

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФБУН Федерального исследовательского
центра химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)



Д.х.н., профессор

В.А. Надточенко

« 14 » ноября 2022 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 электрохимическому исследованию новых органических соединений в качестве редокс-активных материалов для проточных аккумуляторов. Выбранная тематика, несомненно, является **актуальной**, так как бурное развитие альтернативных источников электроэнергии приводит к необходимости разработки аккумуляторов. Проточные аккумуляторы считаются перспективной технологией для масштабного запасаания электроэнергии. Данная технология известно достаточно давно, однако до недавнего времени развивались исключительно неорганические системы, например, на основе солей ванадия, железа или хрома. Переход от использования неорганических солей к органическим редокс-активным соединениям позволит создавать более экологичные и эффективные аккумуляторы.

В представленной диссертационной работе была поставлена **цель** разработать и исследовать растворимые (как в воде, так и в органических растворителях) редокс-активные материалы для проточных аккумуляторов. Основными **задачами** было достижение высокой растворимости соединений, наличие у них обратимой и стабильной электрохимической реакции, а также создание и тестирование проточных аккумуляторов на основе данных соединений.

Диссертационная работа Ромадиной Е.И. имеет классическую структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания результатов и их обсуждения, заключения и выводов, списка используемых сокращений, списка литературы (283 наименования) и приложений. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, проиллюстрирована в 66 рисунках и 11 таблицах, в приложении к диссертации приведены дополнительные экспериментальные данные.

Работа прошла необходимую *апробацию*. Её основные результаты опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science,

а также были представлены на 7 международных и всероссийских конференциях. По результатам тестирования соединений на основе триариламинов в проточных аккумуляторах получен патент Российской Федерации.

Во введении автором обоснована актуальность выбранной тематики, поставлена цель и определены задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, в котором отражены современные тренды развития органических проточных аккумуляторов. В начале литературного обзора автор приводит основные принципы работы, компоненты и характеристики проточных аккумуляторов. Затем приводится описание наиболее известных технологий проточных аккумуляторов, например, ванадиевых систем и описываются достигнутые параметры, основные достоинства и недостатки. Основная часть литературного обзора посвящена органическим материалам для неводных (глава 1.8) и водных (глава 1.9) проточных аккумуляторов. Приведенный автором литературный обзор позволяет понять уровень развития области исследования и дальнейшие перспективы органических проточных аккумуляторов.

Экспериментальная часть диссертации включает описание методик получения представленных соединений, а также оборудования и методов, применяемых для характеристики и исследования полученных соединений: спектроскопии ЯМР, ВЭЖХ, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей колориметрии. Затем приводятся описание методик электрохимических измерений: циклической и гидродинамической вольтамперометрии, измерения импеданса, а также методы тестирования проточных и непроточных ячеек. Комплексный подход при проведении исследований позволяет сделать заключение о достоверности полученных данных.

Обсуждение результатов состоит из 4 разделов (главы 3-6). В *главе 3* описывается синтез и исследование соединений на основе триариламина в качестве катодитов для органических неводных проточных аккумуляторов. Было установлено, что соединение **M3** ($\text{NPh}_3\text{Br}_2(\text{PEG})$, $\text{PEG} = -(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$) является наиболее перспективным катодитом для дальнейших исследований благодаря его способности смешиваться с ацетонитрилом в любых пропорциях, высокому потенциалу окисления (0.57 В vs. Ag/AgNO_3), способности достигать высоких значений практической ёмкости и высокой стабильности при работе в неводных проточных аккумуляторах. В *главе 4* описано сравнение новой композитной мембраны на основе поливинилиденфторида и керамики $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ и коммерческой мембраны Neosepta АНА как сепараторов для неводных проточных аккумуляторов. Было установлено, что представленные композитные мембраны обладает более высокой ионной проводимостью и низким сопротивлением, но более высокими скоростями кроссовера органических редокс активных компонентов по сравнению с коммерческой анион-обменной мембраной Neosepta АНА. В *главе 5* представлено и исследовано соединение на основе феназина в качестве анолита для неводных проточных аккумуляторов, а в *главе 6* представлено описание производного феназина для водных

систем. Ода соединения проявили себя перспективными растворимыми материалами для проточных аккумуляторов.

