

ОТЗЫВ

**официального оппонента доктора физико-математических наук
Воротынцева Михаила Алексеевича на диссертационную работу
Анищенко Дмитрия Викторовича**

«Аналитическое исследование и моделирование процессов переноса заряда в пленках проводящих и редокс-полимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия

Диссертационная работа Д.В. Анищенко, несомненно, представляет важный вклад в исследования электрохимических процессов в полимер-модифицированных электродах, проводимые на кафедре электрохимии СПбГУ. Актуальность исследований в этой области определяется перспективами практических применений полимер-модифицированных электродов как активных элементов источников тока, сенсоров и биосенсоров, катализаторов и электрокатализаторов, газоразделительных мембран, органических светодиодов, преобразователей солнечной энергии и др. устройств. По этой причине полимерные покрытия активно изучаются экспериментально с использованием всего набора современных физических, химических, физико-химических и электрохимических методов.

В то же время развитие теоретических представлений заметно отстает, тогда как наличие адекватной теории явлений в электроактивных полимерных пленках представляется очень важным для интерпретации экспериментальных данных. В литературе основные теоретические результаты получены в рамках подходов, основанных на концепциях равновесной или неравновесной термодинамики. Другим направлением является описание процессов заряжения полимерных пленок и транспорта заряда в них на основе модели локальных редокс-активных центров, по которым случайно разбросаны избыточные электроны, которая применима, в лучшем случае, только для редокс-полимеров, но не для сопряженных полимеров, в которых подвижные носители электронного заряда

делокализованы на несколько мономерных звеньев. То, что такое обстоятельство может существенно изменить предсказания теории, было показано в недавних работах В.В. Малева и сотрудников (Electrochim. Acta 108 (2013) 313; 179 (2015) 288), в которых было учтено различие в размерах окисленной (заряженной) и восстановленной (нейтральной) форм полимера для ряда частных случаев. Это сделало желательным дальнейшее развитие теории электроактивных полимерных пленок с учетом этого фактора. Такое развитие теории обсуждаемых процессов в случае их протекания, как в объеме пленок, так и на их межфазных границах стало основной задачей диссертационной работы Д. В. Анищенко.

Ее наиболее важным результатом стал анализ закономерностей вольтамперограмм полимер-модифицированных электродов при линейной развертке их потенциала во времени, т.е. результатов измерений, которые представляют широко используемый в настоящее время экспериментальный метод изучения таких систем. Была принята модель, в которой подвижные заряженные носители на полимерной матрице являются катион-радикалами определенной длины, включающими некое заданное число мономерных звеньев цепи. Диссертанту удалось получить аналитические решения для вольтамперограмм при квазиравновесных условиях внутри пленки в ходе ее заряжения (окисления) или разряда (восстановления) для произвольного размера катион-радикалов, т.е. от числа мономерных звеньев внутри заряженной частицы. В частности, это дало аналитические выражения для полуширин анодных и катодных волн в зависимости от указанного числа мономерных звеньев, которые предсказывают постепенное увеличение этих полуширин с ростом размера катион-радикалов, причем полуширина увеличивается примерно в 2.5 раза при переходе от однозвенных к шестизвенным носителям заряда. Кроме того, с увеличением размера катион-радикалов становится сильнее асимметрия вольтамперограммы - с более медленно спадающей ветвью при потенциалах после прохождения максимума кривой.

Была также проанализирована аналогичная модель, допускающая наличие катион-радикалов двух различных длин, различающихся на одно мономерное звено - при термодинамическом равновесии для их взаимных превращений. Было показано существование параметров системы, при которых происходит расщепление волны, т.е. появление двух максимумов тока. Рассмотрена еще одна система, в которой в качестве подвижных носителей заряда выступают как катион-радикалы, так и дикатионы, причем обе частицы имеют одну и ту же длину. Показано, что и в этом случае может происходить расщепление волны на два пика.

В третьей части диссертации исследуются эффекты замедленности переноса электронного заряда через границу электрод/раствор и/или ионов через границу раствор/пленка. Из-за этих неравновесных явлений анодная и катодная ветви вольтамперограммы становятся различающимися и зависящими от скорости развертки потенциала. Автор рассмотрел для обеих границ как стандартный подход, основанный на формулах типа Батлера-Фольмера, так и более сложную модель Фрумкина, при использовании которой скорость переноса заряда оказывается зависящей от структуры межфазной области.

