

Протокол № 387

заседания диссертационного совета Д 212.038.08

от 06.04.2017

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 23 человек. Присутствовали на заседании 19 человек.

Председатель: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович

Присутствовали: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, к. хим. наук Сладкопепцев Борис Владимирович, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, д. хим. наук, профессор Вигдорович Владимир Ильич, д. хим. наук, доцент Зарцын Илья Давидович, д. хим. наук, профессор Калужина Светлана Анатольевна, д. хим. наук, профессор Котов Владимир Васильевич, д. хим. наук, профессор Котова Диана Липатьевна, д. хим. наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, д. хим. наук, профессор Миттова Ирина Яковлевна, д. хим. наук, профессор Селеменев Владимир Федорович, д. хим. наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич, д. хим. наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим. наук Завражнов Александр Юрьевич, д. хим. наук, доцент Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Хохлов Владимир Юрьевич.

Слушали: Председателя экспертной комиссии, созданной для предварительного ознакомления с диссертационной работой Елисеева Дмитрия Сергеевича «Анодный синтез и фотоэлектрохимические параметры оксидных пленок на меди и α -латунях» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия д.х.н., профессора Бобрешову О.В.

Работа выполнена в Воронежском государственном университете.

Диссертация представляется к защите впервые и удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ.

Диссертационная работа Д. С. Елисеева посвящена решению актуальной научной задачи, связанной с вопросами анодного формирования наноразмерных пленок оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди, а также на Cu,Zn-сплавах с вакансионно-дефектным поверхностным слоем. В задачи работы входит определение кинетических закономерностей анодного оксидообразования и фотоэлектрохимических свойств полученных оксидов.

Наиболее существенными научными результатами, представленными в диссертационной работе, могут считаться следующие:

1. Разработана теоретическая модель хроноамперометрии вращающегося дискового электрода с кольцом, учитывающая, что при анодном окислении меди в деаэрированной водной щелочной среде, помимо оксидообразования и активного растворения меди, возможно химическое образование и растворение оксида Cu(I).

2. Предварительное селективное растворение α -латуни в деаэрированном кислом хлоридсодержащем растворе при потенциалах термодинамической устойчивости меди протекает по твердофазно-диффузионному механизму и приводит к появлению вакансионно-дефектного поверхностного слоя. Коэффициент взаимодиффузии компонентов сплава, концентрация сверхравновесных вакансий в его поверхностном слое, обогащенном медью, а значит и уровень структурно-вакансионной разупорядоченности увеличиваются с ростом потенциала селективного растворения.

3. Анодное формирование оксидов Cu(I) и Cu(II) на сплавах, как и на меди, лимитируется диффузионным массопереносом по фазе растущего оксида. Оксид Cu(I), сформированный в щелочной среде на α -латунях, характеризуется островковой структурой. С увеличением объемной концентрации цинка в сплаве размеры отдельных кристаллитов уменьшаются. Выход по току образования оксида Cu(I) на сплавах с $N_{Zn} \leq 20$ ат.%, как и на меди, составляет практически 100 %, однако снижается до 70 % при переходе к сплаву с $N_{Zn} = 30$ ат.%. Образование оксида Cu(II) характеризуется в целом более низкими, в сравнении с оксидом Cu(I), значениями выхода по току. Повышение уровня структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя сплавов приводит, как правило, к снижению токовой эффективности оксидообразования.

4. Обнаружено заметное влияние концентрации точечных дефектов в поверхностном слое селективно растворяющегося сплава Cu-Zn (α -фаза) на ряд характеристик анодно синтезируемых оксидов Cu(I) и Cu(II). По мере увеличения структурно-вакансионной разупорядоченности поверхности сплава концентрация акцепторных дефектов в оксидах Cu(I) и Cu(II) растет, а ширина ОПЗ уменьшается.

