

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию ГРИБКОВОЙ Оксаны Леонидовны
на тему: «КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ С
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ МАТРИЦАМИ КАК ОСНОВА
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по научной специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Диссертационная работа О.Л. Грибковой относится к современному направлению в исследовании физико-химических свойств новых функциональных материалов на основе электропроводящих полимеров и их комплексов с поликислотами, возникновение которого расширило объекты и понятия электродного материала. Отправной точкой явилось открытие уже более 40 лет назад особого класса электропроводящих органических полимеров с сопряженными связями, фундаментальный и практический интерес к которым не угасает и в настоящее время, получив современное развитие в виде различных типов функциональных композиционных материалов.

Среди многообразия направлений исследований в области электропроводящих полимеров (ЭПП) в диссертации представлено глубокое и систематическое изучение вопросов по влиянию химической структуры макромолекулярных матриц (ММ) с ионогенными группами на физико-химические свойства получаемых при темплатном синтезе комплексов ЭПП. Выявление основных факторов влияния и установление взаимосвязи между химической природой и структурой используемых макромолекулярных матриц со структурой и свойствами получаемых электропроводящих композиций представляет актуальное направление исследований, важное для решения целого ряда теоретических и практических задач по электрохимии ЭПП.

Рецензируемая диссертационная работа имеет традиционную структуру; она состоит из Введения, восьми глав, списка использованных источников (368 наименований) и приложений. Она изложена на 323 страницах, содержит 116 рисунков и 45 таблиц. Основное содержание работы опубликовано в 51 статье в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и зарубежных рецензируемых журналах.

Из представленного списка собственных работ видно, что Автор с практически первых шагов своей научной деятельности уже более 20 лет занимался электрохимией ЭПП в составе группы исследователей Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. За это время получен обширный экспериментальный материал для теоретических обобщений и практического применения.

Научная новизна работы определяется разработкой научной концепции темплатного синтеза проводящих полимеров в присутствии макромолекулярных матриц

полианионов-допантов, установление взаимосвязи их химической структуры с физико-химическими свойствами, структурой и морфологией образующихся полимерных комплексов. Проверка этой концепции и ее широкая апробация проведена на примерах детального и систематического исследования синтеза и свойств комплексов электропроводящих полимеров с темплатирующими агентами исследованы с тремя разными по природе классическими проводящими полимерами, как полианилин, поли-3,4-этилендиокситиофен и полипиррол. Считаю чрезвычайно важным, что демонстрация применимости единого подхода проведена для разных по химической природе полимеров.

Не останавливаясь подробно на обсуждении **основных результатов исследований, полученных диссертантом**, перечислю лишь основные из них. Установлены как общие закономерности, так и особенности химии разных мономеров при электрохимическом и химическом синтезе композиций. В частности, интересной важной частью работы представляются выявленные общие закономерности влияния молекулярной массы и химической структуры (гибкоцепной и жесткоцепной) поликислот на свойства получаемых при синтезе в их присутствии полиэлектролитных композиций. Показано, что для комплексов ПАНИ с уменьшением гибкости цепи поликислоты возрастает поглощение в БИК-области, свидетельствующее об увеличении делокализации зарядов. Наблюдаемые эффекты объяснены затрудненными конформационными изменениями в жесткоцепных макромолекулах, а также со спецификой пространственного распределения сульфогрупп, которая влияет на способность цепей полимеров к взаимной ориентации. В случае изменения молекулярной массы ПАМПСК лучшая эффективность связывания анилина наблюдается для макромолекул с менее развернутой цепью.

Установлены особенности электрополимеризации ЭДОТ и пиррола в водных растворах фталоцианинов цинка и меди с карбоксилатными группами без использования фонового электролита. Фталоцианины цинка и меди являлись, аналогично полиэлектролитам, допирующими анионами и электролитом при электрохимическом синтезе ЭПП.

