

## Протокол № 411

заседания диссертационного совета Д 212.038.08

от 10.12.2020

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 23 человек. Присутствовали на заседании 16 человек.

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

**Присутствовали:** д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, д. хим. наук, профессор Котова Диана Липатьевна, д. хим. наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, д. хим. наук, профессор Пономарева Наталия Ивановна, д. хим. наук, профессор Селеменев Владимир Федорович, д. хим. наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич, д. хим. наук, профессор Хохлов Владимир Юрьевич, д. хим. наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим. наук Завражнов Александр Юрьевич, д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович, д. хим. наук, доцент Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Томина Елена Викторовна.

### **Официальные оппоненты:**

**Смирнова Нина Владимировна**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Технологический факультет, кафедра «Химические технологии», профессор

**Ткачев Алексей Григорьевич**, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов», заведующий кафедрой.

### **Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

### **Слушали:**

Защиту диссертационной работы Ермаковой Александры Сергеевны «Окислительно-восстановительная модификация высокопористых углеродных материалов для электрохимических конденсаторов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

В обсуждении диссертационной работы приняли участие: Селеменев В.Ф., д. хим. наук; Васильева В.И., д. хим. наук.

### **Постановили:**

На основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Ермаковой Александры Сергеевны отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

**Результаты голосования:** 16 – за; против – нет; недействительных бюллетеней – нет

По результатам обсуждения работы принято следующее **заключение:**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.038.08, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 10.12.2020 г., № 411

О присуждении Ермаковой Александре Сергеевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Окислительно-восстановительная модификация высокопористых углеродных материалов для электрохимических конденсаторов» по специальности 02.00.05 – электрохимия принята к защите 05.10.2020 г. (протокол заседания № 406) диссертационным советом Д 212.038.08, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, приказ Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Ермакова Александра Сергеевна 1990 года рождения, работает научным сотрудником в научно-техническом отделе ОАО «Научно-исследовательский институт полупроводникового машиностроения».

В 2011 г. соискатель окончила бакалавриат химического факультета государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет».

В 2013 г. окончила магистратуру химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет».

В 2017 г. соискатель окончила очную аспирантуру химического факультета ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки».

Диссертация выполнена на кафедре физической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», химический факультет, кафедра физической химии, профессор.

Официальные оппоненты:

Смирнова Нина Владимировна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Технологический факультет, кафедра «Химические технологии», профессор.

Ткачев Алексей Григорьевич, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», кафедра «Техника и технологии производства нанопроductов», заведующий кафедрой.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном Вольфовичем Юрием Мироновичем, доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории процессов в химических источниках тока указала, что в диссертационной

работе Ермаковой А.С. выполнен значительный объем работы по окислительно-восстановительной модификации высокопористых углеродных материалов и исследованию физических и электрохимических свойств новых электродов электрохимических конденсаторов. Обсуждение результатов опирается на глубокий анализ экспериментальных данных, сопоставление с информацией, имеющейся в литературе.

Представленная диссертационная работа «Окислительно-восстановительная модификация высокопористых углеродных материалов для электрохимических конденсаторов» по актуальности, научной новизне, практической значимости полученных результатов и уровню решения поставленных задач, полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Ермакова Александра Сергеевна – безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Соискатель имеет 33 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 17 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы. Все работы по теме диссертации посвящены изучению электрохимических свойств углеродных материалов в растворах электролитов для электрохимических конденсаторов. Авторский вклад составляет 90 %, общий объем научных изданий по теме диссертации – 4,3 п.л.

#### **Наиболее значительные работы по теме диссертации:**

1. Пономаренко И.В. Активация мезоструктурированных электродных материалов электрохимических конденсаторов / И.В. Пономаренко, А.С. Соляникова (А.С. Ермакова), М.Ю. Чайка, В.А. Парфенов, С.Д. Кирик, Т.А. Кравченко // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 8. – С. 863-872.

