

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе Сколковского  
института науки и технологий PhD, профессор  
Клеман Фортин



«29» августа 2022 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования  
«Сколковский институт науки и технологий»

Диссертация Ромадиной Елены Игоревны на тему «Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в Центре энергетических наук и технологий (Center for Energy Science and Technology) Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» (Сколтех). В период подготовки диссертации с 2018 г. по настоящее время соискатель Ромадина Елена Игоревна обучается в очной аспирантуре Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» по специальности 02.00.04 (1.4.4) «Физическая химия» по направлению 04.06.01 «Химические науки».

В 2018, Ромадина Е.И. окончила Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, программу специалитета по направлению подготовки 04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия.

Справка с результатами сдачи кандидатских экзаменов выдана в 2022 г. в Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий».

Научный руководитель – Ph. D. Кейт Джон Стевенсон. Основное место работы – Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», проректор, профессор центра Сколтеха по энергетическим наукам и технологиям.

На заседании программного комитета программы аспирантуры «Науки о материалах» Сколковского института науки и технологий (Сколтех) **присутствовали:** д.х.н. проф. РАН Константин Александрович Лысенко, д.ф.-м.н. проф. Бучаченко Алексей Анатольевич, PhD проф. Стевенсон Кейт Джон, д.т.н. проф. Насибулин Альберт Галийевич, к.х.н. Никитина Виктория Андреевна.

**Слушали:** доклад Ромадиной Елены Игоревны «Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов».

**Вопросы задавали:**

**д.х.н, профессор РАН Лысенко К.А.** (Можно ли изменять свойства исследуемых соединений (триариламинов) путем вариации заместителей в *para*-положениях фенильных колец? Чем мотивирован выбор феназина?)

**д.ф.-м.н. проф. Бучаченко А.А.** (К какому процессу относятся приведенные вами коэффициенты диффузии? В чем причина увеличения емкости батареи на графике на слайде 10?)

**д.т.н. проф. Насибулин А.Г.** (Какие выдвигаются требования к электролиту для проточного аккумулятора? Что влияет на стабильность проточных аккумуляторов?)

**PhD проф. Стевенсон К.Д.** (Для чего проводилось измерение кинетических констант наряду с коэффициентами диффузии? Почему соли, в которых содержится анион  $\text{ClO}_4^-$ , не используются в литий-ионных аккумуляторах?)

По итогам рассмотрения и обсуждения диссертации «Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов» **принято следующее заключение.**

**Тема диссертации является актуальной,** поскольку постоянно растущий спрос на стационарные накопители энергии диктует новые требования к устройствам электрохимического хранения энергии. Среди систем хранения энергии проточные аккумуляторы (*англ.* – Redox Flow Batteries) считаются одной из наиболее перспективных технологий, благодаря их легкой масштабируемости, низкой цене, простоте в производстве и эксплуатации, долгому сроку работы и безопасности. На сегодняшний день широко известны и изучены неорганические проточные аккумуляторы, однако, низкая удельная ёмкость таких батарей в сумме с ограниченным окном стабильности водных электролитов (около 1.5 В) ограничивают их повсеместное применение. Замена неорганических материалов на экологичные органические редокс-активные соединения может помочь увеличить удельную ёмкость аккумуляторов и повысить их безопасность.

Современные методы органической химии позволяют создавать высокорастворимые органические редокс-активные соединения путем комбинации в одной молекуле редокс-активных центров и солубилизирующих заместителей.

Более того, органические редокс-активные материалы могут использоваться как в водных, так и в неводных проточных аккумуляторах. Органические водные проточные аккумуляторы являются дешевым и экологичным решением для накопления и хранения электроэнергии. Применение органических растворителей, обладающих широким окном электрохимической стабильности (например, 5 В для ацетонитрила), позволяет создавать батареи высокого напряжения с высокой плотностью энергии. В связи с этим в настоящее время существует растущий интерес как к водным, так и неводным проточным аккумуляторам.

Тем не менее, на данный момент необходимо дальнейшее улучшение характеристик органических проточных аккумуляторов для повышения их конкурентной способности по сравнению с другими современными технологиями хранения энергии. Таким образом, разработка новых материалов для органических проточных аккумуляторов является важной и актуальной научной задачей.

