



МІНІСТЭРСТВА АДУКАЦЫИ
РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ

БЕЛАРУСКІ ДЗЯРЖАЎНЫ
ҮНІВЕРСІТЭТ

ХІMІЧНЫ ФАКУЛЬТАТ

вул. Ленінградская, 14, 220030, г. Мінск
тэл./факс +375 (17) 266 49 98
E-mail: chem.@bsu.by

MINISTRY FOR EDUCATION
OF THE REPUBLIC OF BELARUS

BELARUSIAN STATE
UNIVERSITY

FACULTY OF CHEMISTRY

14, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Belarus
phone/fax +375 (17) 266 49 98
E-mail: chem.@bsu.by

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

Диссертационная работа А.А.Верещагина посвящена разработке новых электродных материалов на основе редокс-проводящих полимеров. Для этого использовались полимерные соединения на основе комплексов никеля с лигандами саленового типа и органические окислительно-восстановительные системы, содержащие N–O группы. **Актуальность** исследования связана с получением новых типов аккумуляторов на базе металлоорганических проводящих полимеров. Упомянутые гибридные электродные материалы выгодно отличаются доступностью компонентов для синтеза, сочетанием в себе высокой электропроводности и стабильности проводящего скелета с высокой емкостью редокс-активных соединений, возможностью варьирования электрохимических свойств за счет изменения структуры и состава, экологичностью, получением конструкционно-перспективных устройств (например, гибких).

Диссертация состоит из 3 глав. В **первое главе** проводится анализ научной литературы, посвященной комплексам никеля с основаниями Шиффа [Ni(Schiff)], полимерным материалам на их основе и полимерам, содержащим нитроксильные группы. Отмечается, что комплексы никеля с четырехдентантным основанием Шиффа на основе салицилового альдегида являются перспективными материалами для электродов в аккумуляторах. Относительная простота синтеза таких комплексных соединений позволяет широко варьировать их структуру, как за счет разных заместителей в бензольном кольце, так и фрагментов иминного мостика. Полимерные материалы на основе [Ni(Schiff)] могут быть получены путем химической или электрохимической полимеризации. Первый метод позволяет получать полимеры, как правило, в виде порошка, в то время как электрохимическое осаждение приводит к формированию пленок на поверхности инертных электродов.

При анализе литературы отмечается, что полимеры, содержащие стабильные нитроксильные группы, в частности, 2,2,6,6 – тетраметилпиперидин-N-оксил (ТЕМПО), обладают выраженной окислительно-восстановительной активностью в электрохимических системах. Так ТЕМПО, способен либо обратимо окисляться с образованием катиона оксоаммония (формальный положительный заряд на атоме N, *p*-допирование), либо восстанавливаться до гидроксиламин-аниона (формальный отрицательный заряд на атоме O, *n*-допирование).

Соискатель делает вывод, что анализ литературы, а также свойств комплексных соединений способствовал пониманию зависимости «структура-свойства» в ТЕМПО-содержащих редокс-проводящих полимерах. В частности, изучаемые гибридные ТЕМПО-содержащие полимеры, можно воспринимать как два параллельно функционирующих блока: полимер саленового типа и ТЕМПО частицы. При совпадении интервалов потенциалов их редокс-активности достигаются максимальные удельные емкости и повышается стабильность материала.

Отмечается также, что предлагаемые к использованию в качестве проводящей структуры полимеры на основе комплексов никеля [Ni(Schiff)] удобны для исследований и разработки моделей, благодаря хорошей изученности спектральных и электрохимических характеристик отдельных компонентов. Для построения модели функционирования гибридных электродных материалов в работе сформулированы задачи по изучение электрохимических (ёмкость, скорость транспорта носителей заряда, стабильность) и физических (электропроводность, пористость) свойств новых ТЕМПО-содержащих комплексов никеля с основаниями Шиффа. Выявление структурных факторов, влияющих на эти свойства, является важной задачей, поскольку способствует установлению зависимости свойств от строения лиганда и условий синтеза полимеров.

В экспериментальной части, которой посвящена **глава 2**, рассматриваются используемые в работе методы исследования, оборудование, а также расчёты. В частности, показано, что анализ полимерных материалов методами *operando* кварцевой микрографии, спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК области спектра (УФ-Вид-БИК) и спектроскопии ЭПР, дает возможность оценить взаимодействие ТЕМПО групп и сопряженной цепи проводящего полимера, а также выявить влияние структурных фрагментов молекул на эффективность работы материала. Детальное описание методик эксперимента позволяет сделать вывод о корректности произведенных измерений и расчётов, а основные выводы, сформулированные в диссертации, считать **научно обоснованными и достоверными**.

