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

Получившие широкое распространение мобильные электронные устройства требуют портативных энергоносителей, в качестве которых активно используются литий-ионные электролитами. аккумуляторы органическими Они характеризуются удовлетворительными показателями ЭДС (~4 В) и высокой плотностью энергии (до 150 Вт-ч/кг). В то же время литий-ионные аккумуляторы не лишены недостатков, таких как низкая безопасность и короткий срок службы, а также экологические проблемы утилизации пожароопасных и токсичных отработавших батарей. Попытки улучшения существующих систем сводятся к модификации структуры и морфологии существующих электродных материалов. Одним из методов увеличения скорости массопереноса в электродах является, к примеру, их наноструктурирование. Такие методы, к сожалению, создают новые проблемы, связанные с увеличением площади поверхности анода или катода, что увеличивает скорость побочных процессов взаимодействия с электролитом или присутствующими в нем примесями. С целью повышения экологичности батарей также ведутся работы, связанные с исследованием водных литий-ионных аккумуляторов. Разработанные батареи, действительно, показывают высокую надежность эксплуатации, но за счет узких диапазонов рабочих потенциалов (до 1.5 В), связанных с электролизом воды и, как следствие, низкой плотностью энергии (до 75 Вт ч/кг), такие системы не получили широкого распространения как литий-ионные аккумуляторы на основе органических электролитов. Альтернативным решением ряда поставленных перед разработчиками новых типов аккумуляторов задач является развитие новых материалов на базе органических, металлоорганических соединений и проводящих полимеров. Такие материалы выгодно отличаются доступностью компонентов для синтеза, экологичностью, возможностью легко изменять электрохимические свойства за счет манипуляций со структурой. В этой связи разработка новых органических катодных и анодных материалов является актуальной задачей.

В ходе диссертационного исследования Верещагин Анатолий Андреевич поставил перед собой цель, предполагающую разработку новых органических катодных материалов на базе полимерных комплексов саленого типа и нитроксильных радикалов типа ТЕМПО. Достижение поставленной цели предполагало решение ряда взаимосвязанных задач, в том числе: 1) синтез ТЕМПО-содержащих комплексов саленового типа, 2) полимеризация спинмеченых комплексов И оценка ИХ свойств при тестировании электрохимическими и спектральными методами анализа, 3) выявление корреляций структура-свойство в ряду полученных гибридных материалов на основе проводящих полимеров и свободных нитроксильных радикалов.

С поставленными задачами Верещагин Анатолий Андреевич справился блестяще, фактически, открыв новые возможности в создании эффективных катодных материалов на основе полимерных комплексов саленого типа, несущих нитроксильные радикалы. Если

характеризовать работу в целом, то она выполнена на высоком научном уровне, полученные в ней результаты носят новаторский и пионерский характер в области разработки катодных материалов для аккумуляторов электрической энергии.

Рецензируемая диссертация имеет следующее формальное построение: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение собственных результатов, состоящее из трех разделов с заключением по каждому разделу, затем следуют выводы, благодарности, перечень условных обозначений и список цитируемой литературы. Диссертация написана на русском и английском языках. Общий объем русскоязычной версии диссертации 117 страниц, список цитируемой литературы содержит 195 наименований.

Небольшой по объему литературный обзор посвящен комплексам никеля с основаниями Шиффа, полимерным материалам на основе [M(Schiff)] и полимерам, содержащим стабильные нитроксильные группы. В обзоре представлены последние достижения в области молекулярного дизайна алифатических и гибридных ТЕМПО-содержащих молекул, в нем рассмотрены механизмы транспорта электронов между фрагментами ТЕМПО, важность выбора полимерного остова, их допирование и диффузия ионов, а также другие аспекты внутримолекулярных, межмолекулярных и электродэлектролитных взаимодействий. В работе проведено сравнение основных электрохимических характеристик, емкости и стабильности различных материалов, а также закономерности их функционирования.

Основная часть диссертационной работы Верещагина Анатолия Андреевича посвящена изложению и обсуждению результатов, полученных при решении сформулированных в диссертации задач. Автором работы получено несколько новых композитных и монокомпонентных систем на основе ТЕМПО-содержащих комплексов саленового типа, предложенных в качестве катодных материалов для органических батарей. Оптимизированы методы синтеза полученных материалов, изучены их электрохимические и спектральные свойства в ацетонитрильных и водных электролитах.

Полученные материалы были подвергнуты комплексному анализу, в результате чего удалось обнаружить материалы с оптимальной и пограничной структурами, с точки зрения энергозапасающих свойств. Было показано влияние внедрения ТЕМПО групп в состав саленовго комплекса и их взаимного расположения на электрохимические свойства полимеров. Добавка ТЕМПО-содержащего полимера или модификация комплексов ТЕМПО-несущими линкерами значительно улучшают энергозапасающие свойства проводящих полимеров, по сравнению с не модифицированными аналогами. Значительно улучшается стабильность и циклируемость материала с повышением скорости тестирования. Более того, разработанные энергозапасающие системы продемонстрировали способность к более быстрой перезарядке по сравнению с литий-ионными аккумуляторами и хорошую стабильность, достаточную для их использования в современных металлионных источниках тока. В работе были установлены зависимости ключевых характеристик исследуемых систем от их состава и морфологии, что дает ценную информацию для дальнейших разработок в этой области.

Автором показано, что оптимальным вариантом, при котором компоненты батарей могут сосуществовать и проявлять высокую электрохимическую активность, является таковой, в котором компоненты обладают примерно равными потенциалами редокспереходов. В таких системах сводится к минимуму эффект внутримолекулярного переноса электрона или саморазряда. При этом, как показано автором, важным условием реализации эффективных органических батарей является подбор наиболее оптимального скелета, который бы формировал полимерные слои с морфологией, не ограничивающей перенос заряда в толще материала.

Работа Верещагина Анатолия Андреевича вносит заметный вклад в развитие дизайна гибридных материалов на основе проводящих полимеров и свободных нитроксильных радикалов, она открывает новые возможности развития данной области, вносит ценный вклад в выявление корреляций.

Нужно сказать, что достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, все они достаточно подробно изложены в экспериментальной части. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское использование спектральных и электрохимических методов, умение анализировать большие массивы сложных экспериментальных данных в области дизайна органических аккумуляторов.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 5 статей в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Опубликованы тезисы 8 докладов на российских и международных конференциях. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми.

Диссертационная работа тщательно подготовлена; количество опечаток в ней не велико, также как и неудачных выражений. Существенных замечаний по диссертации нет, за исключением отмеченных ниже недочетов, не влияющих на общую высокую оценку работы.

- 1. Формулировка на стр. 76 "как можно было ожидать от моноядерной системы со спином 1/2 (спин ядра азота S=1/2 и количество ядер I=1)", относящаяся к ТЕМПО-замещенному мономеру не совсем точна.
- 2. Описание спектров ЭПР, например спектра ЭПР разбавленного раствора мономера MTS, хорошо было бы сопроводить данными констант сверхтонкого взаимодействия.
- 3. На стр. 62 на основе данных спектроскопии ЭПР обсуждаются обменные взаимодействия в бирадикале DiTS. Как пишет автор, спектр ЭПР "DiTS представляет собой сумму трехлинейного и пяти линейного спектра". В качестве подтверждения желательно было привести результат моделирования спектра, из чего можно было бы оценить относительный вклад сильно-связанного и слабосвязанного состояний двухспиновой системы DiTS.

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, зам. директора по научной работе, заведующий Лабораторией парамагнитных материалов и молекулярных сниновых систем, Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Третьяков Евгений Викторович

29.05.2023 г.