

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.082.02 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
проблем химической физики Российской академии наук ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «13» декабря 2017 г. протокол № 20

о присуждении Доронину Сергею Викторовичу, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Строение двойного электрического слоя и скорость окислительно-восстановительных процессов модельных редокс-пар на поверхности золота, модифицированного серебром и платиной», химические науки, принята к защите 11 октября 2017 года, протокол № 15 диссертационным советом Д 002.082.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1, (адрес сайта: <http://www.icp.ac.ru>), диссертационный совет утверждён 11 апреля 2012 г. приказом Минобрнауки РФ № 105/НК с внесением изменений в состав совета от 13.02.2013 г. № 73/НК, 29.10.2015 №1339/НК, 14.07.2016 № 929/НК и 16.03.2017 №208/НК.

Соискатель Доронин Сергей Викторович, 1988 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (г. Москва). С 25 сентября 2012 года по 24 сентября 2015 года обучался в очной аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики Российской академии наук. Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории лазерной электрохимии в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики Российской академии наук.

Научный руководитель – кандидат химических наук, Манжос Роман Алексеевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем

химической физики Российской академии наук. Старший научный сотрудник лаборатории лазерной электрохимии.

Официальные оппоненты:

1. Кузнецов Виталий Владимирович, доктор химических наук (05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доцент;

2. Неудачина Вера Сергеевна, кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия и 02.00.21 – Химия твердого тела), Московское представительство Интертек Трейдинг Корпорейшн (США), Руководитель направления «Анализ поверхности и наноструктур»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук», утвержденном врио директора «Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук», кандидатом физико-математических наук Горшковым Михаилом Владимировичем, подготовленном и подписанном заведующим лабораторией Фото- и радиоэнергетики Филиала «Института энергетических проблем химической физики им. Тальрозе Российской академии наук» кандидатом физико-математических наук Бабенко Сергеем Дмитриевичем и старшим научным сотрудником Филиала «Института энергетических проблем химической физики им. Тальрозе Российской академии наук» кандидатом физико-математических наук Лукиным Леонидом Викторовичем указали, что:

«Рассматриваемая диссертационная работа С.В. Доронина является завершенным исследованием, выполненным на высоком профессиональном уровне. Проведенное исследование актуально, а достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Диссертация С.В. Доронина отвечает всем требованиям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), предъявляемым ВАК Российской Федерации к кандидатским диссертациям, а ее автор Доронин Сергей Викторович заслужи-

вает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – "Физическая химия".

Соискатель имеет 4 опубликованные работы по теме диссертации (общим объемом 30 стр.) в зарубежных и российских научных журналах, которые входят в перечень ВАК и индексируются в Web of Science и Scopus, а также 10 тезисов устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях. Все научные работы опубликованы в соавторстве. Автореферат и рукопись диссертации оформлены в соответствии с требованиями и стандартами документов ВАК РФ. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Manzhos R.A., Krivenko A.G., **Doronin S.V.**, Choba M.A., Safonov V.A. Surface segregation of silver atoms on Au–Ag alloys according to data of laser-heating induced temperature potential shifts, XPS and conventional electrochemical methods // J. Electroanal. Chem. – 2013 – V. 704 – P. 175. (DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.07.010)

2. **Doronin S.V.**, Manzhos R.A., Krivenko A.G. EDL structure and peculiarities of ferricyanide cyclic voltammetry for silver deposits on gold // Electrochem. Comm. – 2015 – Vol. 57 – P. 35. (DOI: 10.1016/j.elecom.2015.05.003)

3. Кривенко А.Г., Комарова Н.С., Стенина Е.В., Свиридова Л.Н., Миронович К.В., Шульга Ю.М., Манжос Р.А., **Доронин С.В.**, Кривченко В.А. Электрохимическая модификация электродов на основе высокоориентированных углеродных наностенок // Электрохимия – 2015 – Т. 51 – № 10 – С. 1090. (DOI: 10.7868/S0424857015100072)

4. **Doronin S.V.**, Manzhos R.A., Krivenko A.G., Manzhos A.P. Electron transfer kinetics of the ferrous/ferric redox system on the platinum deposits on gold // J. Electroanal. Chem. – 2016 – Vol. 784 – P.140. (DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.11.054)

На диссертацию и автореферат поступило 3 отзыва, все положительные, в которых отмечается, что представляемая работа характеризуется высоким экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии, а также сформулированы **замечания** по автореферату диссертации:

1. от к.х.н. доцента кафедры общей химии Химического факультета МГУ **Фишгойт Ларисы Александровны с замечаниями** по автореферату:

«1. Стр. 8: “Измерения обогащения поверхности серебром для 3-х % и 10-ти % Ag-Au (здесь и далее подразумевается атомная доля серебра в сплаве) электродов проводили методами ЛТС и ЦВА.”