### ***Цели и задачи диссертации:***

Диссертационная работа Ромадиной Елены Игоревны посвящена синтезу и исследованию физико-химических и электрохимических свойств редокс-активных органических соединений, являющихся перспективными католитами и анолитами для органических проточных аккумуляторов. Установлены следующие направления и цели работы:

1. Синтез и характеристика серии соединений на основе трифениламина с солюбилизирующими этиленгликолевыми заместителями в качестве католитов для неводных органических проточных аккумуляторов. Исследование электрохимического поведения полученных соединений в растворе и их работы в проточных аккумуляторах. Исследование влияния состава электролита и используемой мембраны на характеристики аккумулятора.
2. Синтез и характеристика соединений на основе феназина в качестве анолитов для неводных и водных органических проточных аккумуляторов. Исследование электрохимического поведения полученных соединений в растворах и их работы в проточных аккумуляторах.

Для достижения вышеупомянутых целей определены ***методология и методы данного исследования*** и научные задачи диссертационной работы (в соответствии с главам диссертации):

1. Синтез и изучение физико-химических (растворимость) и электрохимических (потенциалы окисления/восстановления, электрохимическая стабильность) свойств соединений на основе триариламинов как католитов для неводных органических проточных аккумуляторов. Изучение характеристик проточных аккумуляторов с

соединениями на основе триариламинов в качестве катодитов, изучение влияния состава фонового электролита на электрохимическую стабильность проточных аккумуляторов.

2. Сравнение свойств разработанных композитных мембран на основе полимерной матрицы PVdF и керамики LAGTP с коммерческой анионообменной мембраной Neosepta АНА при применении данных мембран в качестве сепараторов для неводных органических аккумуляторов. Сравнение включает в себя изучение сопротивления мембран, скорости кроссовера активных компонентов через мембрану, а также сборку и тестирование непроточных ячеек с различными мембранами.

3. Синтез и изучение физико-химических (растворимость) и электрохимических (потенциалы окисления/восстановления, электрохимическая стабильность) свойств соединения на основе феназина как анолита для неводных органических батарей. Изучение характеристик проточных аккумуляторов с полученным производным феназина в качестве анолита.

4. Синтез и изучение физико-химических (растворимость) и электрохимических (потенциалы окисления/восстановления, электрохимическая стабильность) свойств соединения на основе феназина как анолита для водных органических проточных аккумуляторов. Изучение характеристик непроточных ячеек (h-cell) и проточных аккумуляторов с полученным производным феназина в качестве анолита с фоновыми электролитами, обладающими различным рН.

#### *Основные результаты диссертации:*

1. Впервые в составе структурного ряда представлены соединения на основе триариламинов, которые могут быть использованы как катодиты для проточных и гибридных аккумуляторов. Рациональный молекулярный дизайн соединений позволил получить высокорастворимые соединения, способные вступать в обратимые и стабильные реакции окисления (для соединений с заместителями во всех *para*-положениях фенильных колец), и доказавшие высокую перспективность их применения в качестве катодитов для неводных проточных аккумуляторов. Проточный аккумулятор на основе системы **M3/A1** обладает кулоновской эффективностью 90% и ёмкостью 65% от теоретической после 50 циклов работы.

2. Разработанные композитные мембраны на основе PVdF и LAGTP исследованы как альтернатива коммерческим мембранам для неорганических проточных аккумуляторов. Непроточные ячейки (h-cell) на основе системы **M3/A1** обладают меньшим сопротивлением по сравнению с аналогичными ячейками с мембраной Neosepta АНА, кулоновской эффективностью >97% и ёмкостью 70% от теоретической после 50 циклов работы.

3. Впервые синтезировано высокорастворимое соединение на основе феназина **A2** как анолит для неводных органических аккумуляторов (потенциал восстановления **A2** 1.72 В по Ag/AgNO<sub>3</sub>).

4. Показано, что водорастворимое производное феназина **A3** вступает в обратимую двух-электронную реакцию восстановления в нейтральной, кислой и щелочной средах. Проточные аккумуляторы, в которых использовалось соединение **A3** в качестве анолита, демонстрируют стабильную работу в течении >100 заряд-разрядных циклов в нейтральной и кислой среде с падением ёмкости 0.25 мАч л<sup>-1</sup> (0.09%) и 1.29 мАч л<sup>-1</sup> (0.12%) за цикл, соответственно.

Все *результаты диссертации получены лично соискателем* или при его непосредственном участии. В частности, соискателем была проведена работа по поиску и анализу литературы по теме исследования. Соискатель совместно с научным руководителем, Ph.D. Стевенсоном К. Дж., и к.х.н. Трошиным П. А. (ИПХФ РАН) участвовал в формулировке цели и задач исследования, а также разработал методики проведения экспериментов. Результаты работы получены лично автором или при его непосредственном участии.

