

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



_____ А.А.Федянин

«1» июня 2018 г.

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу Анищенко Дмитрия Викторовича на тему «Аналитическое исследование и моделирование процессов переноса заряда в пленках электроактивных пролимеров», предоставленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.05 - электрохимия

Диссертация Д.В. Анищенко посвящена получению, анализу и апробации аналитических соотношений, описывающих разные типы экспериментально наблюдаемых вольтамперометрических откликов проводящих полимеров и редокс-полимеров. Значимость этих оригинальных соотношений состоит в том, что вольтамперометрия является основным инструментом исследования большой группы указанных перезаряжаемых материалов. Данные этого метода используются для оценки ключевых параметров транспорта заряда и прогнозирования режимов перезарядки пленок на электродах. Следует отметить, что в исследованиях полимерных пленок на электродах фундаментальные аспекты кинетики процессов зарядки и прикладные задачи (электрохромизм, аккумуляция заряда, сенсорика) связаны очень тесно, и новые фундаментальные результаты – в особенности аналитические, а не полученные численно – очень быстро становятся инструментами для прикладных разработок.

Фундаментальные результаты, представленные в диссертации Д.В. Анищенко, очень наглядно иллюстрируют это обстоятельство. Например, обнаруженное влияние «длины» полярона (числа звеньев) на ширину и асимметрию пика на равновесной вольтамперограмме (вывод 1) позволяет проводить своего рода «экспресс-диагностику» реальных полимеров, необходимую в дальнейшем для количественного описания и прогнозирования их функциональных свойств. В еще большей степени это относится к

результату по появлению плато и раздвоению пиков на равновесных вольтамперограммах (вывод 2). Указанные вольтамперометрические признаки нередко, и даже без особых на то экспериментальных оснований, относят к замедленному транспорту заряда в объеме пленки, и этот стереотип приводит к значительным противоречиям в интерпретации данных. Очень яркими и наглядными являются также результаты, относящиеся к неравновесному поведению полимерных пленок, обусловленному замедленным переносом электронов (вывод 3) и противоионов (вывод 4) на межфазной границе. Решение этой задачи с учетом существования областей равновесного неравномерного распределения заряда («двойных слоев») на границах позволило предложить отличный диагностический критерий для определения природы медленной стадии (вывод 5).

Особо следует выделить результаты для случая одновременного присутствия в пленке двух типов поляронов, состоящих из m и $(m-1)$ полимерных фрагментов – аналитическое решение для этого случая ранее представлялось маловероятным.

Диссертация обладает внутренним единством, поскольку в главе 1 в компактной форме рассмотрена история вопроса (как экспериментальная, так и в части развития модельных описаний), в главах 2 и 3 последовательно представлены оригинальные результаты для равновесного и неравновесного поведения пленок соответственно, а затем в главе 4 приведена подробная иллюстрация использования полученных соотношений для анализа поведения реальных объектов. Личный вклад автора не вызывает сомнений, как и новизна пяти выносимых на защиту положений, два из которых относятся к равновесным свойствам полимерных пленок, и три к неравновесным. Предложенные в диссертации решения задачи об описании вольтамперограмм полимерных пленок продолжают богатую традицию исследований проводящих полимеров и редокс-полимеров в СПбГУ и РГПУ им. А.И. Герцена. Эта традиция характеризуется тесным взаимодействием экспериментальных исследований и аналитической теории. Такой подход к решению задач о полимерных пленках на электродах безусловно обладает большими преимуществами перед более распространенным подходом, основанном на прямолинейном и не всегда однозначном численном моделировании.

Численные исследования для сложных объектов конечно же бывают неизбежны, но их организация с опорой на аналитическую теорию и твердо сформулированные приближения позволяет сделать фиттинг экспериментальных данных надежным и информативным. Именно такой подход продемонстрирован в главе 4 на примере Co(III/II) -содержащего редокс-полимера.

Результаты работы Д.В. Анищенко опубликованы в двух обширных статьях в журнале *Electrochimica Acta* – наиболее авторитетном электрохимическом журнале, издаваемом под эгидой Международного электрохимического общества. Они цитируются в недавнем обзоре Дж. Инзельта «Recent advances in the field of conducting polymers» (*Journal of Solid State Electrochemistry* 21 (2017) 1965), что следует рассматривать как однозначный признак признания международным электрохимическим полимерным сообществом.

Среди конференций, на которых представлялись результаты диссертации – Фрумкинский симпозиум и Балтийская конференция по электрохимии, высокоспециализированные авторитетные научные совещания. Во всех публикациях автор диссертации, Д.В. Анищенко, является первым автором.

По диссертации имеются следующие замечания.

- (1) Восприятие результатов о «двойнослойных» эффектах было бы более наглядным при включении в работу промежуточных сведений о потенциалах нулевого заряда и зависимостях параметра ψ_1 от потенциала электрода. Отчасти это предложение восходит к привычным описаниям ψ_1 -эффектов в кинетике переноса электрона на границе металл/раствор. В случае рассмотрения более сложных межфазных границ с несколькими «двойными слоями» оно тем более имеет смысл, поскольку подавляющему большинству «полимерных электрохимиков» даже в голову не приходит существование в их объектах такого рода областей.
- (2) Не вполне понятны причины образования «плотного слоя» на границе подложка/пленка, было бы крайне желательно привести независимые сведения о возможном распределении потенциала в таком слое и пояснить в диссертации его материальную природу.
- (3) Было бы полезно (для потенциальных пользователей, реализующих метод вольтамперометрии) отдельно сформулировать отличия в зависимостях от скорости развертки для рассмотренной неравновесной ситуации и для случая замедленного транспорта заряда в объеме пленки, поскольку последний феномен часто рассматривают как ключевой без каких-либо обоснований.
- (4) Было бы полезно обсуждение применимости развитых модельных описаний для других (не полимерных, а, например, неорганических) перезаряжаемых материалов.

Замечания, сформулированные выше, находятся в плоскости профессиональной дискуссии и ни в коем случае не снижают ценности представленных результатов, а лишь подчеркивают их оригинальность и новизну.

Таким образом, диссертация Д.В. Анищенко является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей значение для развития широкой отрасли знаний (электрохимии перезаряжаемых материалов), что соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия.

Отзыв подготовила

д.х.н., профессор кафедры электрохимии  Цирлина Галина Александровна

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры электрохимии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания №_9__ от «24» мая 2018 г.

Заведующий кафедрой электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, чл.-корр. РАН, д.х.н., проф.



Е.В. Антипов

Почтовый адрес: *Ленинские горы 1-стр.3, Москва, 119991, ГСП-1.*

Телефон: +7(495)939-55-01


Электронная почта: liana@elch.chem.msu.ru

Секретарь заседания, с.н.с., к.х.н.

 Л.Н. Свиридова

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,

к.х.н

 М.Э.Зверева