

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Института
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
чл.-корр. РАН

Максимов А.Л.

ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу Крылова Анатолия Анатольевича «Влияние процессов окисления-восстановления на структуру и геометрию пленок полианилина, политолуидина и полинафтиламина», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Современный уровень развития технологий требует создания материалов нового поколения с улучшенными функциональными характеристиками. Создание технологичных материалов на основе проводящих полимеров с системой сопряженных связей является одной из приоритетных задач современного материаловедения. Во многих лабораториях мира ведутся исследования по созданию на основе проводящих полимеров функциональных материалов с комплексом ценных физико-химических свойств, обусловленных спецификой электронной структуры полимеров. Безусловным лидером по числу исследований среди полимеров этого класса остается полианилин (ПАНИ), благодаря простоте синтеза, легкости проведения процессов допирования-дедопирования, уникальности и стабильности свойств, благодаря которым полианилин имеет высокий потенциал практического использования. Полианилин используют при создании химических, био- и электрохимических сенсоров, сорбентов, систем хранения информации, электродных материалов для суперконденсаторов и перезаряжаемых батарей и др. Обнаружение у пленок полианилина способности в газовой среде изменять свои геометрические размеры под действием электрического тока открывает возможности для их использования в электромеханических устройствах – актуаторах. При этом важной задачей является исследование электромеханических свойств полианилина, его производных и аналогов в растворах. С учетом вышеизложенного диссертационная работа Крылова А.А. представляется актуальной как в теоретическом, так и в прикладном аспектах.

Целью диссертационной работы Крылова А.А. является исследование влияния процессов окисления-восстановления на морфологию и геометрические размеры пленок ПАНИ, политолуидина (ПОТ) и полинафтиламина (ПНА), а также установление механизма окислительно-восстановительного электромеханического эффекта.

Научная новизна работы определяется тем, что впервые сформулированы основы механизма окислительно-восстановительного электромеханического эффекта в ПАНИ, ПОТ и ПНА.

Впервые показано, что наблюдаемый электромеханический эффект обусловлен изменениями валентных углов в макромолекулах исследованных полимеров в процессах их окисления-восстановления. При этом показано, что величина эффекта зависит от химической природы кислоты-допанта, используемой при получении полимерных плёнок.

Установлено, что взаимодействие анионов кислоты-допанта с макромолекулами ПАНИ и его структурных аналогов определяется прочностью образованных водородных связей.

В работе четко обоснована методика квантовохимических расчётов моделей олигомеров ПАНИ и его структурных аналогов методом DFT, обеспечивающая корректное воспроизведение валентных углов, длин связей и двугранных углов между плоскостями ароматических колец.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы Крылова А.А. заключается в том, что полученные в работе научные результаты значительно расширяют имеющуюся базу данных по свойствам пленок проводящих полимеров и возможностям их практического применения. Найденные закономерности использованы для разработки реальных действующих моделей электрохимических актуаторов и химических сенсоров для определения окислительно-восстановительного потенциала многокомпонентных растворов, а также газового сенсора на озон.

Диссертация построена традиционным способом и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, главу, содержащую полученные результаты и их обсуждение, выводы и список цитируемой литературы, насчитывающий 131 наименование. Диссертация изложена на 103 страницах, содержит 70 рисунков и 4 таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлено описание их апробации.

Обзор литературы, составляющий содержание первой главы диссертации, представляет собой критический анализ существующих в настоящее время в научной литературе сведений, касающихся методов синтеза исследованных полимеров, их физико-химических свойств, способов получения и исследования характеристик химических актуаторов на основе ПАНИ.

В экспериментальной части (глава 2) дано описание методик синтеза исследуемых полимеров, используемых физико-химических методов исследования и экспериментальных установок для наблюдения изменения геометрических размеров полимерных пленок в процессах окисления-восстановления в жидкой и газовой фазах. Особое внимание уделено обоснованию выбора для квантово-химических расчетов метода DFT_B97'D3)BJ_6'31G **++, а также выбору функционала для моделирования структур олигомеров.

Полученные результаты и их обсуждение составляют содержание третьей главы диссертации. В условиях электроокисления соответствующих мономеров методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) получены тонкие пленки ПАНИ, ПОТ и ПНА на платиновой фольге, взятой в качестве подложки. Полученные результаты исследования химической структуры ПАНИ методами электронной и колебательной спектроскопии и термостабильности методом термогравиметрии оказались полностью соответствующими имеющимся в научной литературе данным. При исследовании морфологии полученных пленок установлено, что в процессах обратимого окисления-восстановления не происходит каких-либо принципиальных изменений структуры поверхности пленок.

