

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Корнилова Дениса Юрьевича на тему «Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических источников тока», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки)

В ближайшие 10-15 лет к приоритетам научно-технологического развития Российской Федерации отнесены такие направления как новые материалы, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии, причем разработки должны быть ориентированы на «сквозные» технологии, т. е. имеющие широкое межотраслевое значение. В связи с этим, в современном материаловедении осуществляются поиск перспективных материалов и развитие технологий, направленных на решение данных задач. Графеновые материалы в полной мере соответствуют приоритетам научно-технологического развития Российской Федерации, поскольку, они относятся к мультифункциональным материалам и обладают набором ценных свойств открывающих широкий спектр их применения для различных отраслей науки и техники, например: энергетики, электроники, сенсорики, композиционных материалов, фотоники, оптоэлектроники, биомедицинских приложений. Представленная диссертационная работа посвящена разработкеnanoструктурных функциональных материалов на основе оксида графена, исследованию их физико-химических свойств и установлению возможности применения свойств полученных материалов для модификации существующих и создания новых электроактивных компонентов химических источников тока, поэтому тема этой работы и приведенные в ней результаты, безусловно, **являются актуальными и своевременными.**

Научная новизна работы состоит в следующем:

Впервые представлен способ получения тонких пленок восстановленного оксида графена путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии оксида графена потоком горячего воздуха с последующим переносом полученных пленок на твердую подложку. Технология позволяет вести рост пленок «снизу вверх» поскольку транспорт исходных компонентов пленок происходит из жидкой среды (дисперсии оксида графена). Установлено изменение физико-химических свойств пленок восстановленного оксида графена в зависимости 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;

Впервые предложена и продемонстрирована возможность прямого применения оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого химического источника тока с высокой удельной разрядной емкостью, достигающей практических значений в $720 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, что превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов используемых при производстве первичных химических источников тока в 1,6-3,2 раз. Установлена 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;

Предложен процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите, основанный на результатах исследования изменения структуры связей, морфологии поверхности и состава оксида графена при электрохимическом восстановлении. Впервые приведен теоретический расчет емкости электрохимического восстановления оксида графена соответствующий $3292 \text{ Кл}/\text{г}$ или $914 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$;

Впервые, на основе практических результатов, произведен расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы $\text{Li}|\text{O}_2$, удельная (весовая) энергоемкость которого достигает $749 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$, что превышает значения удельной (весовой) энергоемкости литиевых гальванических элементов выпускаемых промышленностью на 25-390%.

Теоретическая и практическая значимость работы заключаются в следующем:

Данная работа создает задел для технических и технологических приемов и решений по применению оксида графена и в целом направлена на решение задач разработки новых функциональных наноматериалов с заданными свойствами, полученные сведения о свойствах функциональных материалов на основе оксида графена будут востребованы в лабораторных и технологических процессах при проектировании и прогнозировании характеристик химических источников тока.

Разработанный 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 открывает новые возможности для получения углеродных покрытий с заданными свойствами.

Разработанная методика получения пористых электродов на основе оксида графена открывает возможности создания катодных материалов химических источников тока с разрядной емкостью достигающей 720 мА·ч/г, что превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов в 1,6-3,2 раз.

В рамках оценки теоретической значимости полученных результатов, представлен процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите, демонстрирующий 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.

Представленная практическая реализуемость создания гальванического элемента на основе оксида графена, открывает широкие возможности для автономных электронных устройств, поскольку удельная энергоемкость литиевого первичного химического источника тока с катодом на основе оксида графена может достигать 749 Вт·ч/кг, что на 25-390% превышает показатели энергоемкости современных первичных химических источников тока, что пропорционально позволит увеличить время работы автономных электронных устройств и соответственно улучшить их потребительские свойства.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и выводов, списка литературы из 438 наименований и приложений. Работа изложена на 256 страницах, включающих 20 таблиц и 124 рисунка.

Во введении приведено обоснование актуальности диссертации, изложены формулировки цели и задач исследования, научной новизны, практической значимости и положений, выносимых на защиту.

Первая глава представляет собой объемный обзор литературы, посвященный описанию строения и свойств оксида графена, методам характеризации, получения и восстановления оксида графена. Большая часть главы посвящена механизмам восстановления оксида графена, таким как, термическое восстановление, СВЧ и фототермическое восстановление, электрохимическое восстановление и химическое восстановление. При рассмотрении современного состояния исследований оксида графена, автор отмечает, что оксид графена обладает собственными уникальными свойствами, такими как гидрофильность, которая позволяет получать устойчивые дисперсии на его основе в различных растворителях и используя разнообразные технологические приемы создавать материалы на основе оксида графена с различной структурой и формой, высокая химическая активность за счет содержащихся на поверхности чешуек оксида графена кислородсодержащих функциональных групп

способных вступать как в обратимые, так и в необратимые химические реакции с различными ионами и молекулами, возможность получения оксида графена с заданным составом путем варьирования условий синтеза, что в целом позволяет рассматривать оксид графена как самостоятельный наноматериал обладающий широкой областью применения. Но тем не менее современное состояние исследований демонстрирует, что оксид графена рассматривается как полупродукт на пути образования восстановленного оксида графена, таким образом существует необходимость исследования физико-химических свойств функциональных наноматериалов на основе оксида графена и установления возможности их прямого применения.

