

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии
наук, академик РАН



А.Ю. Цивадзе

« 27 » * _____ 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Милакина Константина Андреевича
«СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНА, ПОЛУЧЕННОГО В ПРИСУТСТВИИ
УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности
02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Актуальность работы

Диссертация посвящена актуальной теме, поскольку полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее важных представителей класса проводящих полисопряженных полимеров, отличающийся доступностью исходного мономера, простотой синтеза, устойчивостью к условиям внешней среды и способностью вступать как в кислотнo-основные, так и окислительно-восстановительные взаимодействия. Углеродные наноматериалы, в частности, многостенные углеродные нанотрубки и наноразмерные производные графита, характеризуются высокой удельной поверхностью, что лежит в основе их широкого применения в качестве перспективных компонентов для создания функциональных нанокомпозитов. Введение в нанокомпозиты на основе ПАНИ углеродных наночастиц, характеризующихся электропроводностью, наличием на поверхности полярных групп, способных взаимодействовать с ПАНИ, является предпосылкой к повышению электропроводности нанокомпозита, а также к повышению его редокс емкости и стабильности его электрохимической активности в водных растворах с рН, при которых исходный ПАНИ неэлектроактивен. Несмотря на значительное число работ, посвященных углеродсодержащим нанокомпозитам ПАНИ, до сих пор не проводилось систематического

исследования структуры продуктов полимеризации анилина в присутствии углеродных матриц различной природы и свойств полученных нанокompозитов.

Данная работа впервые описывает влияние структуры поверхности углеродных матриц на физико-химические свойства ПАНИ, полученного в их присутствии, и нанокompозитов на его основе. Изучена взаимосвязь между структурой углеродной матрицы и свойствами получаемых на ее основе нанокompозитов, что позволило разработать условия для направленного синтеза материалов с контролируемыми свойствами, необходимых для решения широкого круга практических задач.

Содержание работы

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (223 наименования). Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 20 схем и 6 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности диссертационной работы, указаны ее цель и задачи, показана ее теоретическая и практическая значимость, перечислены использованные в работе подходы и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, а также представлены данные по апробации работы и опубликованным статьям в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

В литературном обзоре (Глава 1) рассмотрены особенности получения ПАНИ и нанокompозитов на его основе в присутствии матриц различной природы, показаны зависимость свойств продуктов реакции от условий синтеза, а также ряд возможных областей применения полученных материалов.

В экспериментальной части (Глава 2) приведены характеристики использованных реагентов, методики получения и изучения свойств нанокompозитов на основе ПАНИ и углеродных матриц, а также описаны физико-химические методы исследования. Таким образом, выводы работы сделаны на основе сочетания различных методов исследования, что позволяет говорить о высокой надежности полученных результатов.

Глава 3 диссертации посвящена обсуждению полученных результатов.

Исследовано влияние поверхности многостенных нанотрубок (МНТ) на полимеризацию анилина и свойства образующегося ПАНИ и нанокompозитных материалов ПАНИ-МНТ.

Методами спектроскопии в ИК-, УФ- и видимой областях показано, что при этом происходит основная модификация поверхности нанотрубок, а полимеризация анилина практически не идет. С использованием методов Раман-спектроскопии показано, что наличие дефектов на поверхности МНТ, обработанных HCl, которые являются акцепторами свободных радикалов, снижают эффективность синтеза ПАНИ, а наличие на поверхности исходных МНТ фрагментов аморфного углерода, не являющиеся акцепторами свободных радикалов, соответственно, ускоряет полимеризацию анилина.

Исследована электропроводность полученных нанокомпозитов ПАНИ-МНТ и показано, что при оптимальном соотношении ПАНИ:МНТ = 1:5 в исходной реакционной смеси электропроводность нанокомпозита заметно превосходит электропроводность его компонентов.

Исследованы электрохимические свойства полученных нанокомпозитов ПАНИ-МНТ и показано, что они также определяются структурой поверхности нанотрубок, присутствующих в композите. Обнаружена аномально высокая электрохимическая активность композита ПАНИ-МНТ в водных растворах с высокими рН, что обосновано связано автором с наличием карбоксильных групп на фрагментах аморфного углерода, присутствующих в МНТ, не подвергавшихся очистке. Это явление может быть полезным при использовании таких композитов для электрохимического определения биологически активных соединений в растворах с значениями рН, близких к физиологическим.

