

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

Диссертация Верещагина А.А. посвящена разработке и исследованию новых органических электроактивных материалов на базе металлогорганических комплексов, модифицированных ТЕМПО группами материалов, для аккумуляторов. Основными преимуществами таких материалов является малый вес и возможность создавать гибкие электроды. Вместе с тем, органические (полимерные) материалы для устройств запасания энергии проигрывают по емкости композитным полимер-неорганическим редокс-материалам, которые в настоящее время являются основным способом достижения высоких емкостей. Автором диссертации использован альтернативный подход к решению проблемы низкой редокс-емкости полимерных материалов – внедрение органических редокс-центров в цепь проводящего полимера взамен неорганических, который позволяет повыситься редокс-емкость без заметного увеличения массы электроактивных слоев. Существует большое разнообразие возможных структур органических электроактивных соединений. Однако понимание критериев осознанного выбора наиболее эффективных материалов, механизмов процессов, проходящих в аккумуляторе в ходе его работы, и определение факторов, влияющих на свойства материалов, в настоящее время находятся в зачаточной стадии. По этой причине работа Верещагина А.А. является весьма актуальной, поскольку посвящена поиску основных зависимостей свойств материалов от их строения и созданию модельных представлений о функционировании сложных полимерных систем.

Несмотря на то, что компоненты системы по отдельности достаточно хорошо изучены, их комбинирование в одну молекулярную структуру может приводить к весьма неожиданным свойствам, что ярко демонстрируется в данной работе и подчеркивает ее новизну.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, раздела благодарности, списка сокращений и списка литературы.

Во введении сформулирована актуальность, новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, определены цель и задачи диссертации.

Литературный обзор на основе более 140 источников посвящен комплексам никеля с четырехдентантным основанием Шиффа на базе салицилового альдегида $[Ni(Salen)]$, полимерным материалам на основе $[Ni(Salen)]$, их производным и полимерам, содержащим стабильные нитроксильные радикалы тетраметилпиперидин-N-оксид (ТЕМПО).

В экспериментальной части описаны применяемые современные физико-химические методы исследования, что свидетельствует о высокой надежности полученных экспериментальных результатов. Далее описаны химикаты и методики лабораторного синтеза комплексов никеля с основаниями Шиффа, алифатических полимеров с пришитыми ТЕМРО-группами, ТЕМРО-содержащих оснований Шиффа, конструкции электрохимических ячеек и методики приготовления электродных материалов.

Первый раздел основной части «Обсуждение результатов» посвящен исследованиям, которые впервые показали возможность создания композитных органических катодных материалов, составленных из химически или электрохимически полимеризованных оснований Шиффа и ТЕМПО. Исследованы электрохимические, заряд/разрядные характеристики и морфология композитных материалов. Особенно удачные и наглядные результаты были получены автором для электроактивных слоев, нанесенных методом электрохимической полимеризации.

Следующий раздел основной части диссертации посвящен электроосаждению и исследованиям свойств слоев редокс-проводящих полимеров на основе ТЕМРО-содержащих оснований Шиффа, в которых две ТЕМПО-группы ковалентно привязаны к $[Ni(Salen)]$ -мономеру. Автором обнаружено интересное явление: в процессе роста пленки в режиме ЦВА не наблюдается электроактивности в области потенциалов, характерной для $[Ni(Salen)]$ в случае совместной электрополимеризации. Предложен оригинальный механизм, объясняющий это явление. Заряд/разрядные характеристики полученных слоев показали высокую (близкую к теоретической) стабильность их электрохимической емкости.

Далее в диссертации рассмотрены полимеры на основе моно-ТЕМПО-замещенного $[Ni(MeSalP(OH)En)]$. В этом случае удалось получить электроосаждением гораздо более толстые пленки за меньшее время, что важно для их практического применения.