На основании рассмотренного материала автор делает выводы, обосновывающие актуальность, цель и основные направления работы.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методов проведения экспериментов и анализа. Важно отметить, что в работе были использованы современные инструментальные методы анализа: сканирующая электронная микроскопия; оптическая цифровая микроскопия; атомно-силовая микроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; спектроскопия комбинационного рассеяния света; ИК спектроскопия; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; термогравиметрический анализ; CHNS-анализ; рентгенофазовый анализ; метод сорбции и капиллярной конденсации азота (BET анализ); метод кислотно-основного титрования по Boehmu; электрохимические методы анализа.

В третьей главе приведены результаты комплекса исследований по определению влияния условий окисления на структуру связей оксида графена с целью установления возможности увеличения содержания кислородсодержащих функциональных групп в оксиде графена. Были получены образцы оксида графена, синтез которых проводился с различной навеской окислителя и с различным временем окисления. К основным результатам главы следует отнести то, что определена возможность направленного изменения содержания кислорода в оксиде графена путем изменения физико-химических условий синтеза. Установлено, что содержание кислорода в оксиде графена зависит в большей степени от длительности проведения стадии окисления, чем от концентрации окислителя, что подтверждается: методом CHNS-анализа снижением содержания углерода по мере увеличения времени окисления; методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии снижением отношения $sp^2/C1s$ по мере увеличения количества окислителя и времени окисления; методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изменением отношения интенсивностей D- и G-линий, указывающих на увеличение содержания в оксиде графена sp^3 -гибридизованных атомов углерода по мере

увеличения продолжительности стадии окисления; методами РФЭС и кислотно-основного титрования изменением кислородсодержащих функциональных групп входящих в состав оксида графена от длительности окисления.

В четвертой главе приводятся результаты исследований физико-химических свойств пленок из оксида графена, полученных различными способами, и их изменений в зависимости от условий получения и обработки.

Приведены технологические подходы получения пленок из спиртовой и водной дисперсий оксида графена методом spin coating и dip coating, исследована зависимость изменения физико-химических свойств пленок от условий термического и химического восстановления.

Приведена ранее не встречающаяся в литературных источниках методика получения многослойных пленок восстановленного оксида графена путем направленной термической обработки поверхности водной дисперсии оксида графена потоком горячего воздуха, с последующим переносом полученных пленок на твёрдую подложку, установлена зависимость изменения физико-химических свойств полученных пленок (толщины и удельного поверхностного сопротивления) от условий получения.

Представлены образцы наногетероструктурных пленок оксид графена/Al/оксид графена полученные путем совмещения технологии dip coating (для оксида графена) и магнетронного напыления (для наночастиц алюминия).

В пятой главе диссертации проведена разработка методики синтеза объемных материалов на основе оксида графена.

Представлены результаты исследований по разработке методики синтеза микросфер из дисперсии оксида графена, установлена степень влияния условий получения микросфер на их диаметр, объемную структуру и степень окисленности.

Представлены результаты исследований по разработке методики синтеза аэрогелей из гидрогелей оксида графена и создания электродов на их основе. Установлено, что структура аэрогелей представляет собой сообщающиеся поры открытого типа. Определено, что снижение содержания оксида графена в гидрогеле приводит к увеличению площади поверхности в аэрогеле. Выявлено изменение диаметра пор для аэрогелей, полученных из гидрогелей с различным содержанием оксида графена.

В шестой главе диссертации представлены результаты исследования по установлению возможности применения функциональных материалов на основе оксида графена в химических источниках тока.

Представлены результаты исследования возможности модификации порошкообразного катодного материала литий-ионного аккумулятора состава

$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ путем нанесения на поверхность частиц покрытия из восстановленного оксида графена, определены основные емкостные характеристики модифицированных катодных материалов, демонстрирующие в сравнении с не модифицированным катодным материалом увеличение разрядной емкости при больших токах разряда.

Представлены исследования возможности применения оксида графена в качестве ингибитора коррозии токовода положительного электрода вторичного литиевого химического источника тока. Коррозионностойкое покрытие алюминиевого токовода было получено в виде пленки из оксида графена методом аэрозольного нанесения спиртовой дисперсии оксида графена. Полученное покрытие способствует снижению взаимодействия коррозионных агентов и улучшению циклического ресурса и емкостных характеристик катода литий-ионного аккумулятора.

Представлены исследования возможности применения микросфер из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора.

Представлены результаты исследования возможности использования оксида графена в форме пленки, порошка и аэрогеля в качестве положительного электрода вторичного литиевого химического источника тока. Определено изменение удельной емкости электроактивного материала в зависимости от используемой формы оксида графена в электроде.