Синтез соединений **M1 - M7**, **A1**, **A2**, измерения ТГА и измерения растворимости соединений проведены лично автором. Электрохимические исследования всех синтезированных соединений, а также сборка гибридных, непроточных и проточных ячеек их электрохимические испытания и интерпретация данных проведены автором (данные циклической вольтамперометрии и измерений на вращающемся дисковом электроде были получены совместно с магистрантом Сколтеха И. Володиным (соединения **M1 - M7**) и студентом бакалавриата РХТУ им. Менделеева Д. Комаровым (соединение **A2**)).

Композитные мембраны были синтезированы и охарактеризованы магистром Сколтеха Н. Овсянниковым и аспирантом Сколтеха Н. Ахметовым. Синтез соединения **A3**, а также измерение спектров дифференциальной сканирующей калориметрии, были проведены к.х.н. А. В. Аккуратовым (ИПХФ РАН), элементный анализ был проведен ст. инженером Г. В. Гусевой (АЦКП ИПХФ РАН). Спектры ЯМР были измерены к.ф.-м.н., н.с. С. Г. Васильевым (ИПХФ РАН). Квантово-химические расчеты (DFT) были проведены научным сотрудником университета Юта О. Симошка (Dr. Olja Simoska) (США).

*Научная новизна работы* заключается в следующем.

1. Впервые представлены (синтезированы, охарактеризованы физико-химическими методами анализа и исследованы в проточных аккумуляторах) соединения на основе триариламинов, которые могут быть использованы как катодиты для проточных и гибридных аккумуляторов. Установлены корреляции между молекулярным строением данных соединений и их электрохимическими потенциалами окисления.

2. Впервые протестированы композитные мембраны 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.

4. Впервые представлено (синтезировано, охарактеризовано физико-химическими методами анализа и исследовано в проточных аккумуляторах) производное феназина в качестве анолита для неводных проточных аккумуляторов.

5. Впервые показана возможность применения одного и того же соединения в качестве анолита в водных органических проточных аккумуляторах во всем диапазоне рН фонового электролита (в щелочной, нейтральной и кислой средах).

**Практическая ценность** полученных результатов определяется тем, что в диссертации рассмотрены актуальные задачи и проблемы разработки новых органических материалов для проточных аккумуляторов, обладающих высокими рабочими характеристиками.

Полученные результаты подтверждают, что исследованные католиты и анолиты представляют собой перспективные органические материалы для проточных аккумуляторов. Кроме того, результаты представленного исследования позволяют определить некоторые важные принципы для разработки новых органических редокс-активных материалов для проточных аккумуляторов. Дальнейшее исследование соединений данного типа может ускорить разработку нового поколения органических редокс-активных материалов для передовых устройств накопления энергии и приблизить интенсивно развивающуюся технологию органических проточных аккумуляторов к рынку и реальным приложениям.

#### ***Обоснованность и достоверность результатов и выводов***

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне. Достоверность результатов обеспечивается применением широкого набора комплементарных физико-химических и электрохимических методов анализа. Положения и выводы, сформулированные в диссертации, получили квалифицированную апробацию на международных научных конференциях. Достоверность также подтверждается публикациями результатов исследования в рецензируемых научных изданиях.

**Материалы диссертации опубликованы автором достаточно полно** в четырех печатных работах, три из которых являются статьями в рецензируемых журналах, одна работа является патентом РФ:

1. **[Indexed in WoS and Scopus, Q1, IF: 8.91]** Ovsyannikov N. A., Romadina E. I., Akhmetov N. O., Pogosova M. A., Akkuratov A. V., Gvozdik N. A., Stevenson K. J.

All-Organic Non-Aqueous Redox Flow Batteries with Advanced Composite Polymer-Ceramic Li-Conductive Membrane // *J. Energy Storage* – 2022. – Vol. **46**. – P.103810.

2. **[Indexed in WoS and Scopus, Q1, IF: 6.06]** Romadina E. I., Komarov D. S., Stevenson K. J., Troshin P. A. New phenazine based anolyte material for high voltage organic redox flow batteries // *Chem. Commun.* – 2021. – Vol. **57**. – P. 2986–2989.
3. **[Indexed in WoS and Scopus, Q1, IF: 14.51]** Romadina E. I., Volodin I. A., Stevenson K. J., Troshin P. A. New highly soluble triarylamine-based materials as promising catholytes for redox flow batteries // *J. Mater. Chem. A*. – 2021. – Vol. **9**. – P. 8303–8307
4. Патент № 2752762 Российская Федерация, C07C 211/54 (2006.01), H01M 6/16 (2006.01), H01M 10/0566 (2010.01). Высокорастворимый катодит на основе трифениламина и электрохимический источник тока на его основе : № 2020135045 : заявл. 26.10.2020 : опубл. 02.08.2021 / Ромадина Е.И., Стивенсон К., Трошин П.А.; заявитель Сколковский институт науки и технологий. – 4 с.

