

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук

Шундрин Леонида Анатольевича на диссертационную работу

Ромадиной Елены Игоревны «**Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа Ромадиной Елены Игоревны посвящена очень актуальному научному направлению – «проточные аккумуляторы», которые рассматриваются как весьма перспективные дополнительные источники электрической энергии, используемые как самостоятельно, так и в процессе компенсации дисбаланса потребления электроэнергии и её производства. В отличие от других типов батарей, например, свинцовых или литий-ионных, в проточных аккумуляторах энергия запасается не в материале электрода, а в отдельных резервуарах в виде растворов электроактивных веществ и отдается в процессе прокачивания этих растворов через рабочий элемент батареи. Это позволяет масштабировать электрическую ёмкость батареи, а также использовать сменные резервуары. Последнее очень важно в тех ситуациях, когда станция зарядки батарей находится на удалении от потребителя.

Несомненными преимуществами проточных батарей на основе электрохимически активных органических соединений и с использованием органических растворителей является возможность расширения ЭДС батареи за счет большего «окна» электрохимической прозрачности органических растворителей по сравнению с водой, а также возможность работы при низких температурах. Таким образом, актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений, в том числе и в аспекте очень популярной в последнее время темы «зеленой энергии».

Разработка электрохимически активных материалов и мембран для органических проточных аккумуляторов представляет собой важнейшую задачу из-за весьма строгих требований: редокс-активные вещества должны хорошо растворяться в выбранном растворителе, иметь обратимый редокс-процесс, по крайней мере, на первой стадии, желательно обладать высокой константой гетерофазного переноса и стабильностью окисленных/восстановленных форм во избежание быстрой деградации электроактивных веществ – «топлива» для проточных батарей. Ключевым элементом проточных аккумуляторов является мембрана, которая должна обеспечивать транспорт заряда,

обладать высокой механической стабильностью, низким сопротивлением и, с другой стороны, низким кроссовером – смещением со временем католита и анолита.

Эти особенности свойств материалов для ключевых элементов проточных батарей и определили *цель диссертационной работы* Ромадиной Е.И., которая сформулирована как *«разработка материалов, обладающих следующим набором свойств и характеристик: высокая растворимость соединений в водных или органических растворителях; наличие обратимой реакции восстановления (для анолитов) или окисления (для католитов); высокая электрохимическая стабильность соединений; а также создание на их основе стабильных проточных аккумуляторов и изучение электрохимических параметров устройств»*.

В задачи работы входил синтез новых веществ для католитов на основе трифениламинов, в том числе модифицированных атомами брома и этиленгликолевыми заместителями, синтез новых веществ для анолитов на основе модифицированного феназина, в том числе хорошо растворимого в воде, всестороннее исследование новых соединений методами циклической вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода и, наконец, исследование характеристик модельных проточных аккумуляторов, работающих на новых католитах и анолитах. Отмечу, что в работе была также исследована композитная полимер-керамическая мембрана, изготовленная сотрудниками Сколтеха.

Научная новизна результатов работы не вызывает сомнений, поскольку был выполнен синтез новых веществ для католитов и анолитов, проведено добротное изучение их электрохимических свойств и, главное, изучена их работа в качестве носителей энергии в модельных проточных аккумуляторах. Отмечу также, что автором впервые была протестирована композитная мембрана на основе полимерной матрицы из поливинилиденфторида и керамики $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ в неводных проточных аккумуляторах.

Практическая значимость результатов работы очевидна в силу сказанного выше. Кроме того, на основе результатов работы получен патент РФ (№ 2752762) по разработке высокорастворимого католита на основе трифениламина для электрохимических источников тока. На мой взгляд, также очень важным с практической точки зрения и актуальным для РФ результатом является изготовление и тестирование новой мембраны.

Диссертационная работа представлена на 167 стр. текста, содержащего 66 рисунков и 11 таблиц, и состоит из введения, шести глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть и четыре смысловые главы, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (283 наименования) и четырех приложений, в которых

даются дополнительные иллюстрации к данным экспериментов каждой смысловой главы, а также данные расчетов методом функционала плотности. Отмечу, что к каждой главе дается отдельное заключение, что является несомненным достоинством работы и существенно облегчает осмысление её результатов.

Во введении определена цель исследования, подробно обоснованы актуальность темы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Более подробное описание задач работы дается в разделе «Методология и методы исследования», в котором перечислены все экспериментальные методы, использованные в работе. Отдельными разделами даются положения, выносимые на защиту, а также обоснование степени достоверности полученных результатов. Подробно отражен личный вклад автора в работу.