В лучших традициях Московской электрохимической школы диссертант уделяет большое внимание получению согласованных результатов при использовании оригинальных экспериментальных подходов, фактически не применявшимися ранее. Одно их перечисление занимает много времени. Это широкий комплекс современных электрохимических (*циклическая вольтамперометрия, измерение электропроводности 4-зондовым методом*), спектральных (*УФ-вид-спектроскопия, Фурье-ИК спектроскопия, КР*), структурно-физических (*рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), исследования*

нанорельефа работы выхода (Кельвин-микроскопия), большое число различных комбинированных методов, данные которых учитывались при интерпретации электрохимических свойств. На основе полученных взаимосогласованных данных, достоверность которых не вызывает сомнений, базируются основные научные положения и выводы, выносимые соискателем на защиту. Комплексность исследований одновременно дополняет и **научную новизну получаемых оригинальных результатов.** Их интерпретация вполне обоснована и учитывает существующие научные представления по рассматриваемым вопросам и согласие с имеющимися литературными данными.

Практическая важность работы определяется предложенными подходами к целенаправленному изменению состава и структуры комплексов ЭПП с макромолекулярными матрицами для получения новых функциональных материалов для широкого спектра приложений: электрохромных устройств, оптических, электрохимических и био-электрохимических сенсоров, для компонентов солнечных батарей и органических светоизлучающих диодов.

По диссертации возникли следующие вопросы и комментарии:

1. При обсуждении результатов по влиянию молекулярной структуры поликислот на синтез композиций с ПАНИ отмечается большая роль изменения рН и степени протонирования полианилина. В диссертации концентрируются объяснения на температурном эффекте и конформационных изменениях в жесткоцепных макромолекулах, а также со спецификой пространственного распределения сульфогрупп в поликислотах, которая влияет на способность цепей и ЭПП к взаимной ориентации. В то же время, на мой взгляд, недостаточно внимания уделено *in situ* контролю величины рН в растворах в ходе синтеза, нет деталей обсуждения влияния констант протонирования (мономеров и кислот) на получаемые свойства комплексов.

2) Известно, что спектры поглощения композиций существенно зависят от степени окисления полимера, однако, для ряда приведенных результатов (см. например, Рисунок 11 – Электронные спектры поглощения водных дисперсий комплексов ПЭДОТ (а) и ПАНИ (б) в УФ-вид-БИК-области, полученных в присутствии полисульфокислот химически), не приводятся сведений при каком потенциале и степени окисления сняты спектры, что затрудняет сопоставления.

3) Определение степени допирования полимеров проводилось как по данным циклической вольтамперометрии (стр.178, уравнение б/н), так и по данным РФЭС. В первом методе качестве экспериментально определяемых параметров, которые служили мерой степени допирования выступали значения количества электричества, затраченные на синтез (Q_p) и заряда на окисление/восстановление пленки ЭПП (Q_R). Следует

оговорить, что оценки степени допирования в этом случае могут быть осложнены формированием растворимых полимерных форм и выбором предела развертки потенциала, особенно, когда пик ЦВА осложнен появлением токов других процессов.

4. Данные по РФЭС (Таблице 5.10), где степень допирования ПЭДОТ определена как отношение количества серы во всех сульфогруппах к общему количеству серы, показывают значения близкие и даже превышающие 1, что несовместимо с определением степени допирования (доля заряда, приходящаяся на одно мономерное звено полимера). Обычно степени допирования проводящих полимеров не превышают 0,5, чаще в пределах 0,2-0,3.

5. При обсуждении влияния молекулярной массы ПАМПСК (низкой и высокой) были бы полезны прямые данные о конформации молекул в зависимости от молекулярной массы и pH. Напрашивается характеристика морфологии комплексов полиэлектролитных комплексов **методами с более высоким разрешением (СЭМ ТЭМ), чем зондовый метод АСМ**, который не может различить объекты с размерами, соизмеримыми с диаметром острия зонда.