2. Ермакова А.С. Окислительно-восстановительная функционализация углеродных электродов электрохимических конденсаторов / А.С. Ермакова, А.В. Попова, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 6. – С. 687-693.

3. Чайка М.Ю. Влияние электропроводящих допантов на свойства электрохимических конденсаторов на основе наноструктурного углерода / М.Ю. Чайка., В.С. Горшков, А.С. Ермакова, А.Н. Ермаков, Т.А. Кравченко // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т. 13, № 9-10. – С. 44-50.

На диссертацию и автореферат поступило 10 отзывов: 1) д.х.н., член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой электрохимии Антипов Е.В. (ФГБОУ ВО Московский государственный университет); 2) д.х.н., проф. Никоненко В.В. (ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет); 3) д.т.н., проф. Нефедкин С.И. (ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»); 4) д.х.н. Мордкович В.З. (ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»); 5) д.х.н., проф. Антипов А.Е. (ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»); 6) д.т.н. Десятов А.В. (ООО «Глобал СО»); 7) д.т.н., доц. Небольсин В.А. (Воронежский государственный технический университет); 8) к.ф.-м.н., доц. Кречетов И.С. (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»); 9) к.ф.-м.н., доцент Агарков Д.А. (ФГАОУ ВО «Московский технический институт (национальный исследовательский университет) МФТИ»); 10) д.т.н., проф. Кузнецов В.П. (ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук).

Все отзывы положительные, в них отмечается актуальность работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов. Замечания носят частный характер и определяют перспективу дальнейших исследований в предложенном диссертантом направлении.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- **разработаны** представления о механизме окислительно-восстановительной модификации высокопористого углеродного материала веществами различной природы, согласно которым окисление углерода сопровождается одновременно формированием новой макроструктуры и образованием дополнительных поверхностных функциональных редокс-центров;

- **предложено** обоснование роли электропроводящего углеродного допанта в композитном электроде. В электрохимически активном слое электрода частицы допанта заполняют поровое пространство, объединяя допант и матрицу в единый проводящий кластер, и обеспечивают рост удельной емкости; в углерод-полимерном слое между активным слоем и токоподводом увеличение концентрации углеродного допанта приводит к перколяции проводимости;

- **доказана** зависимость физико-химических свойств углеродных материалов от природы модификатора (гидроксиды щелочных металлов, азотная кислота, перманганат калия). Гидроксиды щелочных металлов активно взаимодействуют с углеродной матрицей, разрушая ее, при этом удельная емкость в водных и неводных электролитах снижается. Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала азотной кислотой также вызывает сокращение площади поверхности, но приводит к образованию множества поверхностных функциональных групп, обеспечивающих рост емкости электрода до 144 Ф/г (на 27 %). Оксид марганца (IV), осажденный из раствора перманганата калия, трехкратно повышает удельную емкость электрода до 59 Ф/г, участвуя в поверхностных редокс-реакциях. Однако состав электрода требует существенного увеличения содержания электропроводящего допанта, что сказывается на общем низком уровне содержания высокопористого углеродного материала;

- **введены** представления об особенностях двойнослойных и фарадеевских процессов на углеродных электродах электрохимических конденсаторов. Показано, что процесс заряда двойного электрического слоя определяется размером ионов электролита и распределением пор углеродного материала по размеру, а фарадеевский процесс с участием поверхностных функциональных групп имеет диффузионный контроль.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- **доказано** посредством сравнительного анализа физико-химических характеристик исходных и новых модифицированных углеродных материалов образование дополнительных функциональных центров в ходе окислительно-восстановительной модификации. На циклических вольтамперных кривых отмечается наличие катодного и анодного пиков в области потенциалов 0.4 ÷ 0.8 В, которые соответствуют обратимым редокс-реакциям с участием фенольных и карбоксильных групп. В случае допирования оксида марганца (IV) повышение удельной емкости обусловлено обратимым редокс-переходом Mn(IV)/Mn(III);

