

В Диссертационный совет Д 212.232.40
по защите докторских и кандидатских диссертаций при
Санкт-Петербургском государственном университете

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертационную работу Анищенко Дмитрия Викторовича
«Аналитическое исследование и моделирование процессов переноса заряда в пленках электроактивных полимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.05 – электрохимия

Диссертационная работа Д.В. Анищенко посвящена аналитическому исследованию процессов переноса заряда в электродах, модифицированных пленками проводящих и редокс полимеров. Данное исследование продолжает большой цикл работ по изучению и описанию электрохимических процессов в полимер-модифицированных электродах, проводимых на кафедре электрохимии СПбГУ.

Актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений. Electrodes, модифицированные тонкими пленками электроактивных полимеров, используются в настоящее время в источниках тока, фотоэлектрохимических преобразователях энергии, сенсорных и электрокаталитических устройствах. При всем богатстве спектра как самих полимеров, так и областей их практического применения, в существующем подходе к математическому описанию процессов переноса заряда в проводящих и редокс-полимерах имеется ряд недостатков, следствием чего является низкая степень согласия между экспериментом и теорией и вытекающие из этого трудности в использовании теоретических представлений для интерпретации экспериментальных данных и прогнозирования свойств новых полимерных соединений при их направленном синтезе. В частности, положения существующей теории переноса заряда в подобных системах, разработанной для редокс-полимеров, используются при описании транспорта заряда в проводящих полимерах с катион-радикальной (поляронной) проводимостью, несмотря на существенные различия в природе данных полимеров, и, соответственно, структуре и природе носителей заряда в них. Развитие существующего описания пленок редокс-полимеров в общий случай электроактивных полимеров и являлось первоочередной задачей диссертационного исследования Д.В. Анищенко.

К числу наиболее важных результатов диссертационной работы Д.В. Анищенко, определяющих ее **научную новизну**, могут быть отнесены следующие:

- впервые получены аналитические выражения, позволяющее выполнять расчет как непосредственно кривых заряда/разряда пленок органических проводящих полимеров, содержащих однородную популяцию катион-радикалов (поляронов), так и изменения полуширины пиков окисления/восстановления с варьированием числа повторяющихся единиц в составе катион-радикалов (поляронов); при этом соискатель переходит от частного случая двухместных поляронов (катион-радикалов, включающих два повторяющихся фрагмента), анализировавшегося в ранее выполненных исследованиях (V.V. Malev, O.V. Levin, A.M. Timonov / *Electrochimica Acta* 108 (2013) 313; V.V. Malev / *Electrochimica Acta* 179 (2015) 288) к полимерным системам, содержащим катион-радикалы с произвольным числом m повторяющихся единиц полимерной цепи;
- произведено описание квазиравновесных вольтамперных кривых проводящих полимеров, содержащих как неоднородную популяцию катион-радикалов (два вида поляронов, отличающихся друг от друга на один повторяющийся фрагмент), так и смешанную популяцию катион-радикалов с дикатионами (биполяронами) одинакового размера;
- предложены значимые дополнения в математическую модель описания неравновесных вольтамперометрических откликов пленок редокс полимеров, учитывающие влияние строения двойного электрического слоя на процессы замедленной инжекции электронов на границе электрод/полимерная пленка, а также на процессы замедленного переноса заряд-компенсирующих противоионов на границе полимерная пленка/раствор электролита;
- предложены базовые уравнения для компьютерного расчета ЦВА-кривых, соответствующих случаю существования межчастичных взаимодействий в пленках редокс-полимеров; получены связи величин токов пика и полуширины пиков с аттракционной постоянной, характеризующей межчастичные взаимодействия.

Диссертационное исследование Д.В. Анищенко отличается **высокой практической значимостью**. Аналитические выражения, разработанные в рамках нового подхода к описанию последовательного движения катион-радикалов по цепям проводящих полимеров, могут быть использованы для объяснения сложной природы вольтамперных откликов данных полимеров в случае образования в системе как однородной, так и неоднородной популяции делокализованных носителей заряда. Это позволяет оценить кинетические параметры процессов переноса заряда в таких объектах методом фитирования

и значительно улучшить корреляцию расчетных и экспериментально полученных вольтамперных кривых. Отдельный интерес представляет предложенный в работе подход к определению природы лимитирующей стадии переноса заряда в пленках редокс-полимеров по влиянию изменения концентрации заряд-компенсирующих противоионов фонового электролита на форму вольтамперного отклика полимер-модифицированного электрода.

