

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.05.07 РХТУ им. Д.И. Менделеева

по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

аттестационное дело № 11/20

решение диссертационного совета

от «15» декабря 2020 года, протокол №2

О присуждении ученой степени доктора технических наук Корнилову Денису Юрьевичу, представившего диссертационную работу на тему «Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических источников тока» по научной специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы, технические науки, принята к защите «06» октября 2020 года, протокол № 1, диссертационным советом РХТУ.05.07 РХТУ им. Д.И. Менделеева. Состав диссертационного совета утвержден в количестве 14 человек приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева №52-ОД от «14» июля 2020 года.

Соискатель Корнилов Денис Юрьевич, 05 октября 1983 года рождения, в 2005 году окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Северо-Кавказский государственный технический университет» диплом серия ВСВ номер 0609201. В 2008 году окончил аспирантуру в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Северо-Кавказский государственный технический университет» диплом серия ДКН номер 082127. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук на тему «Разработка технологических принципов создания композиционных материалов на основе наночастиц кобальта в матрице полистирола» по научной специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники защитил в 2008 году, в диссертационном совете, созданном на базе Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Северо-Кавказский государственный технический университет».

Соискатель работает заведующим лабораторией в Обществе с ограниченной ответственностью «АкКо Лаб».

Диссертация выполнена в Обществе с ограниченной ответственностью «АкКо Лаб».

Научный консультант – доктор химических наук, профессор Губин Сергей Павлович, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук; научный руководитель ООО «АкКо Лаб».

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор **Гаврилов Сергей Александрович**, проректор по научной работе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», г. Москва, г. Зеленоград; доктор технических наук **Самойлов Владимир Маркович**, начальник управления научно-технического развития Акционерного общества «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 18 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 12 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и в 17 публикациях в рецензируемых изданиях. Опубликованные работы общим объемом 101 страница полностью отражают результаты, полученные в диссертации. Соискателем опубликовано 19 работ в материалах всероссийских и международных конференций, получено 4 патента на изобретение Российской Федерации и 1 международный патент. 12 работ опубликовано без соавторства. Личный вклад соискателя в работах, выполненных в соавторстве, не менее 75 %.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Корнилов Д. Ю. Сферы из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 3. С. 133-140;

2. Корнилов Д. Ю., Кашарина Л. А. Влияние условий нанесения и восстановления на удельное поверхностное электрическое сопротивление тонких пленок, полученных из дисперсии оксида графена // Перспективные материалы. 2019. № 4. С. 5-12. (Web of Science, Scopus)

3. Chernysheva M. N., Rychagov A. Yu., Kornilov D. Yu., Tkachev S. V., Gubin S. P. Investigation of sulfuric acid intercalation into thermally expanded graphite in order to optimize the synthesis of electrochemical graphene oxide // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. Vol. 858. P. 113774 DOI:10.1016/j.jelechem.2019.113774 . (Web of Science, Scopus)

На диссертацию и автореферат поступило 15 отзывов, все положительные. В отзывах указывается, что работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей

новизне и актуальности соответствует требованиям установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (с изменениями и дополнениями). В отзыве доктора физико-математических наук, профессора, академика Российской академии наук **Шабанова Василия Филипповича**, научного руководителя Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» и доктора химических наук, профессора **Рубайло Анатолия Иосифовича**, заведующего отделом Красноярского регионального центра коллективного пользования Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» отмечено, что можно ли путем изменения условий синтеза оксида графена, получить гальванический элемент электрохимической системы литий/оксид графена с заданным напряжением; чем ограничиваются токи разряда гальванического элемента электрохимической системы литий/оксид графена. В отзыве доктора химических наук, профессора, член-корреспондента Российской академии наук **Бамбурова Виталия Григорьевича**, главного научного сотрудника лаборатории химии соединений редкоземельных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук и доктора химических наук **Полякова Евгения Валентиновича**, заместителя директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, заведующего лабораторией физико-химических методов анализа, старшего научного сотрудника, в качестве замечаний отмечено, что желательно было бы указать производителей оксида графена, его доступность для использования в технике и технологиях; также желательно указать области применения гальванического элемента электрохимической системы Li/оксид графена в настоящее время и в перспективе. В отзыве доктора химических наук профессора **Кушхова Хасби Биляловича**, заведующего кафедрой неорганической и физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» отмечено, что из текста автореферата не ясен механизм восстановления ОГ, какие функциональные кислородсодержащие группы легче восстанавливаются, какова степень восстановления ОГ. При термическом восстановлении скорее имеет место удаление кислородсодержащих соединений (CO и CO<sub>2</sub>), но не восстановление окисленного атома углерода в гексагональной структуре

