

Заключение диссертационного совета Д 212.232.40 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» по диссертации

На соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21 июня 2018 г. № 34.06-40-2-5

О присуждении Анищенко Дмитрию Викторовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Аналитическое исследование и моделирование процессов переноса заряда в пленках электроактивных полимеров» по специальности 02.00.05 – электрохимия принята к защите 9 апреля 2018 года, протокол № 34.06-40-2-3 диссертационным советом Д 212.232.40 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (ФГБОУ ВО СПбГУ), 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9, приказ о создании совета №105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель, Анищенко Дмитрий Викторович, 1993 года рождения. В 2015 году закончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт Петербургский Государственный Университет». Является аспирантом 3-го года обучения в очной аспирантуре ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». Временно не работает.

Диссертация выполнена на кафедре электрохимии в Институте химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный руководитель – доктор химических наук Малев Валерий Вениаминович, профессор кафедры электрохимии института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Воротынцев Михаил Алексеевич, доктор физико-математических наук, профессор, руководитель лаборатории «Электроактивные материалы и

электрохимическая энергетика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва;

Чепурная Ирина Анатольевна, кандидат химических наук, заместитель директора по науке ООО «Окси-Ген», Санкт-Петербург, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», в своем положительном заключении, подготовленном Цирлиной Галиной Александровной, доктором химических наук, профессором кафедры электрохимии, подписанном Антиповым Евгением Викторовичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой электрохимии и утверждённом проректором университета Федяниным Андреем Анатольевичем, указала, что результаты диссертационной работы Д.В. Анищенко «Аналитическое исследование и моделирование процессов переноса заряда в пленках электроактивных полимеров» расширяют представления о механизме транспорта заряда в пленках проводящих полимеров, а фундаментальные результаты, такие как обнаруженное влияние размера полярона на ширину и асимметрию пика вольтамперограммы, создают научные предпосылки для количественного описания и прогнозирования функциональных свойств электроактивных полимеров. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной задачи, имеющей значение для развития широкой отрасли знаний (электрохимии перезаряжаемых материалов), что полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, поскольку в ней предложено решение задач, имеющих существенное значение в области электрохимии, и соответствует пп. 1, 8, 10, 11 паспорта специальности 02.00.05 – электрохимия в соответствии с Номенклатурой специальностей научных работников. Автор диссертации, Анищенко Дмитрий Викторович, заслуживает присуждения

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Соискатель имеет 5 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 5: 2 статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, и 3 доклада на международных и всероссийских конференциях, объем научных трудов 2,4 печ. листа. Все работы выполнены в соавторстве. Основной объем выполненной работы принадлежит соискателю.

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. D. V. Anishchenko, O. V. Levin, V. V. Malev. Quasi-equilibrium voltammetric curves of polaron-conducting polyer films. // Journal Electrochimica Acta. – 2016. – V. 188. – P. 480-489.
2. D. V. Anishchenko, O. V. Levin, V. V. Malev. Double layer structural effects in cyclic voltammetry curves complicated with non-equilibrium injection of charge carriers into redox polymer films. // Journal Electrochimica Acta. – 2017. – V. 241. – P. 375-385.
3. D. V. Anishchenko, O. V. Levin, V. V. Malev. Double layer effects at the limiting character of charge carriers injection processes into/out electroactive polymer films. // The 6-th Baltic Electrochemistry Conference: Electrochemistry of Functional Interfaces and Materials. Finland, Helsinki, 15. 06. 2016 – 17. 06. 2016, P. 29.

На автореферат поступили отзывы от: Шошиной Ирины Алексеевны (доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств СПбГТИ(ТУ)), Положенцевой Юлии Александровны (кандидат химических наук, старший научный сотрудник ООО «КонТех»). В отзывах на автореферат не содержится критических замечаний.

В отзывах на диссертацию имеются следующие замечания:

От официального оппонента М.А. Воротынцева:

1. В разделе 3.3 обсуждаются эффекты замедленности ионного обмена между пленкой и раствором. При этом полагается, что распределение компонентов внутри пленки является равновесным, то есть транспорт внутри пленки не лимитирует процесс релаксации. Сочетание этих гипотез вызывает у меня

сомнения. В отличие от хорошо определенной межфазной границы электрод/пленка, граница полимера с раствором является размытой за счет цепей полимера, проникающих в поверхностный слой раствора. Поэтому стандартный химический потенциал иона плавно меняется между его значениями в глубине раствора или полимерной фазы, и не возникает активационного барьера для ионов. Поэтому мне кажется, что предположение о равновесии внутри пленки автоматически подразумевает равновесие по ионному обмену между пленкой и раствором. Преимуществом этого вывода является существенное упрощение теории и уменьшение числа ее неизвестных параметров.

2. При анализе автор использует выражения для химических потенциалов восстановленной и окисленной форм, отвечающих приближению идеального газа. Это приближение не вызывает сомнений для низких концентраций окисленной формы. Однако, если степень заполнения полимера окисленной формой становится сопоставимой с 1, то в системе должны наблюдаться существенные отклонения от идеальности. Этот фактор, к сожалению, приводит к радикальному усложнению расчета термодинамических характеристик системы.

От официального оппонента И.А. Чепурной:

3. Не обсуждается физическая причина расширения пиков окисления/восстановления с ростом числа фрагментов, содержащихся в катион-радикалах, а лишь констатируется сам эффект. Также, по мнению оппонента, использование большего количества экспериментальных кривых для сопоставления с выводами теории еще больше украсило бы работу.