Вторым видом углеродных матриц, использованных в работе, являются производные графита, различающихся степенью «развитости» поверхности (или числом графеновых слоев). Исследовано влияние структуры поверхности таких производных графита на структуру и электрохимические свойства ПАНИ и нанокомпозитных материалов на его основе. Различия в структуре исходных производных графита показано методами РСА, РФЭС и Раман-спектроскопии.

Методом ИК-спектроскопии показано, что продукты полимеризации анилина более сильно связываются с поверхностью графита, содержащей большее количество полярных групп, способных к образованию водородных связей с ПАНИ.

Аналогично нанокомпозитам ПАНИ-МНТ, в данном случае также достигнуто расширение рН-диапазона электрохимической активности композита ПАНИ-графит вплоть до рН 6, а также аномально высокое увеличение редокс-емкости до 257 Ф/г. К сожалению внятного объяснения последнего явления не приводится.

Методом циклической вольтамперометрии в присутствии редокс-маркера показано, что в композитах ПАНИ-графит может формироваться непрерывная фаза графита, которая обеспечивает проводимость композита в области потенциалов, где ПАНИ переходит в полностью восстановленную неэлектропроводящую форму - лейкоэмеральдин.

Следующий раздел основной части диссертации посвящен поиску путей создания коммерческих электроаналитических электродов модифицированных ПАНИ. В этой связи рассмотрено влияние условий полимеризации анилина на химическую структуру и электрохимические свойства ПАНИ, осажденного на поверхность коммерческого электрода, представляющего собой планарную трехэлектродную электрохимическую ячейку. Методами ИК- и Раман-спектроскопии показано, что при варьировании концентрация мономера и pH среды на графитовых поверхностях таких планарных электродов образуются продукты, содержащие различное количество олигомеров анилина с различным содержанием хиноидных фрагментов, что может оказывать влияние на их электроаналитическое поведение. Полученные таким образом ПАНИ-модифицированные электроаналитические электроды были охарактеризованы методом циклической вольтамперометрии.

Влияние химической структуры продуктов полимеризации анилина, осажденных на коммерческие электроаналитические электроды, на их электрокаталитическую активность было исследовано на примере аскорбиновой кислоты. Показано, что модификация электрода продуктами окислительной полимеризации анилина в условиях, приводящих к увеличению содержания окисленных олигомеров в составе полученных продуктов, сопровождается снижением предела обнаружения аскорбиновой кислоты и смещением диапазона линейности в область меньших концентраций.

Далее рассмотрено влияние конкурирующих веществ на точность определения содержания аскорбиновой кислоты и представлены результаты по измерениям в реальном растворе (апельсиновый сок).

В разделе «Заключение» дано краткое описание целей и результатов работы.

По диссертации и автореферату необходимо сделать несколько замечаний.

- 1) В выводе 1 утверждается: «...установлено, что структура и свойства таких наноматериалов определяются химической структурой...». Вместе с тем, название

диссертации - «Структура и свойства полианилина...», а не наноматериалов на основе полианилина.

- 2) В первом предложении вывода 4, утверждается: «Показано, что уменьшение концентрации мономера и увеличение рН реакционной среды приводит к изменению химической структуры, электрохимических свойств ... полианилина». Это утверждение нельзя включать в выводы работы, поскольку зависимость свойств полианилина от различных условий его полимеризации была всесторонне исследована еще в прошлом веке.
- 3) Соответственно, раздел диссертации 4.3.1. «Влияние условий полимеризации анилина на поверхности электродов на основе графита на химическую структуру полученных продуктов» содержит тривиальную, информацию, которая должна была быть обсуждена в литературном обзоре.
- 4) При прочтении литературного обзора создается впечатление, что в России никто, кроме автора и его коллег, полианилином не занимается.
- 5) На стр. 61 (рис. 6) сообщается, что исходные углеродные нанотрубки содержат следы металлических катализаторов, использовавшихся при их приготовлении. В дальнейшем изложении не учитывается возможное влияние данных загрязнений, как на процесс окисления анилина, так и на свойства получаемых нанокompозитов полианилина с неочищенными нанотрубками (в частности, проводимость).
- 6) Структурная схема пернигранилина, приведенная в автореферате (стр. 11, схема. 4) и в диссертации (стр. 73, схема 12) неверна. Она должна содержать хинон-иминные звенья.
- 7) При исследовании редокс-емкости нанокompозитов (стр. 88, рис. 23) не учитывались возможные различия в количестве и размерах пор в разных образцах графита, не определялась двойнослойная емкость самих образцов графита (без полианилина). Без этого правильно оценить вклад полианилина в суммарную емкость, а также возможные синергические эффекты, невозможно.
- 8) На стр. 98, Рис. 27б, представлен спектр раствора продуктов полимеризации анилина в N-метилпирролидоне, на котором наблюдается пик в области около 300 нм и резкое падение поглощения в области длин волн короче этого пика. Данное падение обусловлено сильным поглощением растворителя. Адекватное вычитание поглощения раствора сравнения спектрофотометром возможно при величине этого поглощения менее одной единицы. Таким образом, пик в области около 300 нм,