Методом ЦВА автор изучил возможность использования пленок ПАНИ, ПОТ и ПНА на платиновых подложках в качестве электрохимических актуаторов. Установлено, что для всех пленок характерна линейная зависимость отклонения незакрепленного конца актуатора по сравнению с его положением при потенциале -200 мВ от величины приложенного потенциала. При этом время отклика на приложенный потенциал составляет $0,5$ с. Полученные результаты дают основание прогнозировать создание на основе пленок проводящих полимеров эффективных электромеханических устройств.

Проведенное автором компьютерное моделирование протонированных олигомеров показало, что при переходе из восстановленной формы в окисленную наблюдается увеличение угла между связями C-N на $9-11^\circ$, укорочение связей C-N и деформация циклов с увеличением их длины вдоль связей C-N. Показано, что при переходе в окисленную форму увеличивается длина цепи олигомеров, что обусловлено увеличением валентного угла C-N-C.

Исследование влияния pH растворов на электромеханические параметры актуаторов показало, что с ростом pH отклик актуатора на потенциал снижается и при $\text{pH} = 3,5$ актуатор теряет чувствительность.

Особого внимания заслуживают результаты исследования влияния природы допирующей кислоты на электромеханические свойства полимерных пленок. Автору удалось показать, что эффект изменения размеров пленок выражен сильнее в случае использования карбоновых кислот по сравнению с неорганическими кислотами. Используя квантово-химические расчеты, автор вполне убедительно объясняет усиление эффекта образованием водородных связей между анионами допантов и молекулами полимеров.

Безусловной удачей Крылова А.А. является изготовление на основе исследованных пленок ПАНИ, ПОТ и ПНА действующих моделей электрохимических актуаторов и химических сенсоров на окислители и восстановители.

В целом диссертационная работа А.А. Крылова «Влияние процессов окисления-восстановления на структуру и геометрию пленок полианилина, политолуидина, полинафтиламина» представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и вносящее существенный вклад в физическую химию и науку о материалах. В диссертации решена важная задача, а именно, разработаны научные подходы к созданию электрохимических актуаторов на основе тонких пленок проводящих полимеров и продемонстрированы действующие модели

таких устройств. Диссертационная работа А.А. Крылова является актуальным и перспективным исследованием, которое имеет научную и практическую ценность.

Однако работа не лишена недостатков:

1. Описывая результаты исследования морфологии полимерных пленок методом СЭМ, автор отмечает, что структура поверхности ПНА существенным образом отличается от структуры поверхности пленок ПАНИ и ПОТ. Наблюдаемые различия объясняются существенными отличиями химической структуры ПНА от структуры ПАНИ и ПОТ (стр. 46 диссертации). При этом каких-либо данных о структуре ПНА в диссертации не приводится.
2. На стр. 50 утверждается, что «для ПАНИ и ПОТ двугранные углы» между углеродными циклами «практически одинаковы. Для ПНА угол в окисленном состоянии заметно меньше». Однако данные, приведенные в таблице 3.1, не подтверждают это.
3. Обсуждаемые на рис. 3.6 микрофотографии поверхности пленок ПОТ при различных потенциалах следовало бы представить в одинаковом масштабе.
4. В тексте имеются неудачные выражения. Например, некорректно называть нефтяный фрагмент цепи ПНА «крупным боковым заместителем» (стр. 52).

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки проведенных исследований и не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов. Материалы, представленные в диссертации, свидетельствуют о высокой профессиональной квалификации соискателя. Полученные в диссертационной работе результаты достоверны и базируются на применении современных методов исследования, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений. Сделанные выводы достаточно аргументированы и находятся в соответствии с существующими теоретическими представлениями. Основные результаты, полученные диссертантом, опубликованы в девяти статьях в научных журналах из списка ВАК, доложены на 19 Международных и Российских конференциях, получен патент РФ. Результаты и выводы, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях, ведущих работы по созданию перспективных материалов для новых технологий (ИФХЭ РАН, ИХФ РАН, ИНХС РАН, ИПХФ РАН, ИВС РАН, ИСПМ РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Тверской государственный университет и др.).

По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а так же по объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа А.А. Крылова «Влияние процессов окисления-восстановления на структуру и геометрию пленок полианилина, политолуидина и полинафтиламина» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г. Тема и содержание работы полностью соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая

химия в части п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и п. 11. «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении». Ее автор Анатолий Анатольевич Крылов заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации.

Отзыв ведущей организации обсужден на заседании секции «Физика, химическая физика, физическая и коллоидная химия» Ученого совета ИНХС РАН, протокол № от мая 2023 г.

Главный научный сотрудник лаборатории
химии полисопряженных систем ИНХС РАН
доктор химических наук, профессор

Карпачева Галина Петровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29.
т. 8(495) 647-59-27 доб. 2-55

Подпись руки Г.П. Карпачевой удостоверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН
доктор химических наук, доцент

Костина Ю.В.