Таким образом, автором реализованы практически все возможные способы создания гибридных полимерных материалов на основе производных $[Ni(Salen)]$ и ТЕМПО, что в отдельных случаях потребовало проведения тонкого органического синтеза. Полученные материалы были охарактеризованы различными видами спектроэлектрохимии и параллельными измерениями проводимости, что позволило установить механизмы электрохимических превращений в них. Исследования заряд-разрядных характеристик полученных слоев показали перспективность их применения в качестве активных слоев аккумуляторов. Это позволяет сделать вывод о **высокой теоретической и практической значимости** работы.

Положения, выносимые автором на защиту, полностью обоснованы полученными в ходе диссертационной работы результатами. Результаты были апробированы на 8 международных и

российских конференциях и опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых (Scopus, WoS) научных журналах.

По диссертации следует сделать следующие замечания:

- 1) С.34 «производная циклическая вольтабсорбтометрия (ПЦВА)». Стандартное именование с 1984 года «дифференциальная циклическая вольтабсорптометрия» - ДЦВА (DCVA) [W.R. Heineman, F.M. Hawkrige, H.N. Blount, in: A.J.Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, vol. 13, Marcel Dekker, New York, 1984, P.1.]
- 2) С.46 *При добавлении углеродной сажи происходит «...изменение характера зависимости тока пиков от скорости развертки потенциала ... с квадратичного на линейный. Это говорит о снижении диффузионных ограничений...»*. Из этого текста непонятно о какой диффузии идет речь. Каким образом увеличение проводимости пленки влияет на диффузию?
- 3) С.47 и далее. «ПТМА:poly[Ni(MeSalen)]3-4» Что означает индекс 3-4
- 4) С.53 Рисунок 26 В, Г.; С.60 Рисунок 31 (A(А лев.) и A(Б лев.)): На электронных микрофотографиях присутствуют признаки пробоя пленки электронным пучком.
- 5) С.58 Подпись к Рисунку 29 неинформативна: чему соответствуют зеленые и синие точки на секции В?
- 6) С.61 «Ион BF₄- является основным заряд-компенсирующим ионом». Отсутствует соответствующая обработка результатов EQCM, подтверждающая это.
- 7) С.61 «...смещения потенциалов возникновения поляронных и биполяронах частиц...». Отсутствует привязка (отнесение) изменений оптического поглощения на характеристических длинах волн (Рис. 31) к поляронам и биполяронам, что затрудняет понимание текста.
- 8) С.74 «структурата материала может содержать дефекты и «charge-trap» области, не обладающие электрической активностью». Это принципиально разные компоненты системы: дефекты присутствуют постоянно, образуясь в момент синтеза полимера или накапливаясь при деградации, а области «charge-trap» образуются всегда при глубоком восстановлении проводящих полимеров в результате потери контакта между проводящими доменами (порог перколяции). Это характерно как для производных политиофена, так для полианилина, структура цепи которого близка к структуре саленовых комплексов в данной работе.
- 9) С.83 «После поглощения электрона в ходе окисления...». При окислении система отдает электрон?
- 10) С.84 «снижением интенсивности всех остальных полос при появлении полосы $\lambda \approx 490$ нм, что связано со снижением популяции поляронов при формировании биполяронах частиц». Правильно ли относить поглощение 490 нм к биполяронам, которые являются частицами проводимости (носителями заряда), тогда как *in situ* проводимость в этой области потенциалов

резко падает? Скорее эта полоса соответствует некоторому аналогу двукратно-окисленной хинониминной формы ПАНИ, для которой также происходит резкое снижение проводимости.

Грамматические ошибки и опечатки: С.4 «свинцово **кислых**» д.б. кислотных; С.27 «для проведения **ВА** измерений»; С.33 «основные **носителя** заряда»; С.34 и 35 «кварцевых кюветах **диаметром** 1 см»; С.52 «полученных химической **полимеризации**»; С63 «пропилендиаминовый **мост** дииминовый?; С.91 «разряжается о присутствующие остатки воды» - жargon и др.

Не смотря на сделанные замечания, 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, заведующий
лаборатории электронных и фотонных
процессов в полимерных
наноматериалах, Института
физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина Российской академии
наук.

09.06.2023
(дата)


/ Некрасов А.А.
(подпись) (ФИО)