скорее всего, является не пиком, а плечом. Представление данного спектра на рисунке должно быть ограничено диапазоном длин волн, где поглощение раствора сравнения не превышает одной единицы.

- 9) На стр. 106, рис. 31 представлены результаты изучения взаимодействия полианилина с аскорбиновой кислотой в растворе N-метилпирролидона. Проведение исследования в таких «экзотических» условиях для объяснения процессов в системе пленка полианилина – водный раствор аскорбиновой кислоты не имеет смысла. Адекватной модельной системой для изучения такого взаимодействия была бы пленка полианилина на прозрачной подложке в контакте с водным раствором аскорбиновой кислоты.

Вместе с тем следует учесть, что результаты диссертации изложены в 12 печатных работах (из них 4 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах) и неоднократно докладывались на российских и международных конференциях. Поэтому, несмотря на вышеизложенные замечания по оформлению результатов работы, ее можно признать оригинальным научным исследованием, которое позволяет глубже понять влияние поверхности углеродных матриц на процесс окислительной полимеризации анилина и свойства образующихся при этом продуктов. К заслугам автора также можно отнести электроаналитическую часть работы.

Заключение

Таким образом, диссертация Милакина Константина Андреевича «Структура и свойства полианилина, полученного в присутствии углеродных матриц» является законченным научным трудом. В результате выполненных автором исследований установлено, что химическая структура поверхности углеродной матрицы является одним из ключевых факторов, определяющих параметры матричной полимеризации анилина, свойства образующегося полианилина и его нанокompозитов. Продемонстрированы возможности создания модифицированных полианилином графитовых электроаналитических электродов с заранее заданными свойствами и их применения для определения содержания аскорбиновой кислоты в присутствии мешающих соединений.

Считаем, что по актуальности, новизне, достоверности основных результатов и надежности основных выводов данная диссертационная работа соответствует

требованиям п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации" от 24.09.2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, так как в ней решена научная задача выявления ключевых факторов, определяющих влияние химической структуры поверхности углеродной матрицы на процесс и продукты полимеризации анилина, свойства образующегося полианилина и его нанокомпозитов, а также практическая задача применения пленок нанокомпозитов полианилина с углеродными матрицами в системах для электроанализа биологически активных веществ. Считаем, что ее автор, Милакин Константин Андреевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Доклад Милакина К.А. по диссертационной работе заслушан и обсужден на заседании семинара лаборатории «Электронные и фотонные процессы в полимерных наноматериалах» ИФХЭ РАН «24» ноября 2015 г., протокол № 8.

Зав. лабораторией "Электронные и фотонные
процессы в полимерных наноматериалах",

ФГБУН ИФХЭ РАН

119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4

доктор химических наук, профессор

Ванников Анатолий



Вениаминович

Тел: +7 (495) 952 24 28

E-mail: van@elchem.ac.ru

Ведущий научный сотрудник ФГБУН ИФХЭ РАН,

119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4

доктор химических наук

Некрасов Александр



Александрович

Тел: +7 (495) 955 40 17

E-mail: secp@elchem.ac.ru



ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071
Тел. 955-46-01, Факс: 952-53-08,
E-mail: tsiv@phche.ac.ru
ОКПО 02699292, ОГРН 1037739294230
ИНН/КПП 7725046608/772501001

Ученому секретарю
диссертационного совета
Д501.001.60
к.х.н. А.А. Долговой

119991, ГСП-1, Москва, Ленинские
горы, д.1, Московский
государственный университет им.
М.В. Ломоносова,
Химический Факультет

07.12.2015 № 12105-0114/1437

На № _____ от _____

[отзыв на диссертацию]

Направляю Вам отзыв ведущей организации на диссертационную работу Милакина Константина Андреевича на тему «Структура и свойства полианилина, полученного в присутствии углеродных матриц», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук (специальность: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки).

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.