Не найдено объяснения, почему выбраны именно эти два сплава. Диаграмма Ag-Au имеет неограниченную растворимость и, следовательно, можно изготовить сплавы с любым содержанием компонентов без концентрационных ограничений. Если при таком многообразии, выбор точек не случайный, его следует обосновать.

2. На стр. 9 приводятся данные расчета энергии сегрегации в зависимости от поверхности заполнения: “Анализ данных, полученных на границе с водной средой, приводит к энергии сегрегации, равной $E_{\text{сегр}} \approx -(0.05 - 0.07)$ эВ.”

Таким образом, различия в значениях энергии сегрегации составляет всего лишь 0.02 эВ. Следует указать точность метода измеренных величин, которые были использованы для последующих расчетов.

3. На стр. 14 приведена схема протекающих электрохимических процессов, составленная на основании полученного эксперимента, а также приведенных литературных данных о том, “что в растворах гексацианоферрата (III) калия на поверхности серебряных электродов образуется пленка $K_{4-n}Ag_nFe(CN)_6$.”

На мой взгляд, следует привести методы, которыми это было подтверждено, в противном случае, наличие калия в составе пленки вызывает сомнения. Кроме того, при написании комплексных соединений, следует пользоваться квадратными скобками.»

2. от д.ф.-м.н. **Медведева Игоря Георгиевича**, главного научного сотрудника Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН с замечаниями по автореферату:

«По автореферату можно высказать ряд замечаний. Модель Мак-Лина (формула (1)), которая используется для обработки экспериментальных данных, является весьма упрощенной и не применима при степенях заполнения поверхности, близких к единице. В разделе 3.3.3. автореферата нет четкого указания на то, при каком потенциале электрода вычислялись константы скорости. Можно только догадываться, что это – равновесный потенциал. Имеется ряд неточностей и в терминологии. Например, в п.5, содержащем описание научной новизны, должно, видимо, использоваться слово монослойный вместо многослойный.»

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания Доронин Сергей Викторович дал полные ответы.

Обоснование выбора официальных оппонентов. Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их квалификацией в области физической химии. Оппонент к.х.н. Неудачина Вера Сергеевна является высококвалифицированным специалистом в области химии твердого тела и спектральных методов исследования. Оппонент д.х.н., Кузнецов Виталий Владимирович является высококвалифицированным специалистом в области электрокатализа на переходных металлах, в частности металлах платиновой группы. Выбор ведущей организации обусловлен тем, что ФГБУН «Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН» является одной из ведущих организаций в РФ в области физико-химических методов исследования поверхности и растворов, в частности в фото- и электрохимических процессах протекающих в жидких средах, а лаборатория Фото- и радиоэнергетики имеет многолетний опыт в разработке и применении метода лазерного температурного скачка, и в исследовании с помощью данного метода двойного электрического слоя.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

показано, что степень обогащения серебром поверхности сплава Au-Ag на границе с водной средой существенно выше, чем на границе сплав/вакуум, а экспериментально определяемая энергия поверхностной сегрегации при переходе от вакуума к водной среде уменьшается более чем в два раза;

установлено увеличение степени обогащения серебром при смещении приложенного потенциала в анодную область;

показано сходство рассчитанной в присутствии монослоя воды на поверхности Ag-Au кластера энергии поверхностной сегрегации серебра в золотых кластерах с величиной, наблюдаемой в эксперименте на границе с водной средой;

установлено сходство в строении двойного электрического слоя на монослойном осадке Ag и на массивном серебре;

установлено, что константа скорости электронного переноса для редокс-пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ на монослойном осадке Ag такая же, как на массивном золоте;

показано различие в гетерогенных константах скорости для редокс-пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ на зо-

лотом и платиновом электроде, также показано, что система Pt/Au при степенях заполнения платиной менее 90% корректно описывается моделью т.н. «гетерогенного электрода», когда участки золотой поверхности с большей константой скорости электронного переноса вносят определяющий вклад в наблюдаемую константу;

показано, что экспериментально наблюдаемое соотношение констант скорости электронного для редокс-пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ на золоте и платине обусловлено преимущественно различием энергий реорганизации растворителя на данных металлах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- исследование сплава Ag-Au показало существенную зависимость параметров сегрегации от строения границы раздела фаз. В частности, на границе сплав/водный раствор электролита, при одинаковых временах эксперимента, заполнение поверхности серебром увеличивается в несколько раз, а энергия сегрегации уменьшается в два раза по сравнению с границей сплав/вакуум;
- при изучении субмоно-, моно- и многослойных осадков Ag и Pt на золоте было обнаружено существенное изменение структуры ДЭС для осадков серебра и наблюдаемой кинетики электронного переноса по сравнению с материнским металлом для осадков платины. При этом строение ДЭС для Ag и кинетика ЭП для Pt при полном заполнении осадком поверхности золотого электрода становились эквивалентными массивному металлу осадка;
- согласно квантовохимическим расчетам, проведенным для системы Pt/Au, многослойный осадок Pt обладает электронными параметрами, близкими к массивному металлу. Поэтому нанесение небольшого количества металла приведет к тому, что адсорбционные свойства системы Pt/Au будут такими же, как у массивной платины;
- проведенные оценки в рамках квантовомеханической теории показали, что ключевым параметром, определяющим кинетику ЭП тестовой редокс-системы $\text{Fe}^{2+/3+}$ на золоте и платине, является энергия реорганизации, которая может существенно отличаться для различных металлов за счет специфической структуры адсорбционного слоя воды в приэлектродной области;