Публикации полностью соответствуют теме диссертационного исследования и раскрывают её основные положения.

**Ценность научных работ заключается** в получении новых редокс-активных соединений для органических проточных аккумуляторов, установлении их физико-химических свойств, демонстрации возможности их применения в проточных аккумуляторах. Следует подчеркнуть, что соединения на основе триариламинов были впервые представлены и протестированы в качестве катодитов для проточных аккумуляторов. Значимость работы подтверждает то, что основные материалы, представленные в диссертации, опубликованы в высокорейтинговых зарубежных журналах и представлены на международных конференциях.

*Личный вклад соискателя* в работах с соавторами заключается в следующем:

**Публикация 1.** Большая часть экспериментальной работы (по сборке и тестированию непроточных ячеек), систематизация полученных данных и подготовка публикации были выполнены соискателем. Соискателем были синтезированы редокс-активные соединения **M3** и **A1**; исследованы электрохимические свойства **M3** и **A1**, собраны и протестированы непроточные ячейки (h-cells) с различными мембранами, проведены измерения сопротивления батарей при помощи импедансной спектроскопии.

**Публикация 2.** Основная часть экспериментальной работы, систематизация

полученных данных и подготовка публикации были выполнены соискателем. Соискателем было синтезировано производное феназина **A2**, исследованы электрохимические свойства соединения **A2** методом циклической вольтамперометрии, собраны и протестированы проточные батареи, в которых использовалось соединение **A2** в качестве анолита, проведены измерения сопротивления батарей при помощи импедансной спектроскопии.

**Публикация 3.** Основная часть экспериментальной работы, систематизация полученных данных и подготовка публикации были выполнены соискателем. Соискателем были синтезированы соединения **M1 - M7** и **A1**, исследованы электрохимические свойства соединений **M1 - M7** и **A1** методом циклической и гидродинамической вольтамперометрии, собраны и протестированы проточные и гибридные батареи, в которых использовались соединения **M3, M4, M6, M7** в качестве катодитов и **A1** в качестве анолита.

**Публикация 4.** Основная часть экспериментальной работы, систематизация полученных данных и подготовка публикации были выполнены соискателем. Соискателем были синтезированы соединения **M1 - M7, A1** и **A2** исследованы электрохимические свойства соединений **M1 - M7, A1** и **A2** методом циклической и гидродинамической вольтамперометрии, собраны и протестированы проточные и гибридные батареи, в которых использовались соединения **M3, M4, M6, M7** в качестве катодитов, а **A1** и **A2** в качестве анолитов.

*Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях:*

1. The 10th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems, 4 – 6 августа 2022 года, Нур-Султан, Казахстан.
2. Школа молодых ученых «Электроактивные материалы и химические источники тока», 30 мая – 5 июня 2022 года, Москва, Россия.
3. 2022 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS), 30 мая – 3 июня 2022 года, *онлайн-конференция*.
4. 241st ECS Meeting, 29 мая – 2 июня 2022 года, *онлайн-конференция*.
5. XII Международная конференция молодых ученых «Mendeleev-2021», 6 – 10 сентября 2021 года, Санкт-Петербург, Россия.
6. XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», 20 – 24 сентября 2021 года, Уфа, Россия.
7. International Fall School on Organic Electronics – 2020, 14 – 17 сентября 2020 года, *онлайн конференция*.



*Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, в частности, пунктам:*

**п. 1.** Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.

**п.5.** Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.

**п.9.** Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

Работа отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Диссертация «Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов» **Ромадиной Елены Игоревны** – это законченная научно-квалификационная работа, которая рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности *1.4.4. Физическая химия*.

Заключение принято на заседании программного комитета программы аспирантуры «Науки о материалах» Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» «25» мая 2022 г., протокол № 3.

Присутствовало на заседании 5 членов программного комитета. Результаты голосования: «за» – 5 человек, «против» – 0 человек, «воздержалось» – 0 человек.

Председатель программного комитета  
программы аспирантуры «Науки о материалах»  
Сколковского Института Науки и Технологий  
д.ф.-м.н., проф.  
Бучаченко Алексей Анатольевич