И.Г. Варшавская

Сведения о ведущей организации

по диссертации Милакина Константина Андреевича

«Структура и свойства полианилина, полученного в присутствии углеродных матриц»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4 http://www.phyche.ac.ru , tsiv@phyche.ac.ru Тел.: (495) 952-04-62, Факс: (495) 952-53-08
Публикации по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки:	
1. Грибкова О.Л., Митина Н.Е., Некрасов А.А., Иванов В.Ф., Тверской В.А., Тамеев А.Р., Ванников А.В. Комплексы поли-3,4-этилендиокситиофена с полимерными сульфокислотами различного строения: синтез, оптические и электрические свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2015. — Т. 51. — № 3. — С. 275–280. Impact factor: 0,552.	
2. Некрасов А.А., Грибкова О.Л., Золотаревский В.И., Исакова А.А., Иванов В.Ф., Ванников А.В. Влияние полимерных сульфокислот с различной жесткостью цепи на процесс зародышеобразования их интерполимерных комплексов с полианилином при электрополимеризации на высоко-ориентированном графите // Электрохимия. — 2014. — Т. 50. — № 12. — С. 1235–1250. Impact factor: 0,69.	
3. Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Zolotarevsky V.I., Vannikov A.V. Templating effect of polymeric sulfonic acids on electropolymerization of aniline // Electrochimica Acta. — 2014. — V. 122. — P. 150–158. Impact factor: 4,578.	
4. Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Kozarenko O.A., Posudievsky O.Y., Vannikov A.V., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Mechanochemical synthesis of polyaniline in the presence of polymeric sulfonic acids of different structure // Synthetic Metals. — 2013. — V. 180. — P. 64–72. Impact factor: 2,244.	
5. Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Иванов В.Ф., Кравченко В.В., Ванников А.В., Тверской В.А. Химическая полимеризация анилина в присутствии смесей полимерных сульфокислот // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2013. — Т. 55. — № 4. — С. 454-462. Impact factor: 0,578.	
6. Некрасов А.А., Грибкова О.Л., Иванов В.Ф., Ванников А.В. Спектроэлектрохимическое поведение пленок интерполимерных комплексов полианилина в ближней ИК-области спектра // Электрохимия. — 2012. — Т. 48. — № 2. — С. 217-225. Impact factor: 0,69.	
7. Коношук Н.В., Посудиевский О.Ю., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Ванников А.В., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Физико-химические свойства химически и механохимически полученных интерполимерных комплексов поли(3,4-этилендиокситиофена) с полиамидосульфонатными допантами // Теоретическая и экспериментальная химия. — 2014. — Т. 50. — № 1. — С. 21-28. Impact factor: 0,69.	
8. Посудиевский О.Ю., Лыпенко Д.А., Хазеева А.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Ванников А.В., Сорокин В.М., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Нанокompозит полианилина с частично окисленным графеном в качестве транспортного слоя полимерных светоизлучающих диодов // Теоретическая и экспериментальная химия. — 2014. — Т. 50. — № 2. — С. 94-100. Impact factor: 0,69.	

9. Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Новиков С.В., Ванников А.В. Тонкие слои нанокompозитов на основе комплекса полианилина и графена // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2014. — Т. 50. — № 5. — С. 512-518. Impact factor: 0,552.

10. Gribkova O.L., Omelchenko O.D., Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Vannikov A.V., Trchová M., Tverskoy V.A. Preparation of polyaniline in the presence of polymeric sulfonic acids mixtures: the role of intermolecular interactions between polyacids // Chemical Papers. — 2013. — V. 67. — № 8. — P. 952-960. Impact factor: 1,168.

11. Гришина А.Д., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Rychwalski R.W., Ванников А.В. Фотоэлектрические и фоторефрактивные свойства в видимой области композитов из поливинилкарбазола и графена // Химия высоких энергий. — 2013. — Т. 47. — № 4. — С. 303-307. Impact factor: 0,639.

12. Степаненко С.Н., Тамеев А.Р., Ванников А.В. Структура и электропроводность композиционных пленок из поли-N-винилкарбазола с добавлением одностенных углеродных нанотрубок // Химия высоких энергий. — 2013. — Т. 47. — № 2. — С. 136-141. Impact factor: 0,639.

Заведующий лабораторией
электронных и фотонных процессов
в полимерных наноматериалах
д.х.н., профессор

Ванников А.В.

Подпись Ванникова А.В. заверяю
ученый секретарь ИФХЭ РАН
к.х.н.



Варшавская И.Г.

24.09.2015