

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Грибковой Оксаны Леонидовны «Комплексы электропроводящих полимеров с макромолекулярными матрицами как основа многофункциональных материалов с управляемыми свойствами», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4.

Физическая химия

Актуальность темы работы. Диссертационная работа Грибковой О.Л. посвящена одной из наиболее динамично развивающихся областей современной физической химии и материаловедения – химии электропроводящих полимеров (ЭПП). С момента открытия эффекта сверхпроводимости в допированном галогенидами полиацетилене, удостоенного Нобелевской премии в 2000 году, интерес к такому классу материалов неуклонно возрастает. Электропроводящие полимеры, такие как полианилин (ПАНИ), поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ) и полипиррол (ППи), благодаря уникальному сочетанию электрофизических свойств (электропроводность, электрохромизм, фотопроводимость) с механическими характеристиками, присущими полимерам, находят широкое применение в оптоэлектронике, электрохромных устройствах, химических и биологических сенсорах, источниках тока и суперконденсаторах. В то же время практическое использование ЭПП сталкивается с рядом фундаментальных и технологических проблем: низкая растворимость и плохая технологичность создания слоев, нестабильность свойств во времени и в различных средах. Одним из ключевых подходов к преодолению этих ограничений является использование макромолекулярных матриц (ММ), в частности, полиэлектролитов, которые выполняют роль темплата при синтезе и, одновременно, допирующего противоиона. В этой связи актуальность диссертационной работы Грибковой О.Л. не вызывает сомнений, поскольку в работе предлагается методология управления структурой и свойствами электропроводящих полимеров путем целенаправленного использования водорастворимых макромолекулярных матриц с локально-упорядоченными функциональными группами. Комплексный, системный подход, использованный автором, направлен на установление связи между структурой полимерной матрицы и свойствами образующихся комплексов ЭПП-ММ. Это представляет собой значительный вклад в физическую химию проводящих полимеров, учитывая разрозненность и фрагментарность исследований, доминировавших в этой области ранее.

Научная новизна и теоретическая значимость работы. Работа Грибковой О.Л. характеризуется высокой степенью научной новизны. Так, в работе

1. Сформулирована и экспериментально обоснована концепция темплатного эффекта макромолекулярных матриц применительно к синтезу ЭПП. Показано, что этот эффект определяется не только наличием ионогенных групп, но и предварительной ассоциацией мономеров с гидрофобными фрагментами и/или протонированием, а также локальной концентрацией зарядов. Это меняет традиционное представление о роли допанта, который одновременно выступает как структурообразующий агент.

2. Методом *in situ* атомно-силовой микроскопии (АСМ) продемонстрировано, что гибкость цепи поликислоты оказывает определяющее влияние на форму «зародышей» твердой фазы ПАНИ и дальнейшую морфологию слоев. Это позволило визуализировать и объяснить механизм формирования надмолекулярной структуры комплексов на самых ранних стадиях электрополимеризации.

3. Показано доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты в смеси с гибкоцепной на характер синтеза и свойства комплексов для ПАНИ и ПЭДОТ. Этот эффект объяснен через призму межмолекулярных взаимодействий (водородных связей и переноса протона) между поликислотами, что проливает свет на закономерности процессов комплексообразования в таких системах.

4. Выявлены особенности электрополимеризации в присутствии фталоцианинатов металлов, которые также проявляют темплатный эффект, аналогичный

полиэлектролитам. Это существенно расширяет круг макромолекулярных матриц, способных модифицировать свойства ЭПП.

5. Установлена связь между составом нанокompозитов на основе ПАНИ и графеноподобными 2D-структурами (графен, MoS₂, WS₂) и их электрофизическими свойствами. Получен нанорельеф работы выхода и проводимости в таких композитах, а также показана возможность управления типом основных носителей заряда, что открывает путь к созданию материалов с амбиполярной проводимостью.

Практическая значимость работы. Диссертация имеет ярко выраженную практическую направленность. Соискателем разработаны составы вододиспергируемых проводящих «чернил» на основе комплексов ПАНИ с поликислотами и их композитов с 2D-наноструктурами, пригодных для нанесения слоев методами струйной печати и пульверизации. Это делает возможным создание функциональных покрытий на гибких подложках с использованием масштабируемых и экологически безопасных технологий.

Созданы функциональные слои для оптоэлектронных устройств: продемонстрирована эффективность разработанных материалов в качестве дырочно-транспортных слоев в органических и перовскитных солнечных элементах и дырочно-инжекционных слоев в органических светодиодах (токовая эффективность на 20% выше, чем у эталонных образцов).

Разработаны фотопроводящие слои на основе комплексов ПЭДОТ и ППи с фталоцианинатами металлов, сочетающие высокую проводимость полимера с фоточувствительностью фталоцианинов.

Предложены оптические сенсоры аммиака, способные детектировать его на уровне и ниже предельно допустимых концентраций. Показано, что чувствительность и время отклика могут быть настроены за счет выбора структуры полиэлектролита.

Продemonстрирована высокая сорбционная способность комплексов ПАНИ по отношению к вирусам и белкам, что открывает перспективы для использования таких комплексов в биомедицине.

Общая характеристика и структура работы. Диссертация представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на высоком методическом уровне. Она состоит из введения, восьми глав, выводов и списка литературы, включающего более 360 наименований.