Перечисленные выше замечания не снижают ценности проведенного в диссертации очень тщательного и глубокого анализа сложных явлений и процессов при темплатном синтезе интерполимерных комплексов. Результаты и выводы не вызывают сомнений в их достоверности. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. – Физическая химия, автореферат диссертации и опубликованные по ней статьи полностью отражают ее содержание.

В целом диссертационная работа представляет собой хорошо спланированное и тщательно выполненное исследование и оставляет очень благоприятное впечатление.

Из вышеизложенного следует заключение, что по актуальности и важности решаемых задач, объему и новизне полученных результатов, диссертационная работа Грибковой О.Л. удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, и согласно пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., ее можно квалифицировать как новый крупный вклад в области материаловедения и физической химии проводящих полимеров, а ее автор, Грибкова Оксана Леонидовна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия, доцент, профессор с возложением обязанностей заведующего кафедрой электрохимии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»



Кондратьев Вениамин Владимирович

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»,

Почтовый адрес:

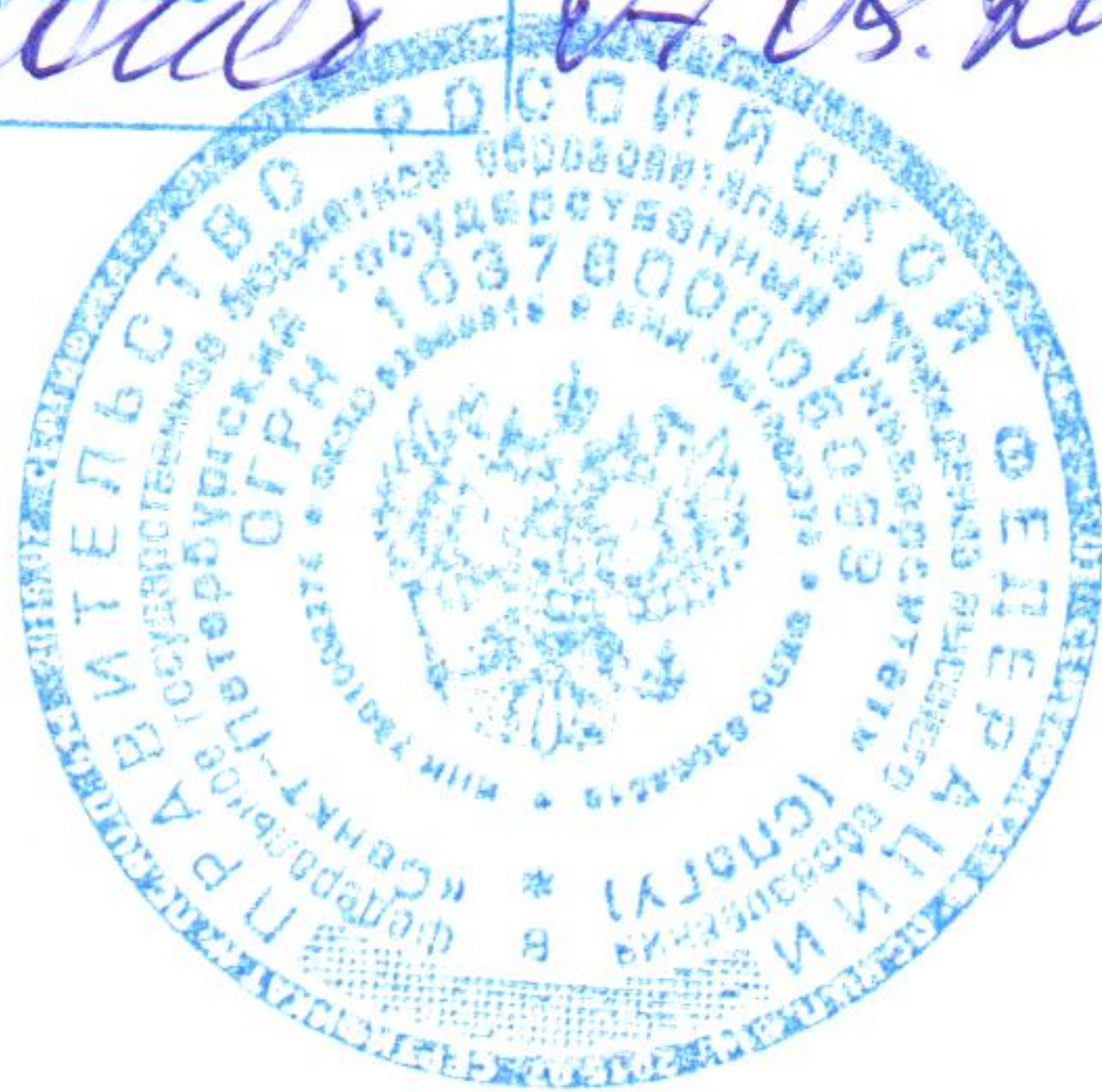
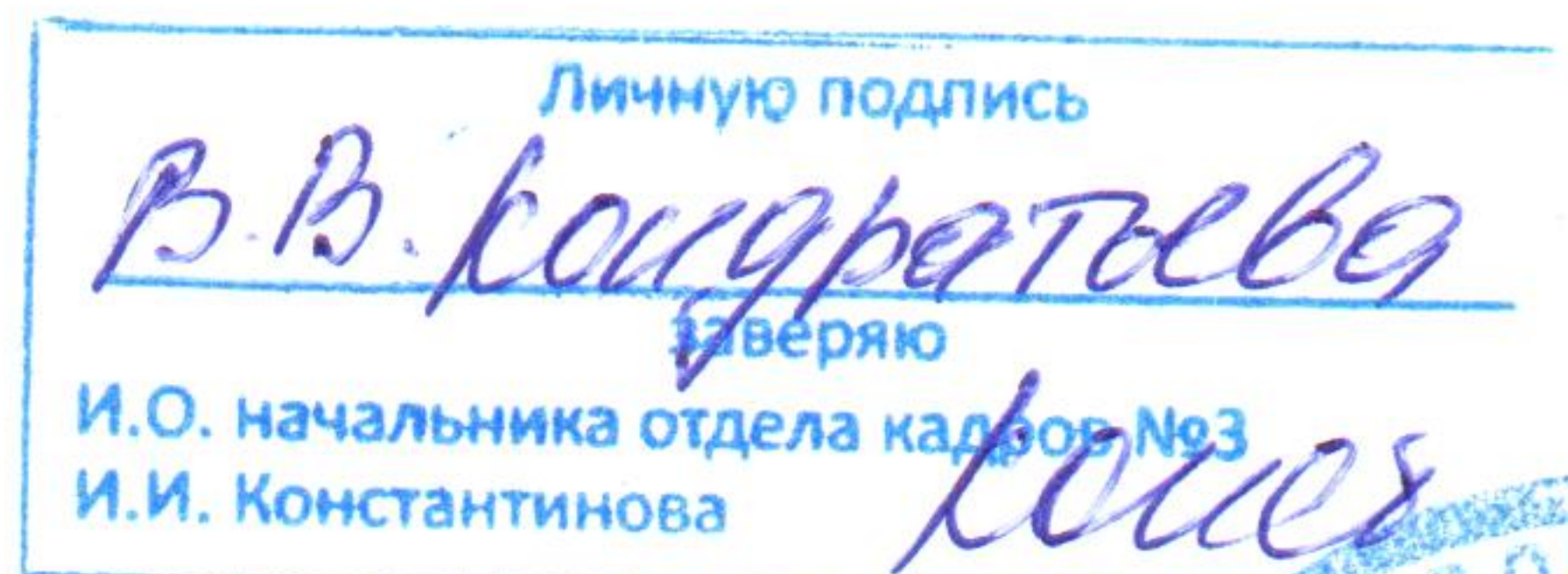
199034, г. Санкт-Петербург,

Университетская наб. 7/9

Телефон: 8 (812) 428-69-00

e-mail: v.kondratev@spbu.ru

7 сентября 2026 г.



Кондратьев 07.09.2026