

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук **Ромединой Елены Игоревны** «Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов» по специальности 1.4.4. Физическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора физико-математических наук, профессора **Окотруба Александра Владимировича**, членов комиссии – доктора химических наук **Булусевой Любовь Геннадьевны** и доктора химических наук, профессора **Миронова Игоря Витальевича** в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Ромединой Елены Игоревны** и состоявшегося обсуждения приняла **следующее заключение:**

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 20.03.2021 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов» в полной мере соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки), к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 3 статьях, опубликованных Ромединой Еленой Игоревной в международных журналах, индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 7 докладов на российских и зарубежных научных конференциях. Получен один патент РФ на изобретение. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет 98 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенной на официальном сайте ИНХ СО РАН.
5. В рамках диссертации впервые исследованы соединения на основе триариламинов в качестве катодитов для органических неводных проточных аккумуляторов. Были синтезированы соединения с растворимостью от 2.2 М до полной смешиваемости с MeCN, обладающие обратимыми и стабильными реакциями окисления (потенциалы восстановления 0.03–0.61 В относительно Ag/AgNO<sub>3</sub>) за счет замещения всех *para*-положений фенильных колец этиленгликолевыми заместителями и атомами брома. Исследованы неводные проточные аккумуляторы на основе четырех соединений в качестве катодитов и

производного виологена (**A1**) в качестве анолита и фоновыми электролитами с солями  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{TBABF}_4$ . Показано, что соединения с двумя азотными центрами не обладают высокими практическими емкостями, что может быть объяснено затруднением в протекании двухэлектронного редокс-процесса. Также 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 католитом для дальнейших исследований благодаря его способности смешиваться с ацетонитрилом в любых пропорциях, высокому потенциалу окисления (0.57 В относительно  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ), способности достигать высоких значений емкости и стабильности при работе в неводных проточных аккумуляторах.

Проведено 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. Композитная мембрана обладает более высокой ионной проводимостью  $(2.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$  и низким сопротивлением 10-15 Ом  $\text{см}^2$  по сравнению со значением 80 Ом  $\text{см}^2$  для мембраны Neosepta АНА, но более высокими скоростями кроссовера органических редокс активных компонентов (в диапазоне от  $3.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$  до  $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$  для соединений **M3** и **A1**). Было проведено сравнение характеристик непроточных ячеек (h-cell) на основе системы **M3/A1** с различными мембранами. В случае использования смешанных электролитов, непроточная ячейка с композитной мембраной обладала схожими зарядно-разрядными характеристиками, но более низким сопротивлением по сравнению с аналогичной ячейкой с мембраной Neosepta АНА (Кулоновская эффективность выше 97 %, разрядная емкость после 50 циклов составляла 70 % от теоретического значения).

Впервые исследовано соединение на основе феназина (**A2**) в качестве анолита для неводных проточных аккумуляторов. **A2** обладает обратимой и стабильной реакцией одноэлектронного восстановления при потенциале -1.72 В относительно  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , быстрой диффузией и отличной растворимостью в ацетонитриле ( $>2.5 \text{ М}$ ). Неводный проточный аккумулятор на основе системы **M3/A2** обладает напряжением 2.3 В, высокими емкостями в течение 50 циклов работы и Кулоновской эффективностью выше 95 %.

Получено и охарактеризовано новое водорастворимое производное феназина **A3**, содержащее солубилизирующие заместители с четвертичными аммонийными группами, в качестве анолита для водных проточных аккумуляторов. **A3** обладает обратимой реакцией восстановления в широком диапазоне рН с потенциалами: -0.85 В (1.0 М  $\text{KOH}$ ), -0.67 В (1.0 М  $\text{NaCl}$ ), -0.26 В и 0.05 В (1.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Было показано, что проточный аккумулятор на основе системы **TEMPO/A3** обладает стабильной работой в течение 100 зарядно-разрядных циклов с падением емкости  $0.25 \text{ мА} \cdot \text{ч л}^{-1}$  за цикл и практической емкостью 72 % от теоретической после 100 циклов работы. Проточный аккумулятор на основе  $\text{VOSO}_4/\text{A3}$  с кислой средой фонового электролита протестирован в течение 325 зарядно-разрядных циклов, падением емкости составило  $1.29 \text{ мА} \cdot \text{ч л}^{-1}$  за цикл.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Ромадиной Елены Игоревны** «Дизайн новых материалов для органических проточных аккумуляторов».

2. Утвердить официальными оппонентами:

– **Шундрин Леонид Анатольевич**, доктора химических наук, заведующего Лабораторией электрохимически активных соединений и материалов, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

– **Антипова Анатолия Евгеньевича**, доктора химических наук, профессора Научно-образовательной лаборатории “Электроактивные материалы и химические источники тока” ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

3. Утвердить в качестве ведущей организации **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)**, г. Москва

**д.ф.-м.н., профессор Окотруб Александр Владимирович**

**д.х.н. Булушева Любовь Геннадьевна**

**д.х.н., профессор Миронов Игорь Витальевич**

Подпись *Окотруба А.В., Булушевой Л.Г., Миронова И.В.*  
заверяю *Герахов С.А.*  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
“ 29 ” 09 2022 г.