Глава 1 представляет собой обзор литературы, в котором автор достаточно полно и обстоятельно отразил принцип работы и общие характеристики проточных аккумуляторов, привел их классификацию, рассмотрел современные технологии, лежащие в основе проточных батарей, и перечислил ряд коммерческих фирм, выпускающих такие батареи. В последующих разделах литературного обзора рассмотрены достоинства и недостатки «неорганических» (то есть, в которых используются растворы неорганических веществ в качестве носителей энергии) водных и неводных проточных батарей, применение в проточных батареях органических материалов, включая высокорастворимые в апротонных диполярных растворителях. В разделе 1.9 обзора литературы рассмотрены высокорастворимые органические соединения для водных проточных аккумуляторов. В заключении обзора автор, обобщая данные литературы, приходит к выводу, что технология чисто «органических» проточных батарей позволит полностью уйти от применения в качестве носителей энергии комплексных соединений металлов, для чего нужно подобрать подходящие органические соединения и химически модифицировать их для достижения максимальной растворимости, но с сохранением обратимости соответствующих редокс-процессов. Таким образом, литературный обзор является дополнительным обоснованием целей диссертационной работы.

Во второй главе, представляющей собой экспериментальную часть, даются методики синтеза соединений на основе фениламинов для катодов, соединений на основе виологена и феназина для анодов, а также приводятся доказательства их строения методами ЯМР спектроскопии ^1H , ^{13}C . Перечислены дополнительные методы анализа, использованные в работе: ТГА, ДСК, жидкостная хроматография. Подробно описаны электрохимические методы анализа: циклическая вольтамперометрия (ЦВА) в водных и неводных средах, метод вращающегося дискового электрода (ВДЭ), измерение

импеданса. Наглядно проиллюстрирована работа непроточной h-ячейки со сменными мембранами для тестирования последних, а также приведена схема проточного аккумулятора и описание его работы (Рис. 27, стр. 64). Очень хорошее впечатление производит методика определения проницаемости мембран (рис. 28, стр. 66), для чего автором была сконструирована электрохимическая ячейка с количественным ЦВА-тестированием прошедших через мембрану веществ. Достоинством подачи материала работы является раздел главы 2 «Математические методы», где кратко приводятся рабочие формулы расчетов коэффициентов диффузии веществ и электрохимических кинетических характеристик, проницаемости мембран и значений кроссовера.

Глава 3 посвящена синтезу и исследованию производных трифениламинов в качестве растворимых катодных материалов для неводных проточных аккумуляторов. Собственно описание синтетических методик дается в главе 2, а в главе 3 описаны результаты исследований трифениламинов методом ЦВА в ацетонитриле (MeCN), определение их коэффициентов диффузии методом ВДЭ, выбор оптимального фонового электролита и, самое главное, исследование работы проточных батарей на основе новых катодитов на фоне виологенового анолита. Был также проведен эксперимент по циклированию непроточной ячейки с литиевым анодом и новыми катодитами (соединения **M3** и **M6**). Основой результат исследований, описанных в главе 3, состоит в получении *семи* материалов для катодитов, демонстрирующих обратимые окислительно-восстановительные реакции и высокие растворимости в MeCN, вплоть до смешивания в любых пропорциях.

В главе 4 описаны исследования композитной мембраны, изготовленной на основе стандартного связующего материала - поливинилиденфторида и керамики $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$. Довольно подробно описан и проиллюстрирован способ изготовления мембраны, приведены микрофотографии ее поверхности и поперечного сечения. Методом КР-спектроскопии исследована устойчивость мембраны после выдерживания в MeCN. Показано, что объемное сопротивление новой керамической мембраны значительно ниже сопротивления коммерческой мембраны Neosepta АНА и сопоставимо с сопротивлением мембраны Fumasep FAP-450. Подробно исследованы проницаемости и скорости кроссовера для выбранной системы катодита и анолита сравнительно с коммерческой мембраной Neosepta АНА, а также стабильности непроточных ячеек с этими мембранами при циклировании. В результате, при сравнении эффективностей по току, напряжению и энергии соответствующих непроточных батарей продемонстрированы более высокие значения эффективностей по напряжению и энергии батарей с новой керамической мембраной, а при использовании несмешанных

электролитов параметры эффективности батарей с обеими мембранами оставались примерно одинаковы. Недостатком новой композитной мембраны является достаточно высокая скорость кроссовера (Табл.9, стр. 84). С другой стороны, более высокая проницаемость приводит к более низкому значению сопротивления батареи. По мнению автора, полученные результаты демонстрируют сопоставимость свойств разработанной композитной мембраны с коммерческими аналогами для использования в неводных проточных аккумуляторах.

На мой взгляд, результаты исследований, описанные в главе 4, имеют высокую практическую значимость для последующих разработок отечественных композитных мембран с целью их использования в технологиях неводных проточных аккумуляторов.

