструкции батарей, составе электролита и, главным образом, его загрузки, что негативно скажется на реальных емкостных характеристиках устройств. Какие значения удельной энергии можно прогнозировать для аккумуляторов с такими катодными материалами?
4. Стр. 4: Удельная энергоемкость современных ЛИА существенно выше 150 Втч кг$^{-1}$ и уже достигла значение в 280 Втч кг$^{-1}$.
5. Стр. 4: Вызывает сомнение достоверность следующего утверждения: «…материалы, способные к интеркаляции ионов Li, например, VO_2 или активированный уголь». Какая структурная модификация VO_2? При каких потенциалах происходит «интеркаляция» лития в активированный уголь?
6. Стр. 17: Что значит «продукты переокисления растворителей»?
7. Рис. 25 С чем связана более сильная деградация материалов с большими значениями удельной емкости?
8. Стр. 59: Что значит «препятствующий внедрению в полимер опасных примесей»? Какие примеси рассматриваются в качестве опасных?
9. В работе местами встречаются неудачные выражения и опечатки:
   - неоднократно «саленовго»
   - стр. 25 «В цели данного проекта входит построение…».

Представленные вопросы и замечания носят уточняющий характер и не снижают ценности диссертационной работы. Считаю, что диссертация Верещагина Анатолия Андреевича на тему: «Синтез, электрохимические и спектральные свойства гибридных материалов на основе проводящих полимеров и свободных нитроксильных радикалов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 года №11881/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Верещагин Анатолий Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.6 Электрохимия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета,
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН,
заведующий кафедрой электрохимии МГУ имени М.В. Ломоносова

5 июня 2023 г.
(дата)

/Антипов Е.В./
(подпись) (ФИО)