Положения, выносимые на защиту в диссертационной работе Д.В. Анищенко, представляются оппоненту вполне обоснованными и вытекающими из содержания работы.

Цели и задачи, поставленные в диссертационном исследовании Д.В. Анищенко, реализованы полностью.

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационной работы Д.В. Анищенко обеспечивается хорошей корреляцией между следствиями разработанного теоретического подхода и экспериментальными результатами исследования электродов, модифицированных пленками как проводящих, так и редокс-полимеров и в целом не вызывает у оппонента сомнений. В частности, впечатляет хорошее согласование между предсказываемым в рамках разработанного подхода увеличением полуширины пиков вольтамперограмм проводящих полимеров примерно в 2,5 раза при переходе от однофрагментных («малых») поляронов к шестифрагментным («большим») поляронам и экспериментально наблюдаемым увеличением полуширины таких пиков при уменьшении их степени допирования (т.е. с увеличением числа повторяющихся фрагментов в составе катион-радикала), а также хорошая корреляция между расчётными данными и часто наблюдаемым расщеплением вольтамперных кривых полимер-модифицированных электродов на несколько пиков, образованием плеча перед основным пиком или затянутого плато, последующего основному пику.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания.

1. В самом начале работы, на стр. 5, автор дает четкое определение проводящих полимеров как органических полимеров с сопряженной системой π -связей и редокс полимеров как соединений, содержащих дискретные редокс центры, как правило атомы переходного металла, встроенные в структуру полимера. Как в связи с этим можно объяснить тот факт, что полимерные комплексы переходных металлов с основаниями Шиффа, используемые в ряде разделов работы для проверки соответствия между следствиями разработанных теоретических моделей и экспериментально регистрируемыми вольтамперными кривыми, автор классифицирует как проводящие полимеры во Введении и Главе 2, как редокс-полимеры в Главе 4, а на стр. 28 Главы 1

(Обзор литературы) автор использует применительно к данным полимерам термин «композитные проводящие пленки»?

2. Возникает ощущение, что автор работы иногда излишне погружается в детали тех или иных преобразований, не всегда уделяя достаточное внимание физической трактовке получаемых результатов. В частности, не обсуждается физическая причина расширения пиков окисления/восстановления с ростом числа фрагментов, содержащихся в катион-радикалах, а лишь констатируется сам эффект. Также, по мнению оппонента, использование большего количества экспериментальных кривых для сопоставления с выводами теории еще больше украсило бы работу.

3. Первые шесть страниц литературного обзора (стр. 8 – 13) посвящены рассмотрению методов синтеза и электрохимических свойств электропроводящих полимеров на примере полианилина и редокс-полимеров на примере берлинской лазури. И если вольтамперные кривые полианилина используются в последующих разделах работы для сопоставления теоретических следствий с экспериментом, то аналогичные данные по берлинской лазури в основной части работы не задействованы. Возможно, было бы целесообразнее вместо берлинской лазури в качестве примера редокс-полимера рассмотреть полиинорборнен, функционализированный поли(4-метакрилоилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксидом) (PNB-g-PTMA), вольтамперная кривая которого приведена на рис. 3.6 и используется для экспериментальной проверки выводов раздела 3.2, или поливинилферроцен, кривые которого, приведенные на рис. 3.10, используются при обсуждении результатов в разделе 3.4.

4. На рис. 1.1, рис. 2.5 и рис. 2.10 представлены вольтамперограммы электродов, модифицированных пленками полианилина, зарегистрированные в кислых растворах. Данные кривые, используемые для сопоставления со следствиями теории, отличаются друг от друга. Из текста диссертации неясно, с чем связаны данные различия в вольтамперных кривых, а также чем объясняется выбор именно этих экспериментальных данных для использования в работе.

5. Рис. 2.9 Главы 2 дублирует рис.1.10 Главы 1.

6. На ряде рисунков раздела 3.3 (рис. 3.7, 3.8, 3.9) по оси Y отложена величина приведенного тока I/v , при этом размерность этой величины указана как мКл/см². Поясните, как эта величина может иметь указанную размерность.