На основании рассмотрения диссертации можно сделать вывод, что в ней достигнут **существенный прогресс в области теоретического описания явлений внутри электроактивных полимерных пленок на поверхности электрода** и установлен ряд **новых результатов высокой научной значимости.**

Так как в диссертации впервые рассмотрены теоретически весьма сложные электрохимические явления, то неизбежно возникновение при ее анализе вопросов и замечаний:

1. Анализ в диссертации проведен в предположении о трехфазности рассматриваемой системы, т.е. достаточно большой толщины пленки (раздел 3.1). В связи с этим обращаю внимание диссертанта на статью: «Potential Distribution across the Electroactive-Polymer Film between the Metal and Solution

as a Function of the Film Charging Level», *Electrochimica Acta*, 1996, vol. 41, 2313-2320, в которой (для более простой модели полимера) был проанализирован переход от "тонкой пленки" к "промежуточной фазе".

2. При анализе автор использует выражения для химических потенциалов восстановленной и окисленной форм, отвечающих приближению идеального газа, например, формула (2.3'). Это приближение не вызывает сомнений для низких концентраций окисленной формы. Однако, если степень заполнения полимера окисленной формой становится сопоставимой с 1, то в системе должны наблюдаться существенные отклонения от идеальности. Этот фактор, к сожалению, приводит к радикальному усложнению расчета термодинамических характеристик такой системы.

3. Рис. 1 автореферата (рис. 2.3 диссертации) показывает зависимость приведенного тока от потенциала электрода при различных значениях параметра m . Вызывает вопрос практическое совпадение потенциалов пиков всех этих кривых, т.е. независимость этого потенциала от m . Это, действительно, выполняется для потенциала пика (при условии постоянства остальных параметров в формуле (3) автореферата), или каждая кривая была сдвинута на величину, зависящую от m (в этом случае потенциалы пиков кривых для зависимости от несдвинутого потенциала будут меняться в зависимости от m)?

4. Общим недостатком диссертации является практическое отсутствие в ней качественной интерпретации полученных результатов. В частности, на рис. 2 автореферата расстояние между пиками растет с увеличением параметра m , т.е. это расстояние гораздо меньше для системы с зарядами из одного или двух мономерных звеньев, чем для системы с зарядами из 5 и 6 звеньев. Этот результат противоречит интуитивному ожиданию, что потенциалы пиков для зарядов из 1 и 2 звеньев должны различаться гораздо сильнее, чем при изменении на одно звено и без того длинных частиц. Поэтому было бы важным дать интерпретацию полученного результата.

5. На стр. 43 диссертации увеличение экспериментальной величины полуширины пика объясняется увеличенной длиной катион-радикалов (параметром). Отмечу, что этот эффект может быть объяснен и отталкивательным взаимодействием заряженных частиц, см. статью «Short-Range Electron-Ion Interaction Effects in Charging the Electroactive Polymer Films», *Electrochimica Acta*, 1994, vol.39, 289-306

6. В разделе 3.3 обсуждаются эффекты замедленности ионного обмена между пленкой и раствором. При этом полагается, что распределение компонентов внутри пленки является равновесным, т.е. транспорт внутри пленки не лимитирует процесс релаксации. Сочетание этих гипотез вызывает у меня сомнения. В отличие от хорошо определенной межфазной границы электрод/пленка, граница полимера с раствором является размытой за счет цепей полимера, проникающих в поверхностный слой раствора. Поэтому стандартный химический потенциал иона (т.е. его энергия сольватации) плавно меняется между его значениями в глубине раствора или полимерной фазы, и не возникает активационного барьера для ионов. Кроме того, силы взаимодействия иона со средой внутри переходного слоя не могут быть намного сильнее, чем внутри полимерной фазы, где доля растворителя существенно понижается по сравнению с объемом раствора, тогда как транспортное расстояние через межфазную границу на порядки величины короче, чем для ионного транспорта внутри пленки. Поэтому мне кажется, что предположение о равновесии внутри пленки автоматически подразумевает равновесие по ионному обмену между пленкой и раствором. Преимуществом этого вывода является существенное упрощение теории и уменьшение числа ее неизвестных параметров.

Наличие этих замечаний не затрагивает существа работы и не снижает ее значимости. В подтверждение этого тезиса укажу, что процедуры выводов, разработанные в диссертации Д.В. Анищенко, могут быть обобщены на случаи более сложных систем, в частности, систем с более чем двумя

сортами катион-радикальных носителей тока, равно как и для других соотношений между размерами последних.

Оценивая в целом постановку задач и результаты, полученные в представленной диссертации Д.В. Анищенко, можно сделать вывод, что они образуют самостоятельную и завершенную научно-квалификационную работу. Автореферат диссертации и статьи, опубликованные на основе ее материалов, в достаточно полной мере отражают ее содержание. Оппонируемая диссертация соответствует критериям, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 № 335), а ее автор, Дмитрий Викторович Анищенко, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Доктор физ. мат. наук
4 июня 2018 года

М. А. Воротынцев



Д.В. Анищенко
М.А. Воротынцев
зак. Анищенко
И.И. Колежников