Исследовано влияние площади поверхности и толщины слоя пористого электрода на основе оксида графена на электрохимические характеристики при использовании в качестве положительного электрода первичного химического источника тока. Установлено, что разрядная емкость оксида графена превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов используемых при производстве первичных химических источников в 1,6-3,2 раз. Представлены результаты исследования электрохимического восстановления оксида графена с разным уровнем содержания кислорода, установлена зависимость изменения емкостных характеристик оксида графена от содержания кислородсодержащих функциональных групп. Представлены результаты анализа изменений в оксиде графена при разряде. Установлено, что по мере снижения напряжения при электрохимическом восстановлении оксида графена на его поверхности образуются продукты реакции от наночастиц до сплошных покрытий.

В заключительной седьмой главе диссертации, обобщающей все результаты, описанные выше, автором исследован процесс электрохимического восстановления оксида графена. Представлены результаты исследования изменения структуры связей,

морфологии поверхности и состава оксида графена при электрохимическом восстановлении в литиевом электролите. Определены продукты, образующиеся на поверхности оксида графена при электрохимическом восстановлении. Предложен процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите. Приведен теоретический расчет емкости электрохимического восстановления оксида графена. Установлено, что емкость электрохимического восстановления оксида графена может являться индикатором степени окисленности оксида графена дополняющим известные аналитические методики. На основе практических результатов, произведен расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы Li|оксид графена, удельная (весовая) энергоемкость которого превышает значения удельной (весовой) энергоемкости литиевых гальванических элементов выпускаемых промышленностью на 25-39%.

В заключении приведены выводы по результатам диссертационной работы.

Диссертационная работа хорошо оформлена, изложение материалов в ней вполне последовательно и достаточно полно освещает позицию автора по обсуждаемому вопросу. Однако в ней можно сделать следующие замечания:

1. Работа демонстрирует увеличение разрядной емкости катодного материала благодаря его модификации восстановленным оксидом графена, однако каковы причины и каков механизм этого явления в диссертационной работе подробно не анализируется за исключением предположения, что это «может быть связано с электрохимическим восстановлением оксида графена и увеличением электропроводности пленки из восстановленного оксида графена»;

2. В главе 4.1 установлена возможность получения прозрачных пленок из спиртовой дисперсии оксида графена методом spin coating со светопропусканием от 74 до 88%. Однако, с какой целью нужны пленки с такими характеристиками, в работе не рассмотрено;

3. В работе приводится, что электрохимический потенциал алюминиевой фольги, покрытой слоем оксида графена (отн. литиевого электрода сравнения) составляет 3,8 В при этом верхний порог разрядного напряжения пористых электродов из оксида графена варьируется от 2,5 до 2 В. С чем связана разница напряжения разомкнутой цепи и среднего напряжения разряда?

4. В диссертационной работе автором при изготовлении пористых электродов из оксида графена не используются связующие и электропроводные добавки. Следовало бы указать, в чем преимущество таких электродов.

Сделанные замечания ни в коей мере не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. Достоверность полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, в том числе инструментальных методов анализа, необходимых для решения поставленных задач, воспроизводимостью результатов с опубликованными данными, представленными в рецензируемых научных изданиях. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы. Практическая значимость подтверждается приведенными в приложении к работе актами внедрения при проектировании и производстве высокоэнергоемких химических источников тока в ООО «АкКо Лаб» (г. Москва) и ETV Energy ltd (Ramat-Gan, Israel).

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 14 научных конференций и опубликованы в 18 статьях (12 работ индексировано в Scopus и Web of Science), из них: 17 статей в научных рецензируемых изданиях рекомендованного перечня ВАК, 4 патентах на изобретение РФ и 1 международном патенте на изобретение.

По своему содержанию диссертационная работа Корнилова Дениса Юрьевича соответствует паспорту специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы в части пунктов 3.1. Экспериментальные исследования процессов получения и технологии наноматериалов, формированияnanoструктур на подложках, синтеза порошков наноразмерных простых и сложных оксидов, солей и других соединений, индивидуальных металлов и сплавов, в том числе редких и платиновых металлов; 3.2. Выявление влияния размерного фактора на функциональные свойства и качества наноматериалов; 3.3. Исследование фазовых равновесий и поверхностных явлений в наноматериалах; 3.4. Моделирование структуры, свойств и процессов получения наноматериалов; 3.5. Исследование процессов нанесения покрытий из nanostructured materials на различные наполнители; 3.7. Исследование структуры, свойств и технологии композиционных nanostructured materials; 3.9. Новые технологические процессы с участием nanostructured materials.

Диссертация Д. Ю. Корнилова представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные физико-химические, технические и технологические решения по применению оксида графена для модификации существующих и создания новых электроактивных компонентов

химических источников тока, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Корнилов Денис Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук (научная
специальность 05.27.06 – Технология
и оборудование для производства
полупроводников, материалов и
приборов электронной техники),
профессор,
проректор по научной работе
НИУ МИЭТ

«25» ноября 2020 г.



/Гаврилов С. А./

М.П.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

Почтовый адрес: 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1

Контактный телефон: (499) 731-22-79

Электронная почта: rnd@miee.ru