7. На стр. 26 Главы 1 (Обзор литературы) утверждается, что “Фраер и сотрудники в работе [42] указали, что наличие двух пиков на ЦВА кривой одноэлектронных полимерных пленок ... возможно из-за присутствия двух типов переносчиков заряда в пленке – поляронов и биполяронов”. Однако, в

цитируемой работе упоминание о поляронах и биполяронах как носителях заряда в полимерах с основаниями Шиффа саленового типа отсутствует. Возможно, автор имел в виду работу этого же коллектива авторов «New insights into the structure and properties of electroactive polymer films derived from [Ni(salen)]» (1997), в которой и высказывается предположение о возможности описания процессов переноса заряда в подобных полимерах в терминах поляронной теории проводимости.

8. На стр. 28 Главы 1 (Обзор литературы), по-видимому, ошибочно указан источник графика, приведенного на рис. 1.12: указанная статья [33] посвящена исследованиям свойств берлинской лазури, а не расчётам квазиравновесных ЦВА кривых для системы, в которой одновременно присутствуют двухместные поляроны и биполяроны.

9. С чем связано отсутствие в разделе «Основные результаты работы и выводы» вывода по материалам, изложенным в Главе 4?

Диссертационная работа Д.В. Анищенко в целом производит благоприятное впечатление. Однако, следует отметить, что данное благоприятное впечатление в большей степени связано с самим содержанием работы, а не с формой и стилем изложения этого содержания. К сожалению, обращают на себя внимание:

- некоторая небрежность в терминологии (например, использование терминов «проводящий полимер» и «электроактивный полимер» в качестве синонимов, что в ряде случаев, в частности, при формулировании результатов работы, приводит к частичному искажению смысла; использование ошибочных терминов, таких как «полуширина вольтамперных кривых» (стр. 7, 30), «полуширина редокс-пленки» (стр. 30), а также англоязычных терминов, в частности, «каунтер-ион» вместо традиционного для русскоязычной литературы термина «противоион»);
- использование разговорных конструкций в письменной речи (например, «смотри реакции», «сравни рис. 1.10 и 1.12» – стр. 27);
- присутствие в тексте диссертации опечаток, грамматических, синтаксических и орфографических ошибок, количество, которых, однако, не является критичным.

Отдельно хотелось бы пожелать автору диссертации в дальнейшей работе обращать более пристальное внимание на оформление графического материала. Подписи к экспериментальным кривым должны быть максимально информативными, содержать исчерпывающую информацию об условиях получения и тестирования полимерных пленок, особенно если в тексте работы данный материал отсутствует. Если тот или иной рисунок скопирован из

литературного источника, то ссылка на этот источник также должна быть включена в подпись.

Следует отметить, что высказанные замечания и вопросы не затрагивают существа работы, не снижают ее значимости и не влияют на ее итоговую оценку.

Содержание диссертационного исследования Д.В. Анищенко соответствует специальности 02.00.05 – Электрохимия. Текст автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Основное содержание диссертационного исследования опубликовано в 2 статьях, изданных в рецензируемом журнале из списка, рекомендованного ВАК РФ, и докладывалось на 3 научных конференциях, тезисы которых также были изданы.

Таким образом, диссертационная работа Д.В. Анищенко «Аналитическое исследование и моделирование процессов переноса заряда в пленках электроактивных полимеров» представляет собой самостоятельное и законченное квалификационное исследование, удовлетворяющее критериям актуальности, достоверности, новизны, значимости результатов для фундаментальной науки и практики. Считаю, что работа **соответствует требованиям**, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 № 335), а её автор, Дмитрий Викторович Анищенко, **заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.**

04 июня 2018 года

Официальный оппонент –

кандидат химических наук,
заместитель директора по науке ООО «Окси-Ген»
специальность 02.00.01 – неорганическая химия
191119, Санкт-Петербург, Звенигородская ул.
дом 9-11, литер. К, пом.14Н, ком.240
тел. (812) 985-34-45; e-mail: unirus78@mail.ru

Чепурная Ирина Анатольевна

Подпись И.А. Чепурной удостоверяю
Генеральный директор ООО «Окси-Ген»



Колчанов С.А.