- **применительно к проблематике диссертации эффективно использован** комплекс современных физических и электрохимических методов исследования (просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, ИК-спектроскопия, четырехзондовый метод измерения сопротивления, кондуктометрическое титрование, циклическая вольтамперометрия, электрохимический импеданс);

- **изложено** описание концентрационных эффектов электропроводящих и непроводящих допантов. Концентрация электропроводящего углеродного допанта в активном слое электрода 10 ÷ 20 масс.% обеспечивает равномерное распределение электрического заряда в электроде и повышенную удельную емкость. Свыше этого уровня

концентрации сокращение площади поверхности электрода приводит к снижению емкости. При допировании непроводящего оксида марганца (IV) удельная емкость монотонно нарастает до концентрации допанта 25 масс.%, после чего резко снижается;

- **раскрыты** корреляции между пористой структурой, типом редокс-центров и удельной емкостью электрода. Установлено, что микропористая структура углеродного материала Norit DLC Supra 30 способствует высокой емкости электрохимических конденсаторов. Увеличение количества редокс-центров посредством модификации повышает удельную емкость электрода за счет двойнослойных и фарадеевских процессов, но ограничено необходимостью сохранения структуры углерода в ходе его окисления и обеспечения проводимости электрода. Показано, что наиболее перспективной для создания новых электродных материалов является окислительно-восстановительная модификация азотной кислотой, обеспечивающая увеличение емкости от 114 Ф/г до 144 Ф/г и практически стабильное циклирование нового электрода в течение 1000 циклов заряда-разряда;

- **изучены** процессы заряда и разряда электрохимических конденсаторов в водных и неводных электролитах, предложен механизм электродных процессов с участием новых модифицированных углеродных материалов. Характерная особенность процессов на модифицированных электродах состоит в протекании обратимых редокс-реакций превращения фенольных групп в карбонильные и переходах Mn(IV)/Mn(III), в результате чего энергия электрохимического конденсатора повышается. Электродный процесс контролируется диффузией ионов электролита ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ).

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

- **разработан и предложен** новый состав электродов электрохимических конденсаторов с оксидом марганца, отличающийся повышенным содержанием электропроводящего допанта (технического углерода). Достижимое увеличение проводимости электрода необходимо вследствие низкой электропроводности оксида марганца;

- **определены** условия окислительно-восстановительной модификации высокопористых углеродных материалов и их влияние на удельные характеристики электродов (емкость, энергия и мощность),

- **представлены** экспериментальные данные и сделаны выводы, которые могут быть рекомендованы производителям углеродных материалов и разработчикам новых накопителей энергии.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

- работа выполнена на современном научном оборудовании с использованием комплекса физических и электрохимических методов исследования. Результаты получены на сертифицированном оборудовании;

- полученные автором с помощью независимых методов результаты согласуются между собой, а также, в частных случаях, с данными, представленными в научной литературе по изучаемой тематике.

**Личный вклад соискателя состоит в:**

- получении экспериментальных данных, обработке и анализе полученных результатов;

- формулировке выводов и положений выносимых на защиту (совместно с научным руководителем);

- подготовке публикаций по выполненной работе (совместно с научным руководителем).

**Работа поддержана** грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00935\_a), Минобрнауки России в рамках госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 675).

Диссертация, представленная на соискание ученой степени кандидата наук, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, состоящей в установлении общих закономерностей процессов на углеродных электродах электрохимических конденсаторов и определения корреляций между пористой структурой, типом редокс-центров и удельной емкостью электрода.

В диссертации Ермаковой А.С. соблюдены установленные Положением о присуждении ученых степеней критерии, которым должна отвечать диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук.

В диссертации Ермаковой А.С. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На заседании 10.12.2020 г. диссертационный совет принял решение присудить Ермаковой А.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 4 доктора наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета



 Введенский Александр Викторович

Ученый секретарь  
диссертационного совета

 Семенова Галина Владимировна

10.12.2020 г.