графена; на странице 17 автореферата пояснения к таблице 5 не соответствует данным, представленным в ней. В отзыве доктора физико-математических наук **Батдалова Ахмеда Батдаловича**, главного научного сотрудника Института физики им. Х. И. Амирханова – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук, в качестве замечаний отмечено, что из текста автореферата не совсем понятно, для синтеза аэрогелей из оксида графена и создания электродов на их основе использовалась сублимационная сушка, возможно ли применение иных способов сушки; из текста автореферата не совсем понятно, при исследовании возможности модификации порошкообразного катодного материала литий-ионного аккумулятора покрытием из восстановленного оксида графена, использовался катодный материал состава  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  (NMC), с чем связан выбор данного материала. В отзыве доктора физико-математических наук, профессора **Благина Анатолия Вячеславовича**, заведующего кафедрой физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Донской государственный технический университет» отмечено, что из текста автореферата не понятно, возможно ли получить гидрогель с большим содержанием оксида графена; из текста автореферата не понятно, для гальванического элемента электрохимической системы Li/оксид графена, возможно ли использовать электролиты содержащие соли кроме  $\text{LiPF}_6$ . В отзыве доктора технических наук **Кузнецова Виктора Петровича**, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, в качестве замечаний отмечено, что в автореферате следовало бы привести сравнительную таблицу по удельной энергоёмкости серийных первичных источников тока (тип, номер и т. д.) и предлагаемых источников тока на основе оксида графена; на стр. 7 реферата не указаны номера и даты актов внедрения на предприятиях ООО «АкКо Лаб» и ETV Energy Ltd. В отзыве доктора химических наук **Мордковича Владимира Зальмановича**, заведующего отделом новых химических технологий и наноматериалов Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» отмечено, что в автореферате не отражено, является ли то, что исследуемый материал нашел применение только в первичных (не перезаряжаемых) источниках тока общим ограничением, характерным для оксида графена, или же этот факт открывает возможности для других применений; в третьей главе некорректно описана важнейшая технологическая операция интеркалирования графита серной кислотой, а именно указано, что это проведено с целью увеличения межплоскостного расстояния

углеродных слоев, в то время как интеркалирование приводит к получению на основе графита твердой фазы интеркалированного соединения, а не графита с увеличенным расстоянием между углеродными слоями. В отзыве доктора технических наук, профессора **Каргина Николая Ивановича**, проректора Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» отмечено, с чем связано отличие удельной емкости оксида графена при электрохимическом восстановлении в форме пленки и в форме пены; с чем связаны выбранные автором разрядные токи, используемые при тестировании оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого химического источника тока. В отзыве доктора химических наук **Булычева Николая Алексеевича**, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН), в качестве замечаний отмечено, что из автореферата не совсем ясно, возможно ли получить значения разрядной емкости оксида графена выше 914 Ма·ч/г; из автореферата не ясно, возможно ли использовать в первичном химическом источнике тока с катодом на основе оксида графена металлы кроме лития. В отзыве доктора технических наук, профессора **Ткачева Алексея Григорьевича**, заведующего кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» в качестве замечаний отмечено, что автором предложена методика модифицирования частиц  $\text{LiNiCoMnO}_x$  поверхностным слоем восстановленного оксида графена. Известно много публикаций, где восстановленный оксид графена вводится в структуру смешанных оксидов переходных металлов на стадии их синтеза. По эффекту на электрохимические характеристики в литий-ионных ХИТ, как соотносится предложенный метод с известными данными; автор предлагает микросферы из восстановленного ОГ в качестве анодного материала литиевых ХИТ, с удельной разрядной емкостью 185 мАч/г. В настоящее время применяется графит, для которого теоретическая удельная емкость 372 мАч/г. По какому механизму в данном случае работают микросферы? Литий помещается внутри них в виде микрочастиц, или же интеркалируется между графеновыми слоями, как в графите? Как соотносится найденная емкость 185 мАч/г для микросфер с реальной емкостью графитовых анодов литиевых ХИТ; как сопоставить данные рис. 12 и таблиц 6 и 7? Следует ли понимать, что очень высокая удельная емкость (до 643 мАч/г) в таблице 7 наблюдается только в первых циклах заряда разряда, а затем падает до тех же 122 мАч/г? Высокая емкость до 643 мАч/г, по какому механизму она реализуется? Интеркаляция ли это ионов

лития между графеновыми слоями или же образование микрочастиц лития в порах графенового аэрогеля. В отзыве доктора технических наук **Быкова Виктора Александровича**, почетного президента НТ-МДТ Спектрум Инструментс, президента нанотехнологического общества России, в качестве замечания отмечено, что в исследованиях микроструктуры пленок применялись методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) только для изучения морфологии в то время, как арсенал современных методов АСМ существенно шире и позволяет исследовать распределение сопротивления растекания, распределение поверхностного потенциала, теплопроводности, модуля Юнга и т.п., что позволяет существенно расширить информацию о получаемых пленочных структурах. В отзыве доктора физико-математических наук, профессора **Ионова Сергея Геннадьевича**, заместителя заведующего кафедрой химической технологии и новых материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», замечаний не содержится. В отзыве доктора химических наук **Куловой Татьяны Львовны**, заведующей лабораторией процессов в химических источниках тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, замечаний не содержится. В отзыве доктора технических наук **Семёнкина Александра Вениаминовича**, заместителя генерального директора по космическим аппаратам и энергетике – начальника отделения Государственного научного центра Российской Федерации – федеральное государственное унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М. В. Келдыша» и кандидата физико-математических наук **Сигалаева Сергея Константиновича**, ведущего научного сотрудника отдела нанотехнологий Государственного научного центра Российской Федерации – федеральное государственное унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М. В. Келдыша», замечаний не содержится. В отзыве кандидата физико-математических наук, доцента **Смагуловой Светланы Афанасьевны**, главного научного сотрудника УНТЛ «Графеновые нанотехнологии» Физико-технического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова», замечаний не содержится.

