ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Верещагина Анатолия Андреевича на тему: «Синтез, электрохимические и спектральные свойства гибридных материалов на основе проводящих полимеров и свободных нитроксильных радикалов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.6. Электрохимия.

Работа А.А. Верещагина посвящена интересному классу перезаряжаемых материалов, в которых сосуществуют проводящие полимеры и стабильные радикалы. Это исследование обладает безусловной *новизной* как минимум по сочетанию объекта и методических подходов. В то же время, оно преемственно, являясь продолжением/ответвлением большой серии работ кафедры электрохимии СПбГУ по транспорту заряда в разных полимерных материалах.

Автор связывает *актуальность* диссертации исключительно с задачами создания очередных аккумуляторов, хотя работа как таковая находится на довольно дальних подступах к любым источникам тока. Если даже удалось бы поближе подойти к реализации устройств, синтез мономеров оставался бы значительным препятствием: судя по всему, он не слишком прост, и вряд ли может быть масштабирован для получения конечных электродных материалов разумной стоимости, что также не в пользу «аккумуляторного акцента». С другой стороны, в фундаментальном плане актуальность более очевидна: она связана с созданием и детальной характеристикой систем, в которых кинетика транспорта заряда регулируется взаимным влиянием разных типов редокс-центров. Это явление, в широком смысле слова, родственно скоррелированному двух(много)электронному переносу в электрохимической кинетике. Оно, по-видимому, более управляемо, чем в случае обычных низкомолекулярных реагентов, т.к. редокс-центры сосуществуют очень наглядно и могут быть размещены в разных положениях средствами химического синтеза мономеров. Кроме того, не возникает осложнений, связанных с химическими стадиями в приэлектродном слое, в том числе с диспропорционированием интермедиатов – как, например, в случае восстановления асимметричных биядерных комплексов.

В работе представлены два подхода к совмещению проводящих полимеров и радикалов. Первый («композиции») очевидно менее управляем, и относящиеся к нему данные скорее представлены в работе как «фон», оттеняющий достоинства второго подхода: синтеза низкомолекулярных предшественников с определенным расположением функциональных групп и последующей полимеризации таких сложных мономеров. Методически исследование А.А. Верещагина очень разнообразно, и интерпретация электрохимических откликов в значительной степени основана на данных

спектроскопических (ЭПР, спектроскопия поглощения в УФ-видимой-ближней ИК областях) и других физических (кварцевое микровзвешивание, изменение проводимости) методов. Реализация такого сложного исследования конечно способствовала многогранному квалификационному развитию соискателя.

Наиболее сильным результатом работы представляется систематический разбор «взаимоотношений» ТЕМПО и саленовой составляющих: выявление природы обратимых процессов, протекающих в разных интервалах потенциалов, а также параллельных необратимых процессов. Итоги этого разбора переведены на язык функциональных характеристик перезаряжаемых материалов (изменения проводимости, составляющие емкости и их деградационные особенности, определяемые как растворением, так и саморазрядом).

По тексту и содержанию работы имеются замечания, сформлированные ниже в порядке от частных к более общим.

1. Билогарифмические зависимости тока от скорости развертки, тем более в мелком масштабе врезок (рис. 21, 22) совершенно не позволяют анализировать **отклонений** от зависимостей ~v и $\sim v^{1/2}$. На рисунках с вольтамперограммами не так много совпадающих кривых для разных скоростей развертки, хотя, если верно показанное на врезках, то по крайней мере значительная часть кривых в координатах $I*v^{-1/2}$ или $I*v^{-1}$ должны были бы совпадать. Это обстоятельство, по-видимому, сильно осложняет анализ по Лавирону, который вообще не обсуждается - сразу появляется его результат в форме величин констант скорости.
2. Синяя кривая на рис. 21С при низких скоростях развертки снижается более резко, чем при "средних", а потом опять с таким же наклоном. С учетом показанного на врезке рис. 21 Б следовало бы ожидать, **наоборот**, сначала (~v) менее резкого, а потом (отклонения от ~v в сторону $\sim v^{1/2}$) - значительно более резкого снижения.
3. Как выглядят вольтамперограммы добавленного углерода без полимера? - и что это за сажа, какая у нее марка? В статье [151] указан углерод SuperC, но этого названия недостаточно, т.к. удельная поверхность технических саж этой группы бывает очень разной. Вообще когда добавляют 75(!)% сажи, то это уже скорее углеродный электрод с полимерным связующим. Почему не видно **его "собственной" емкости** в широком интервале потенциалов?
4. "Кулоновский щит" - эффектное название, но весь опыт исследования заряженных двумерных систем (адсорбционных слоев ионов, полиэлектролитов) заставляет усомниться в том, что возникающий заряд не окажется немедленно - т.е. за времена,

гораздо меньшие, чем характерное время развертки - скомпенсирован ассоциацией с ионами электролита фона. Причина этого - **дестабилизирующее влияние** соседних одноименных зарядов прежде всего **на сам их слой**. Как минимум представляется странным отсутствие рассмотрения альтернативных гипотез отсутствия корреляции электрохимического отклика и изменений массы - например, такие гипотезы могут быть связаны с формированием растворимых олигомеров и медленным пересыщением по ним, что вполне типично для электроосаждения полимеров.