В **третьей главе** представлены результаты экспериментальных исследований. К наиболее значимым можно отнести следующие.

1) Получены новые многокомпонентные полимерные системы, которые можно использовать в качестве электродных материалов для аккумуляторов. Они

представляют собой композиты на основе поли-ТЕМПО-метакрилата (ПТМА) и полимерных комплексов никеля саленового типа. Оптимизированы методы синтеза соединений и получения материалов, изучены их электрохимические и спектральные свойства в неводных и водных растворах электролитов.

2) Показано, что использование проводящих материалов, обладающих собственной редокс активностью, позволяет повысить емкостные характеристики электродов. Модификация комплексов ТЕМПО группами, а также их взаимное расположение в полимерной цепи влияет на электрохимические (энергозапасающие) свойства полимеров. Установлено, что ТЕМПО группы влияют на локализацию заряда в проводящем полимере, что приводит к повышению рабочих потенциалов материала и уменьшению интервала потенциалов электроактивности саленовой части полимера.

3) Установлено, что высокие удельные характеристики, полученных композитных электродов ПТМА:poly[Ni(Schiff)], превосходят характеристики отдельных компонентов. Показано, что синергетический эффект обусловлен совпадением интервалов потенциалов редокс-активности разных компонентов, а также пространственной удаленностью активных центров, что сводит к минимуму побочные реакции.

4) Благодаря *operando* методам УФ-Вид-БИК, ЭПР спектроскопий, измерениям проводимости и кварцевой микрографавиметрии удалось обнаружить влияние заряда ТЕМПО групп на электрохимическое поведение комплексов. Предложена модель создания «кулоновского щита» заряженных групп, влияющего на процессы полимеризации и деградации материалов. Показано, что наличие заряда, с одной стороны, уменьшает эффективность полимеризации, а с другой стороны, повышает стабильность полимера в ходе редокс-процессов, защищая саленовое ядро от побочных взаимодействий с кислотами Льюиса.

5) Показаны пути дальнейшего развития данного научного направления за счет модификации комплексов линкерами разной длины, изменения их химической природы (простоэфирные, вместо сункцинильных) а также заменой металла комплексообразователя (никель-медь).

Результаты работы А.А.Верещагина представлены на 8 международных и российских конференциях и опубликованы в 5 статьях в международных реферируемых научных журналах, в том числе таких высокорейтинговых, как Energy and Environmental Sciences (квартиль – Q1; импакт-фактор – 39.714) и Electrochimica Acta (квартиль – Q1; импакт-фактор – 7.336).

Замечания по работе.

- 1) Насколько оправдано использование фразы «свободные нитроксильные радикалы»? Ведь речь идет о группировке атома азота и кислорода, входящих в состав химических соединений?
- 2) Стр.20 «... быстрая кинетика редокс процесса обеспечивает высокую эффективность редокс-процесса (разность потенциалов между процессами

заряда/разряда составляет ~ 100 мВ), с достижением практической емкости в 110 мАч/г (теоретическая емкость 111 мА/г). Вряд ли стоит указывать приближенно потенциал с точностью до 1 мВ. Какова погрешность при измерении емкости, если отличие составляет 1 пункт?

- 3) Стр.66. «Выдвинута теория создания «кулоновского щита» заряженных ТЕМПО групп...». Скорее модель.
- 4) Глава 3. «Обсуждение результатов». В данной главе представлено не только обсуждение, но экспериментальные результаты.
- 5) Стр.54. «Такой синергетический эффект может быть обусловлен полным совпадением рабочих окон компонентов». Речь идет об интервале электродных потенциалов.
- 6) Выводы к разделу 3.2 «Для процесса создания композита на основе полимеров, полученных электрохимическим путем, характерна низкая воспроизводимость. Полученные партии материалов отличались друг от друга на 20-30 % по значениям стабильности или емкости». Обсуждение воспроизводимости результатов затронуто только один раз в конце раздела 3.2. Этот вопрос требует детального пояснения и в других разделах диссертации.

Замечания не снижают общего положительного впечатления от работы, не уменьшают высокую научную и практическую ценность полученных результатов.

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, профессор,
заведующий кафедрой электрохимии
Белорусского государственного университета

26.05.2023

Стрельцов Евгений Анатольевич