Глава 5 посвящена синтезу и исследованию модифицированного феназина (в работе он обозначен **A2**) – редокс активного вещества для изготовления анолита. Новый модифицированный феназин показал очень высокую растворимость в MeCN, обратимость первой одноэлектронной стадии электрохимического восстановления (ЭХВ), а при использовании в паре с одним из новых фениламинов (пара **M3/A2**) соответствующий проточный аккумулятор показал напряжение 2.3 В, высокую ёмкость, кулоновскую эффективность и электрохимическую стабильность при циклировании.

Глава 6. Поскольку предыдущие результаты показали эффективность феназинов как анолитов в неводных батареях, автор поставил задачу модификации феназина с целью получения его водорастворимой формы с последующим тестированием в *водных* проточных аккумуляторах. Для увеличения растворимости в воде в структуру феназина вводились алкильные заместители, содержащие концевые четвертичные аммонийные основания (катионы $\text{Alk-N}^+(\text{CH}_3)_3$). Растворимость модифицированного феназина в воде, щелочной, нейтральной (содержащей 1М NaCl) и кислой (1М H₂SO₄) средах оказалась достаточной для использования в проточных батареях. Исследования методом ЦВА показали, что модифицированный феназин демонстрирует квазиобратимое ЭХВ в щелочной среде, электрохимически необратимое ЭХВ в нейтральной среде, а в кислой среде наблюдается двухэлектронный ЕЕ-процесс с двумя четко разделенными обратимыми одноэлектронными волнами. Для ЭХВ в первых двух средах определены соответствующие константы гетерофазного переноса электрона, доказывающие медленный перенос.

Факт обратимого восстановительного ЕЕ- процесса для гетероароматики в очень кислой водной среде довольно необычен, поэтому автором выполнены более подробные исследования процесса ЭХВ феназина (в работе он обозначен **A3**) методом ЦВА при варьировании рН и установлено сохранение типа ЭХВ в широком диапазоне рН, а также

предложен механизм ЭХВ феназина **A3**, подкрепленный данными электрохимии и квантовохимических (DFT) расчетов потенциалов ЭХВ (Приложение б).

Сохранение типа ЭХВ и его электронности открывает возможность применения **A3** в проточных аккумуляторах при любом значении рН фонового электролита. Исследование анолита на основе **A3** в составе батарей было выполнено сначала для непроточных h-ячеек в парах **A3/TEMPOL** (нейтральная среда), **A3/K₄Fe(CN)₆** (щелочная среда) и **A3/VOSO₄** (кислая среда), а затем, по этим результатам, для нейтральной и кислой сред были исследованы соответствующие проточные аккумуляторы. В щелочной среде, при использовании пары **A3/K₄Fe(CN)₆** наблюдалась быстрая деградация h-ячейки по электрохимическим свойствам, и исследование соответствующей проточной батареи не проводилось. Проточные батареи на основе систем **TEMPOL/A3** и **VOSO₄/A3** продемонстрировали достаточно высокие показатели стабильности при циклировании. Однако стартовая емкость батареи на основе первой системы значительно снижалась после 100 циклов, а стартовая разрядная емкость батареи на основе второй системы оказалась значительно ниже теоретической. В итоге автор делает вывод о необходимости дальнейшего поиска эффективных катодитов для работы в паре с анолитом **A3**, который автор всё равно оценивает как безусловно перспективный для водных проточных аккумуляторов.

Оценивая работу в целом, отмечу, что диссертационная работа Ромадиной Елены Игоревны представляет собой завершённое научное исследование в рамках задачи поиска новых материалов, включая редокс-активные вещества – носители энергии, а также материалов мембран для неводных и водных проточных аккумуляторов. Работа обладает внутренним единством, связностью и характеризует автора как квалифицированного специалиста - электрохимика, имеющего опыт работы и в области органического синтеза.

Достоверность результатов определяется широким набором экспериментальных методов исследования, строение новых соединений подтверждено методами ЯМР-спектроскопии. Выводы работы обоснованы тщательным обсуждением полученных результатов, хорошей доказательной базой и адекватно отражают основное содержание диссертационной работы.

По работе имеются два замечания:

1. Иллюстрации всех ЦВА-кривых, в том числе для одноэлектронных процессов, приведены без IR- компенсации, причем в работе не отмечено, учитывалась ли она вообще. В результате разности потенциалов катодных и анодных пиков, например, для одноэлектронной волны (Рис.31 в, г. Рис.34 а и др.), визуально гораздо больше, чем 0.058 В. Тогда возникает закономерный вопрос: связана ли такая большая ширина с

нескомпенсированным внутренним сопротивлением ячейки или с малой константой скорости гетерофазного переноса электрона (медленный перенос)? А ведь последняя величина очень важна для планирования работы проточных аккумуляторов.