На все замечания Денисом Юрьевичем Корниловым даны полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством публикаций в области

углеродных наноматериалов и позволяет оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан: новый способ получения тонких пленок восстановленного оксида графена на поверхности водной дисперсии оксида графена, путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии оксида графена потоком горячего воздуха, с последующим переносом полученных пленок на твёрдую подложку;

доказано: что изменение физико-химических свойств пленок восстановленного оксида графена зависит от длительности процесса пленкообразования, что демонстрирует возможность получения пленок с заданными свойствами путем изменения условий термообработки, а также концентрации и состава используемой дисперсии оксида графена.

предложен: нетрадиционный подход к прямому применению оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого химического источника тока, с высокой удельной разрядной емкостью, достигающей практических значений в 720 мА·ч/г, что превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов используемых при производстве первичных химических источников тока в 1,6-3,2 раз;

доказана: перспективность использования оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого химического источника тока, доказана зависимость изменения разрядной емкости оксида графена от содержания кислорода, площади поверхности, толщины слоя и токов разряда, что демонстрирует возможность изготовления первичных химических источников тока с заданными характеристиками путем изменения условий химического синтеза оксида графена и технологических условий получения катодных материалов на его основе

раскрыт: процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите, основанный на результатах исследования изменения структуры связей, морфологии поверхности и состава оксида графена при электрохимическом восстановлении, что обогащает научные знания в области оксида графена.

приведен: теоретический расчет емкости электрохимического восстановления оксида графена соответствующий 3292 Кл/г или 914 мА·ч/г; расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы Li|ОГ, удельная (весовая) энергоёмкость которого достигает 749 Вт·ч/кг, что превышает значения удельной (весовой) энергоёмкости современных гальванических элементов на 25-390% и таким образом

демонстрирует перспективность идеи использования оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого химического источника тока.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что:

раскрыт процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите на основе результатов исследования изменения структуры связей, морфологии поверхности и состава оксида графена при электрохимическом восстановлении, что вносит существенный вклад в расширение представлений в области свойств и применения оксида графена.

доказана зависимость емкости электрохимического восстановления оксида графена от содержания кислородсодержащих функциональных групп, что может рассматриваться как методика установления степени окисленности оксида графена дополняющая известные аналитические методики.

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

Разработан способ получения тонких пленок на основе восстановленного оксида графена на поверхности водной дисперсии оксида графена, путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии оксида графена потоком горячего воздуха, который открывает новые возможности для получения углеродных покрытий с заданными свойствами.

Представлено предложение по прямому применению оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого химического источника тока с высокой удельной разрядной емкостью.

Разработана и внедрена методика получения пористых электродов на основе оксида графена, которая открывает возможность создания катодных материалов химических источников тока с разрядной емкостью, достигающей 720 мА·ч/г, что превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов в 1,5-3 раза.

Представлена практическая реализуемость создания гальванического элемента на основе оксида графена, расчетная удельная энергоемкость которого может достигать 749 Вт·ч/кг, что на 25-390% превышает показатели энергоемкости современных первичных химических источников тока, таким образом применение гальванического элемента на основе оксида графена позволит увеличить время работы автономных электронных устройств и соответственно улучшить их потребительские свойства.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях по производству химических источников тока.



Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные данные получены с использованием современного сертифицированного аналитического оборудования с последующим анализом погрешностей определяемых величин и проверкой их воспроизводимости;

- выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о синтезе, строении и свойствах оксида графена и электроактивных материалов химических источников тока.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач, формулировании подходов к их решению, анализе данных из литературы по теме работы, проведении всех экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов и формулировании выводов, подготовке основных публикаций по выполненной работе, включая доклады на конференциях различного уровня.

На заседании диссертационного совета РХТУ.05.07 РХТУ «15» декабря 2020 года, принято решение о присуждении ученой степени доктора технических наук Корнилову Денису Юрьевичу.

Присутствовало на заседании 12 членов совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5 человек, в том числе в режиме видеоконференции 3 человека.

При проведении тайного голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

«за» 12 чел.

«против» нет

«воздержались» нет.

в том числе в режиме видеоконференции

«за» 3 чел

«против» нет

«воздержались» нет

Заместитель председателя диссертационного совета

доктор химических наук, профессор чл. -корр. РАН

 Е.В. Юртов

Ученый секретарь заседания диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент



А.Г. Мурадова