

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ромадиной Елены Игоревны на тему «Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Ромадиной Е.И. представляет научное исследование, посвященное актуальной проблеме современной электрохимической энергетики – поиску и характеристике новых материалов для создания электрохимических источников тока (ЭХИТ) с высокими удельными эксплуатационными характеристиками (энергоемкостью и мощностью). В настоящее время активно разрабатывается и совершенствуется несколько основополагающих концепций ЭХИТ, в частности т. н. электрохимические генераторы – топливные элементы и проточные редокс-батареи или проточные аккумуляторы, которые также представляются весьма перспективными и активно развиваются как научные направления. Как естественное следствие научная общественность активно разрабатывает и испытывает новые материалы для подобных систем, в равной степени уделяя внимание поиску новых редокс-активных соединений на основе как органических молекул, так и неорганических соединений.

Тем не менее, активное развитие новых редокс-активных материалов для проточных электрохимических систем сегодня затруднено в силу сочетания: (1) экономических ограничений по необходимости сохранения коммерческой привлекательности предлагаемых решений – низкой стоимости изготовления электролитов на их основе, и одновременно (2) высоких требований к их электрохимическим показателям – в первую очередь по высокой растворимости и электрохимической стабильности подобных соединений, равно как и высокой обратимости, а также скорости электрохимических превращений реагентов и продуктов в целевых электрохимических процессах.

Таким образом, данная работа с учетом сказанного выше ставит к решению крайне актуальные задачи физической химии, среди которых разработка материалов, обладающих высокой растворимостью в водных или органических растворителях в сочетании с достаточной электрохимической стабильностью соединений, а также демонстрирующих наличие обратимой реакции восстановления (для анолитов) или окисления (для католитов).

Диссертационная работа построена по классическому типу, состоит из введения, литературного обзора, пяти смысловых глав. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, проиллюстрирована в 66 рисунках и 11 таблицах, в приложении к диссертации приведены дополнительные экспериментальные данные по главам работы с третьей по шестую, список литературы (283 наименования).

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, аргументирована достоверность результатов работы, приведены данные об апробации работы и информация о публикациях по теме диссертации.

**В первой главе** представлен анализ литературы, который содержит девять разделов, необходимые для понимания работы сведения. В первом разделе представлены основные принципы работы, компоненты и характеристики проточных аккумуляторов. Второй раздел предлагает классификацию проточных аккумуляторов. Третий раздел освещает основные современные технологии данной области научного знания. Четвертый раздел раскрывает основные направления развития современных неорганических проточных аккумуляторов. Пятый и шестой разделы более подробно описывают существующие научные наработки по направлению проточных аккумуляторов на основе комплексов металлов на водной и неводной основе, соответственно. Седьмой раздел описывает подходы к разработке проточных аккумуляторов на основе органических соединений. Заключительные восьмой и девятый разделы главы

представляют срез современных изысканий в области органических проточных аккумуляторов на неводной и водной основе, соответственно.

**Вторая глава** содержит описание методов синтеза и разработанных автором оригинальных методик, а именно посвящена описанию методики синтеза редокс-активных соединений, анализа материалов, квантово-химических расчетов, а также методики проведения вольтамперометрических измерений, сборки и тестирования электрохимических ячеек.

**Третья глава** диссертации посвящена описанию проведенных синтезов и электрохимических исследований катодитов для органических проточных аккумуляторов. **Четвертая глава** освещает результаты исследований композитных полимер-керамических мембран в проточных аккумуляторах. В **пятой главе** подробно описаны результаты синтеза и исследованию предлагаемого автором анолита для проточных аккумуляторов. **Шестая глава** представляет результаты автора в части синтеза и исследования новых водорастворимых соединений в проточных аккумуляторах.

Таким образом, в **главах с третьей по шестую** обсуждаются результаты собственных исследований, которые содержат необходимые для диссертационной работы сведения, **соответствующие критериям научной новизны и практической значимости.**

В результате проведенных в достаточно большом объеме собственных исследований, представленных в главах работы с третьей по шестую, Е.И. Ромадина:

1. Провела синтез и электрохимическую характеристику серии новых соединений на основе триариламина с солубилизирующими этиленгликолевыми заместителями в качестве катодных материалов для неводных органических проточных аккумуляторов, а также новых соединений на основе феназина в качестве анодных материалов для неводных и водных органических проточных аккумуляторов.

2. Впервые показала возможность применения одного и того же соединения в качестве анолита в водных органических проточных аккумуляторах во всем диапазоне рН фонового электролита, а именно в щелочной, нейтральной и кислой средах.

3. Успешно протестировала композитные мембраны на основе полимерной матрицы из полилвинилиденфторида и керамики в неводных проточных аккумуляторах.