4. На рис. 1.1, рис. 2.5 и рис. 2.10 представлены вольтамперограммы электродов, модифицированных пленками полианилина, зарегистрированные в кислых растворах. Данные кривые, используемые для сопоставления со следствиями теории, отличаются друг от друга. Из текста диссертации неясно, с чем связаны данные различия в вольтамперных кривых, а также чем объясняется выбор именно этих экспериментальных данных для использования в работе.

В отзыве ведущей организации указаны следующие замечания:

5. Восприятие результатов о «двойнослойных» эффектах было бы более наглядным при включении в работу промежуточных сведений о потенциалах нулевого заряда и зависимостях параметра ψ_1 от потенциала электрода. Отчасти это предложение восходит к привычным описаниям ψ_1 -эффектов в кинетике переноса электрона на границе металл/раствор. В случае рассмотрения более сложных межфазных границ с несколькими «двойными слоями» оно тем более имеет смысл, поскольку подавляющему большинству «полимерных электрохимиков» даже в голову не приходит существование в их объектах такого рода областей.

6. Не вполне понятны причины образования «плотного слоя» на границе подложка/пленка, было бы крайне желательно привести независимые сведения о возможном распределении потенциала в таком слое и пояснить в диссертации его материальную природу.

Остальные замечания не являются критическими, являются уточнениями и пожеланиями и носят рекомендательный характер.

На все замечания соискателем были даны исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что они являются авторитетными специалистами в области электрохимических исследований, что отражено в публикациях оппонентов и ведущей организации. Проблемы, рассматриваемые в диссертационной работе Анищенко Д.В., также относятся к обозначенной области.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- впервые теоретически установлено влияние степени допирования на полуширину ЦВА кривых проводящих полимеров;
- теоретически получены такие особенности ЦВА пленок с поляронной проводимостью, как протяженные плато, наблюдаемые по завершении основной фазы заряжения пленки, а также наличие нескольких пиков или плеч ЦВА при окислении/восстановлении пленки, состоящей из одного соединения;

- проведено описание неравновесных вольтамперных откликов пленок редокс-полимеров, в которых происходит замедленный перенос электронов на границе подложка/пленка полимера;
- проведено описание неравновесных вольтамперных откликов пленок редокс-полимеров, в которых происходит замедленный перенос противоионов на границе пленка полимера/раствор электролита;
- установлено влияние строения двойного электрического слоя на кривые заряжения редокс-пленок, т.е. показана количественная некорректность использования уравнения Батлера-Фольмера для скоростей инъекции носителей тока.
- расширены теоретические представления о механизме переноса заряда в пленках электроактивных полимеров, что составляет теоретическую значимость работы;
- показана возможность определения степени допирования и/или размера катион-радикала по полуширине и асимметрии вольтамперных пиков;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработана методика определения значения аттракционной постоянной по полуширине пика вольтамперной кривой редокс-полимерной пленки.
 - установлена возможность выявления типа замедленной стадии при одновременном использовании вольтамперметрических измерений и изменении концентрации противоионов в растворе омывающего электролита.
- Достоверность результатов проведенных работ определяется их внутренней согласованностью и хорошей корреляцией с имеющимися экспериментальными данными. Использованы современные методики сбора и обработки полученной информации.

Личный вклад соискателя состоит в: непосредственном участии в постановке цели и формулировке задач исследования; в получении аналитических зависимостей тока от потенциала для полярон-проводящих пленок, что делает возможным определения размера катион-радикала по полуширине вольтамперной кривой; в обнаружении возможности отличия лимитирующей

стадии переноса противоионов от лимитирующей стадии переноса электронов по изменению формы катодной ветви вольтамперной кривой с изменением концентрации противоионов в растворе омывающего электролита; в поиске, анализе и систематизации соответствующих литературных данных; планировании и непосредственном выполнении всех аналитических и численных исследований; обработке, анализе, обобщении и интерпретации полученных данных; формулировании выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы; апробации результатов исследования на международных и всероссийских конференциях.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии и согласованностью выводов.

Диссертационный совет сделал вывод о том, что диссертация является научно-квалификационной работой, в которой подробно изучено влияние размера катион-радикальных переносчиков заряда на особенности вольтамперного отклика пленок электроактивных полимеров. Также, исследовано влияние замедленных стадий переноса заряда на межфазных границах на вольтамперную характеристику пленки. Решена важная задача о возможности установления типа замедленной стадии по изменению формы катодной ветви вольтамперной кривой пленки с изменением концентрации противоионов в омывающем растворе. Результаты работы имеют существенное значение для развития теоретических и прикладных аспектов специальности 02.00.05 – электрохимия, расширяют представления о механизме переноса заряда в пленках электроактивных полимеров, демонстрируют новые области практического применения методов циклической вольтамперометрии модифицированных электродов.

Диссертационная работа в полной мере отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г. №842, на основании

чего на заседании 21.06.2018г. диссертационный совет принял решение присудить Анищенко Д.В. ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 5 докторов наук по специальности 02.00.05 – электрохимия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 15, против: нет, недействительных бюллетеней: нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

21 июня 2018 г.



Викторов Алексей
Исмаилович

Суходолов Николай
Геннадьевич