2. Результаты квантовохимических расчетов восстановительных потенциалов при обсуждении механизма ЭХВ соединения **A3** (Приложение 6, табл. А6, рис. А29) представлены лишь в виде значений рассчитанных потенциалов сравнительно с экспериментальными значениями и рассчитанных структур соответствующих восстановленных форм. При этом лишь указано, что расчеты проводились «с применением теории функционала плотности (density functional theory, DFT)» (Глава 2, стр. 67) по описанной ранее в работе [252] процедуре. Нигде в тексте диссертации и приложениях не указан конкретный функционал, базисный набор, модель сольватации, без которой корректный расчет термодинамики переноса электрона в жидкости не возможен. Не ясно, проводились ли термодинамические расчеты, рассчитывалось ли изменение энтропии, связанное с пересольватацией при электронном переносе. Более того, работа [252] представляет собой сравнительный обзор результатов, полученных разными авторами при квантовохимических исследованиях механизма ЭХВ феназина в условиях протонирования, и в этой работе непосредственно не описана процедура расчета. Такая подача теоретического материала, безусловно, неинформативна для читателя.

Отмечу также следующие недостатки по работе:

1. При доказательстве строения синтезированных соединений (Глава 2) использовался лишь метод ЯМР. Однако в синтетической органической химии для более полной характеристики новых органических соединений обычно также приводятся данные ИК спектроскопии, UV-VIS-NIR спектроскопии и масс-спектрометрии. Кроме того, отсутствуют иллюстрации спектров ЯМР ^1H и ^{13}C как в тексте диссертации, так и в приложениях.

2. Не ясно, зачем нужен был эксперимент по циклированию непроточной батареи с литиевым анодом и католитом **M6** (Глава 3, стр. 78). Автором не дано никаких пояснений, как этот эксперимент вписывается в тему проточных аккумуляторов.

3. При исследовании механизма ЭХВ соединения **A3** (Приложение 6, рис. А27) автор предполагает образование парамагнитных интермедиатов. Поскольку процессы, по крайней мере, в кислой среде, строго обратимые, образование парамагнитных интермедиатов можно было бы зафиксировать *in statu nascendi*, совмещая стационарный электролиз с ЭПР-спектроскопией. В результате, по анализу сверхтонкой структуры спектра ЭПР можно было бы установить строение парамагнитной частицы. Это было бы

доказательством механизма. Хотя, не имея прямого доказательства, автор совершенно справедливо рассматривает предложенный механизм как гипотетический.

Замечания и отмеченные недостатки не снижают обоснованности выводов, научно-практической ценности диссертационной работы. Результаты диссертационной работы Ромадиной Елены Игоревны имеют явно прикладной характер и находятся в рамках очень актуального в настоящее время направления исследований в области аккумулирования электрической энергии.

Результаты диссертационной работы Ромадиной Е.И. могут быть использованы в научных организациях, занимающихся изучением и разработкой аккумуляторов и топливных элементов: Центре «Сколково», Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институте катализа СО РАН (Новосибирск), Новосибирском институте органической химии СО РАН, Томском политехническом институте и в других организациях, в том числе коммерческих.

Основные материалы диссертации опубликованы в *трех* статьях в высокорейтинговых международных журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования научных результатов. По результатам работы получен один патент РФ. Научные результаты работы были доложены на шести международных конференциях и одной российской школе-конференции для молодых ученых. Выводы диссертации полностью обоснованы и их достоверность, на мой взгляд, не вызывает сомнений. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание работы.

Заключение

Диссертационная работа Ромадиной Елены Игоревны является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по разработке новых электрохимически активных соединений для их применения в качестве анолитов и католитов в проточных аккумуляторах. Разработаны соответствующие методики синтеза новых соединений, представляющих собой модифицированные фениламины (католиты) и феназины (анолиты), исследованы их электрохимические свойства, а также изучены особенности работы проточных аккумуляторных батарей на их основе. Разработана и протестирована собственная композитная мембрана для применения в проточных батареях. По объему и качеству проведенного эксперимента, новизне и оригинальности полученных результатов, а также высокому научному уровню обсуждения результатов диссертация соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, установленным ВАК РФ в п.9-12, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями Постановлений Правительства РФ от:

21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426, а её автор — Ромадина Елена Игоревна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Заведующий Лабораторией электрохимически активных соединений и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, доктор химических наук

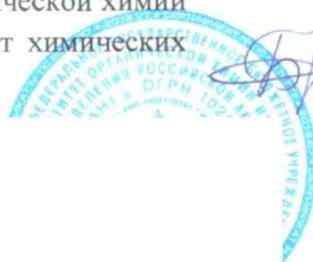
Л.А. Шундрин

Шундрин Леонид Анатольевич
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, проспект Академика
Лаврентьева, д.9
Тел. +7 (383) 330-88-50 факс +7 (383)330-97-52
E-mail: shundrin@nioch.nsc.ru

Подпись Л.А. Шундрин заверяю:

Ученый секретарь

ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, кандидат химических
наук



Р.А. Бредихин

18 ноября 2022 г.