Экспериментальная часть диссертации выполнена на высоком научном уровне, приведены методики синтеза и анализа ряда новых электроактивных материалов для органических проточных аккумуляторов, а также их эффективные характеристики. Выводы, сделанные автором по результатам исследования, вполне обоснованы.

Практическая значимость диссертации определяется важным вкладом в методологию синтеза и электрохимической характеристики новых электроактивных материалов, заключается в создании серии новых методов синтеза материалов на основе триариламина с солюбилизирующими этиленгликолевыми заместителями (в качестве катодных материалов) и на основе феназина (в качестве анодных материалов), равно как и композитных мембран на основе полимерной матрицы из полилвинилиденфторида и керамики. Указанные материалы могут быть использованы широким кругом исследователей в новых электроактивных проточных системах. Выявлены взаимосвязи между строением и свойствами полученных материалов, что позволяет эффективно предсказывать электрохимические характеристики катодных и анодных материалов на основе предложенных соединений.

Таким образом, изложенное выше позволяет считать теоретические и практические результаты диссертации **достоверными и значимыми**, а ее **высокая научная новизна** не вызывает сомнений. Автор успешно решила все поставленные в работе задачи.

К работе можно высказать некоторые замечания, не имеющие принципиального характера:

1. в описании результатов по четвертой главе работы указано, что на ЦВА, полученных после циклирования ячеек с композитной мембраной, наблюдается полное смешивание католита и анолита в результате циклирования (рисунок 5д), что в целом не подтверждается другими исследованиями в непроточных ячейках с несмешанными электролитами, проведенными в рамках данной главы (наблюдается быстрое падение емкости на первых 15 циклах, однако при дальнейшей работе системы ёмкость стабилизируется). Представляется, что данное расхождение требует дополнительного более детального объяснения не только непосредственно в тексте диссертационной работы, но и в тексте автореферата.

2. Также достаточно неудобным представляется отсутствие ссылок на литературу в тексте автореферата, что, конечно, не является нарушением, однако некоторые очевидно подкрепленные литературными данными тезисы (например, оценка ионной проводимости мембраны на 12 странице «... что является высоким показателем для мембран в неводных электролитах»), могут показаться недостаточно обоснованными при таком стиле изложения.

3. Наконец, хотелось бы добавить пожелание автору работы провести и представить (возможно в очень краткой «тезисной» форме) примерные экономические оценки стоимости промышленного или полупромышленного синтеза одного-двух наиболее перспективных с ее точки зрения веществ, из числа полученных в работе, поскольку, по мнению оппонента, проточные энергосистемы более других ХИТ «завязаны» на экономические и технологические ограничения по производству материалов – в первую очередь по причине необходимости использования огромных объемов электролитов, а также больших площадей электродов, мембран и других электроактивных материалов в подобных системах.

Изложенные выше замечания не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы, которая выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и вносит ценный вклад в развитие электрохимии и

электрохимической энергетики. В целом соискателем выполнено интересное и полезное исследование, имеющее теоретическое и прикладное значение.

Результаты работы прошли серьезную апробацию: автор работы – участница множества конференций, в том числе и ведущих электрохимических мероприятий мирового уровня. Ее публикационная активность высока, результаты диссертационной работы представлены в 3 высокорейтинговых научных публикациях, индексируемых в Scopus и Web of Science. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в организациях, занимающихся проблемами электрохимической энергетики, а также органическим синтезом: ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ФГАОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Таким образом, по актуальности, объёму, уровню выполнения и новизне полученных результатов диссертационная работа «Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача по созданию новых подходов к синтезу и характеристике новых катодных (на основе триариламина) и анодных (на основе феназина) электроактивных материалов, что имеет существенное значение для физической химии и создания электроактивных материалов.

Диссертация Е.И. Ромадиной соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по направлениям исследования «1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», «12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» и полностью удовлетворяет

требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в редакции от 11.09.2021). Автор работы, Ромадина Елена Игоревна, несомненно, заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Я, Антипов Анатолий Евгеньевич, даю согласие на обработку моих персональных данных.

Официальный оппонент:

д.х.н. по специальности 02.00.05 - Электрохимия,  
профессор научно-образовательной лаборатории  
“Электроактивные материалы и химические  
источники тока” РХТУ им. Д.И. Менделеева

Анатолий  
Евгеньевич  
Антипов



Подпись д.х.н. А.Е. Антипова удостоверяю  
Учёный секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.К. Калинина

Адрес:

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская площадь, д. 9

Телефон: 8-963-694-19-63

E-mail: antipov.a.e@muctr.ru

17 ноября 2022 г.