Введение четко обосновывает актуальность, цель и задачи, научную новизну и практическую значимость работы. *Глава 1* представляет собой глубокий и хорошо структурированный обзор литературы, охватывающий современное состояние исследований в области синтеза, свойств и применения ЭПП с акцентом на роль макромолекулярных матриц, что является основным предметом исследования данной работы. В *главе 2* подробно описаны использованные вещества, методики синтеза и широкий арсенал физико-химических методов исследования (электрохимия, УФ-видимая-БИК и КР спектроскопия электрохимия, АСМ, РФЭС, измерение проводимости и эффекта Холла). *Главы 3 и 4* посвящены описанию результатов систематического исследования влияния структуры, состава и молекулярной массы полиэлектролитов на электрохимический и химический синтез ПАНИ, ПЭДОТ и ППи. Здесь убедительно доказан темплатный эффект и описаны его предполагаемые механизмы. *Пятая глава* является центральной для всей работы. Здесь проведен всесторонний анализ физико-химических свойств полученных комплексов. Особо следует отметить использование спектроскопии электрохимии, которая позволила установить тонкие различия в электронной структуре полимеров в зависимости от жесткости цепи матрицы. *Шестая глава* посвящена получению и исследованию нанокompозитов ПАНИ с 2D-наноструктурами. Здесь впервые методом Кельвин-зондовой и резистивной микроскопии изучен нанорельеф свойств этих материалов. В *седьмой главе* раскрыты особенности электрохимического синтеза ЭПП в присутствии фталоцианинатов металлов, что демонстрирует универсальность предложенной концепции темплатного эффекта. *Глава 8* посвящена демонстрации практической применимости разработанных материалов в

оптоэлектронике, сенсорике и биомедицине. Такая структура работы логично ведет от установленных автором фундаментальных закономерностей к конкретным технологическим решениям.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечена использованием современного сертифицированного оборудования, широкого набора взаимодополняющих методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных и непротиворечивостью их современным теоретическим представлениям и результатам, опубликованным в научной литературе. Основные результаты диссертации широко обсуждены на конференциях разного уровня и опубликованы в 51 статье в ведущих рецензируемых журналах (из них не менее 19 – в журналах первого квартиля), что полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

В то же время, несмотря на высокий уровень работы, при её прочтении возникают некоторые **замечания**:

1. В выводах к главе 4 обобщены результаты детальных исследований влияния жесткоцепных поликислот (тере-ПАСК и изо-ПАСК) при электро- и химическом синтезах ПАНИ и ПЭДОТ. В то же время, темплатный эффект, оказываемый ими на ПАНИ (рост делокализации заряда) и на ПЭДОТ/ППи (снижение делокализации) при синтезе, очень различается. Предложенное и расширенное в Главе 5 объяснение через π - π -взаимодействие (стэкинг) для ПАНИ и стерические затруднения для ПЭДОТ выглядят убедительно, тем не менее, для подтверждения и термодинамического обоснования заключений о структуре комплексов и взаимодействий между ними, определяющих свойства формирующихся полимеров, было бы целесообразно привлечь данные квантово-химического моделирования (молекулярный дизайн), хотя бы для некоторых систем.

2. В выводах к главе 5, да и ко всей работе в целом, не хватает результирующей таблицы или блок-схемы, позволяющей проследить влияние различных типов ПЭ на строение и свойства получаемых ЭПП подобно маршрутной карте.

3. В шестой главе (стр.206) указано: «в результате исследований было установлено, что введение 2D структур графена и MoS_2 в комплексы ПАНИ с жесткоцепными поликислотами уменьшает проводимость композита». Без дополнительной аргументации и конкретизации это заключение кажется поспешным. Уменьшение проводимости может быть связано, например, с агрегированным состоянием графена и MoS_2 в полимере, в таком случае, естественно, будет наблюдаться лишь емкостной рост, но не рост проводимости. Автору следовало бы писать более аккуратно.

4. В 8 главе автор показывает высокую эффективность слоев ПЭДОТ в качестве дырочно-транспортного слоя (ДТС). В то же время значительный разброс в эффективности для различных ДТС (КПД от 0.49 до 1.93% для ОСЭ и от 4.90 до 11.11% для ПСЭ) объяснен слабо. Хотелось бы увидеть детальное обсуждение того, какой параметр (проводимость, морфология, работа выхода) является определяющим и почему для ОСЭ и ПСЭ оптимальные составы слоев различаются.

5. В главе 8 при исследовании сенсорных свойств автор выделил два механизма взаимодействия с аммиаком – восстановление и депротонирование. Интересным представляется вопрос о влиянии структуры полиэлектролита на сдвиг равновесия реакции.

6. В работе содержится некоторое количество пунктуационных ошибок и опечаток, к техническому замечанию можно также отнести неудачное оформление ряда рисунков в главах 3 и 8, которые содержат массу кривых, и в черно-белом варианте не позволяют проследить никакие закономерности.

Следует заметить, что высказанные замечания носят дискуссионный или технический характер и не снижают общей высокой оценки работы.

Заключение. Диссертационная работа Грибковой Оксаны Леонидовны «Комплексы электропроводящих полимеров с макромолекулярными матрицами как основа

многофункциональных материалов с управляемыми свойствами» является фундаментальным научным исследованием, в котором на высоком теоретическом и экспериментальном уровне решена крупная научная проблема, имеющая важное значение для физической химии проводящих полимеров. Автором создана стройная концепция темплатного эффекта макромолекулярных матриц, использование которой позволяет целенаправленно управлять структурой и свойствами электропроводящих полимеров.

Считаю, что диссертационная работа Грибковой Оксаны Леонидовны по актуальности, научной новизне, объему и практической значимости, научной ценности представленных результатов и сделанных заключений полностью соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней (пп. 9-14), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, и паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее автор, **Грибкова Оксана Леонидовна**, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Заместитель директора по научной работе

ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)

23.07.2026 г.



Золотухина Екатерина Викторовна

Контактная информация:

142432, г. Черноголовка, Московская обл., проспект Академика Семенова, д. 1

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

<https://icp-ras.ru/>

8(496)5224476

zolek@icp.ac.ru