5. Вообще странно то, что олигомеризация как процесс атаки катион-радикалов на мономеры в приэлектродном слое раствора совсем не обсуждается. Судя по литературному обзору, автор полагает на старте процесса полимеризации адсорбцию, а все дальнейшие события относит к "пришивке" новых фрагментов к адсорбционному слою. Казалось бы, при таком пути образования полимера неизбежна высокая чувствительность электроосаждения к **природе подложки**, а подложки в разных экспериментах существенно разные (платина, золото, стеклоуглерод, ITO). Очень трудно представить себе одинаковое адсорбционное поведение на всех этих подложках, да еще и в неводном растворителе, который сам сильно адсорбируется на металлах.
6. Безусловно ЭПР-эксперименты являются очень информативными. В диссертации они рассмотрены более фрагментарно, чем в статьях [163, 169]. В том числе, совершенно заэкранированы осложнения, неизбежно возникающие при реализации электрохимических измерений в конфигурации ЭПР-ампулы. Разумеется, это беда методики, а не диссертанта. Но тем более следовало бы остановиться на последствиях проблемы и обусловленных ею неоднозначностях. Например, на рис. 6c [163] хорошо виден огромный **омический вклад**, из-за которого потенциалы пиков и формальный потенциал смещаются в сторону более низких значений при уменьшении тока. Если бы не было этого Ома - формальный потенциал изменялся бы? Это легко проверить переносом в обычную ячейку и измерениями в ней после разных этапов in situ эксперимента. И почему анодные пределы на этом рисунке 6c для исходной (0 CV) и последующих кривых так сильно отличаются? Если это попытка учесть Ом при выборе предела, то почему нет аналогичного смещения при переходе от 8 CV к 24 CV и к 36 CV? Вообще основная задача электрохимика в in situ спектроскопическом эксперименте - именно интерпретация данных в условиях вынужденного несовершенства ячейки.

7. В связи с главным содержательным аспектом работы (взаимное влияние перезаряжающихся молекулярных фрагментов разной природы) было бы крайне полезно использовать опыт исследования **более простых систем-аналогов** - пришитых алкантиолами концевых функциональных групп в "самоорганизованных" двумерных слоях. Существует ряд работ и по пришивке TEMPO (как тиольной, так и диазониевой), в том числе с исследованием поведения слоев при разных расстояниях между соседними TEMPO, см., например, Langmuir 28 (2012) 13741−13745 и последующие работы. Кстати, это было бы полезно и для более взвешенного анализа "кулоновского щита".
8. Не вполне понятно что подразумевается под "теоретической моделью" и "разработкой теоретических представлений" - в работе не видно ни оригинальной теории, ни применения какой-либо известной количественной теории. Молекулярные расчеты, выполненные коллегами, и рассуждения на их основе - это не теория, а некоторый **ориентировочный подход к интерпретации**, который реализован скорее на качественном уровне.
9. В работе акцентируется значимость для аккумуляторной и вообще "энергозапасающей" тематики. При этом полученная информация в основном сводится к величинами емкостей при разных скоростях заряжения/разряда и при последовательном многократном циклировании. Трудно оценить собственно энергетические характеристики, особенно для неоднократно встречающихся в тексте литий-ионных аккумуляторов. Упомянуты электроды для прототипов (стр.38), но что-то узнать о прототипах удалось только из работы [151], в которой прототипировался **водный литий-ионный конденсатор**, а вовсе не аккумулятор (воспроизведено в диссертации, рис. 24Б, но фрагментарно). ЗРК для полуячеек (рис. 29, 41) получены в растворах, не содержащих ионов лития, потенциалы приведены в шкале $AgNO_3/Ag$, "площадки" довольно наклонные. Казалось бы, после работы над обзорной публикацией [112] трудно обойтись без указания хотя бы ожидаемого напряжения на гипотетическом аккумуляторе.

Результаты работы опубликованы в пяти статьях, трех из которых вполне достаточно для профессионального статуса диссертации по специальности Электрохимия. (Еще одна небольшая синтетическая статья и обзор опубликованы в журналах MDPI, которые являются рецензируемыми формально, но не по гамбургскому счету.) Значительное число замечаний связано с содержательностью и оригинальностью работы, что естественным образом приводит к появлению дискуссионных аспектов.

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 № 11181/1 «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. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Член диссертационного совета

доктор химических наук, профессор,

профессор кафедры электрохимии химического факультета МГУ

Цирлина Галина Александровна

9 июня 2023 г.