5. Экспериментально установленное влияние уровня структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя α -латуни на кинетические особенности роста, морфологию и некоторые фотоэлектрохимические характеристики оксида Cu(I) позволяет предположить, что анодное образование данного оксида, скорее всего, является результатом первичной электрохимической реакции, но не осаждения из пересыщенного по Cu^+ приэлектродного слоя раствора

Полученные в работе результаты расширяют существующие представления о закономерностях процесса селективного анодного растворения сплавов в активном состоянии на область потенциалов формирования труднорастворимых соединений. Сведения о зависимости кинетических закономерностей роста тонких оксидных пленок и их основных полупроводниковых параметров от степени структурной разупорядоченности сплавной подложки могут быть включены в программы спецкурсов по кинетике электродных процессов, электрохимическим методам исследования, фотоэлектрохимии, электрохимии наносистем, анодному и коррозионному растворению металлов и сплавов

Полученные данные по кинетике роста и растворения пленки оксидов Cu(I) и Cu(II) могут быть положены в основу разработки технологии для создания новых функциональных материалов с заданными свойствами. Разработанная методика определения парциальных токов анодной реакции в области потенциалов оксидообразования может быть использована для изучения иных металл-оксидных структур; то же относится и к аппаратурным решениям для реализации методов спектроскопии фототока и фотопотенциала.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в Воронежском государственном университете, Институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Саратовском государственном техническом университете им Ю. А. Гагарина, Южном Федеральном университете, Тамбовском техническом университете, в организациях и на предприятиях, работающих в области разработки и исследования противокоррозионных оксидных покрытий, твердооксидных топливных элементов, фотовольтаических преобразователей солнечной энергии, электрохимических суперконденсаторов на двойном слое.

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне с использованием современных электрохимических, фотоэлектрохимических и физических методов исследований. Достоверность полученных результатов подтверждается согласованием данных, полученных в работе разными методами, их корреляцией с результатами, известными из литературы, а также математической обработкой.

Тема и содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия в соответствии с паспортом специальностей научных работников.

Полнота представления материалов диссертации в печати составляет 95%. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, из них 5 статей в журналах из перечня ВАК и 12 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях. Таким образом, выполнены предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней требования.

По результатам прохождения диссертацией программы «Антиплагиат» экспертная комиссия установила уровень оригинальности 86 %. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации; соблюдены требования, установленные пунктом 14 Положения о присуждении учёных степеней.

Рассмотрение диссертации Д. С. Елисеева входит в компетенцию диссертационного совета Д 212.038.08 при Воронежском государственном университете. Комиссия рекомендует представить работу к защите по специальности 02.00.05 – электрохимия.

В качестве официальных оппонентов предлагаются:

– **Бережная Александра Григорьевна**, доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Южный Федеральный университет», кафедра электрохимии, заведующая;

– **Шель Наталья Владимировна**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», кафедра химии и химической технологии, профессор.

В качестве ведущей организации рекомендуется **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН».**

Постановили:

Принять к защите диссертацию Елисеева Дмитрия Сергеевича «Анодный синтез и фотоэлектрохимические параметры оксидных пленок на меди и α -латунях» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Утвердить официальными оппонентами

- **Бережную Александру Григорьевну**, доктора химических наук, доцента, ФГАОУ ВО «Южный Федеральный университет», заведующую кафедрой электрохимии;

- **Шель Наталью Владимировну**, доктора химических наук, профессора, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», профессора кафедры химии и химической технологии.

Утвердить ведущую организацию по диссертации Елисеева Д.С. – **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН».**

Назначить дату защиты 15 июня 2017 г.

Разрешить опубликование автореферата диссертации на правах рукописи и утвердить список его рассылки.

Результаты голосования:

«за» – 19, «против» – нет, «воздержался» – нет

Председатель совета



[Handwritten signature]

Введенский Александр Викторович

Ученый секретарь совета

[Handwritten signature]

Сладкопепцев Борис Владимирович