- показано, что для осаждения платины на золоте энергия реорганизации растворителя для $\text{Fe}^{2+/3+}$ редокс-пары будет близка к энергии реорганизации на массивной платине.

Практическая значимость результатов работы подтверждается тем, что:

- установлен эффект влияния молекул воды на характеристики сегрегации активного компонента, который может объяснить природу ряда негативных процессов (в первую очередь, понижение активности с течением времени в присутствии молекул воды), затрудняющих использование сплавов в катализе и электрокатализе;
- полученные результаты указывают на перспективность подходов к управлению константой скорости электронного переноса с помощью нанесения на различные электропроводящие подложки осадков, близких к монослойным.

Методы исследования.

В проведенной работе применялись физико-химические, лазерно-электрохимические и квантовохимические **методы исследования**. Состав поверхности электродов и гетерогенную константу скорости переноса электрона оценивали с помощью циклической вольтамперометрии. Дополнительно состав поверхности для Ag-Au сплавов и осадков Ag на золоте контролировался с помощью метода лазерного температурного скачка. Характеризация получаемых образцов осадков платины и серебра на золоте производилась методом сканирующей электронной микроскопии. Для объяснения особенностей переноса электрона редокс-пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ на золотом, платиновом электродах и с осадком Pt на Au была применена квантовомеханическая теория электронного переноса.

Достоверность результатов. Достоверность результатов обусловлена применением современных физико-химических и электрохимических методов исследования в комбинации с квантовохимическими расчетами. Экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами расчетов. Полученные в работе результаты не противоречат данным, известным из научной литературы для аналогичных систем. Результаты были представлены на 6 всероссийских и 4 международных конференциях. Работа была отмечена стипендией Международного благотворительного научного фонда им. К.И. Замараева.

Отличие от результатов других авторов состоит в том, что Доронин С.В. впервые физико-химическими методами и квантовохимическими расчетами исследовал процесс поверхностной сегрегации серебра в золотосеребряных сплавах на границе электрод/раствор. Автором было впервые показано, что, осаждение всего одного атомного слоя серебра на золото достаточно для изменения строения двойного электрического слоя на границе электрод/раствор. Также была исследована величина гетерогенной константы скорости для модельных редокс-пар $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{2+/3}$ в зависимости от параметров осадков серебра и платины на золотом электроде. С помощью квантовохимической теории было дано убедительное объяснение различия гетерогенных констант скорости для редокс-пары на платиновом, золотом электродах и осадках платины на золоте.

Результаты и выводы, полученные в диссертации, могут быть использованы в работе исследовательских коллективов научных организаций: в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова, в Институте проблем химической физики РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Институте химии растворов им. Г.А. Крестова, Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы были лично проведены все электрохимические измерения и квантовохимические расчеты. Результаты измерений дифференциальной емкости были получены в соавторстве с сотрудниками кафедры электрохимии Химического факультета МГУ, электронно-микроскопические исследования образцов были проведены сотрудником «Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН» Н.Н. Дремовой. Постановка задач и формулировка выводов осуществлялась преимущественно автором работы при участии научного руководителя.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация Доронина Сергея Викторовича представляет собой законченную **научно-квалификационную** работу, в которой автором решена **задача** исследования скорости окислительно-восстановительных процессов модельных редокс-пар и строения двойного электрического слоя на границе электрод/раствор при изменении поверхностного состава электрода посредством поверхностной сегрегации атомов серебра в золотосеребряных

сплавах, и с помощью осаждения серебра и платины на золотой электрод. Результаты диссертационной работы относятся к области **физической химии** и имеют **важное значение в физической химии**, в частности при научной разработке новых катализаторов превращения олефинов. **Кандидатская диссертация соответствует критериям**, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

На заседании 13 декабря 2017 года **диссертационный совет принял решение присудить** Доронину Сергею Викторовичу ученую степень кандидата химических наук. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 9 докторов наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия», участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени - 18, против присуждения ученой степени - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Врио председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор

 Будыка Михаил Федорович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н.

 Джабиев Таймураз Савельевич

Подписи Будыки М.Ф. и Джабиева Т.С. заверяю
Ученый секретарь ИПХФ РАН, д.х.н.



 Психа Борис Львович

13.12.2017