В *заключении* диссертации сформулированы основные результаты и выводы, полученные автором в ходе научно-исследовательской деятельности. Результаты данной работы в дальнейшем могут быть использованы при разработке аккумуляторов высокой ёмкости, что демонстрирует высокую **практическую значимость** данного исследования.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

В целом ведущая организация на основании подробного изучения материалов диссертации, заслушивания и обсуждения доклада Е.И.Ромадиной на научном семинаре делает вывод о высокой научной квалификации автора, ее самостоятельности как независимого ученого, обладающего широким научным кругозором и критическим мышлением. Тем не менее, по ходу рассмотрения диссертации мы можем сформулировать следующие вопросы и замечания:

1. В основных главах диссертации (3-6) всегда идет исследование и обсуждение применимости новых веществ для проточных аккумуляторов, однако везде, даже в самых простых модельных опытах, используются концентрации активных веществ, во много раз ниже, чем при потенциальных коммерческих устройствах. Зачастую используется одинаковая смесь анолит+католит на обеих сторонах батареи. При росте концентрации активных веществ и смещении в более практические области большинство исследуемых электрохимических параметров будут смещаться, подобранные оптимальные значения фонового электролита, подвижность носителей, их растворимость и зависимости от pH вероятно будут совершенно другими. Хотя в обсуждении стало понятно, что автор отдает себе в этом отчет, в тексте диссертации этот вопрос не обсуждается.
2. В главе 4 практически никак не описана методика создания композитных мембран LAGTP/PVDF. Указано, что параметры изготовления исследовались в другой работе [271], в диссертации и автореферате не только не приводится состав композитной мембраны, но даже ее толщина. Никак не обсуждено на что влияют компоненты этой мембраны. Притом, что эти параметры указаны в одной из публикаций по теме диссертации, а далее в тексте диссертации идет сравнение новой мембраны с более привычными стандартными мембранами.
3. В главе 4 исследуется ионная проводимость полученных композитных мембран, однако никак не обсуждаются соответствующие числа переноса по различным ионам, которые в случае композитных полимерных мембран могут существенно отличаться от 1.
4. Для практических приложений и обсуждения возможного применения таких систем на замену более традиционным батареям на основе солей ванадия следовало бы хотя бы гипотетически прикинуть удельные объемные характеристики нового варианта батарей, по сравнению с традиционными. Например, по удельной емкости электролита, или по мощности.

Все эти замечания не влияют на представленные в диссертации результаты, достоверность и новизна которых не подвергается сомнению. На основании вышеизложенного можно заключить, что представленная диссертационная работа Ромадиной Елены Игоревны «Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов» по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводам **полностью соответствует** критериям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, учрежденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 «О порядке присуждения ученых степеней» в действующей редакции, а её автор **Ромадина Елена Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.**

Диссертационная работа и настоящий отзыв на диссертационную работу были обсуждены и утверждены на заседании семинара Лаборатории химических источников тока 7 ноября 2022 года.

Кандидат химических наук (02.00.21 химия твердого тела, 02.00.05 электрохимия)

Заведующий лабораторией химических источников тока

ФБУН Федерального исследовательского центра химической

физики им. Н.Н. Семенова РАН

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Тел +7 (495) 939 79 59

Daniil.itkis@gmail.com, d.itkis@chph.ras.ru

Даю согласие на обработку персональных данных.

Иткис Даниил Михайлович

Доктор физико-математических наук

(02.00.06 - Высокомолекулярные соединения)

Зам. директора по научной работе ФБУН

Федерального исследовательского центра химической

физики им. Н.Н. Семенова РАН

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Тел +7 (495) 939 71 84

chertov@chph.ras.ru

Даю согласие на обработку персональных данных.

Чертович Александр Викторович

«17» ноября 2022 года

Собственноручно подписан
сотрудника
удостоверяю



Собственноручно подписан
сотрудника
удостоверяю



17.11.2022