

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Корнилова Дениса Юрьевича

«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

Актуальность темы диссертационной работы

Уникальные свойства двумерных материалов привлекли внимание ученых всего мира после вручения в 2010 году Нобелевской премии по физике А. Гейму и К. Новоселову за «передовые опыты с двумерным материалом – графеном». Такие материалы имеют ряд необычных свойств, так, графен имеет очень высокую удельную поверхность, высокие механические характеристики, высокую подвижность носителей заряда, хорошую оптическую прозрачность, электропроводность и теплопроводность, что делает графен перспективным материалом для использования в самых различных приложениях. За последние годы во всем мире было реализовано множество инновационных проектов, программ и мероприятий направленных на исследование графена и его производных, но тем не менее развитие графеновых технологий все еще находится на начальной стадии, и практическое применение свойств графеновых материалов является одной из первостепенных и важных задач современного материаловедения в области углеродных наноматериалов. Таким образом, разработка прототипов перспективных устройств на основе графеновых материалов является важной задачей не только прикладного, но и фундаментального характера. Все это позволяет утверждать, что диссертационная работа Корнилова Д. Ю. посвященная созданию на основе оксида графена нового электродного наноматериала для химических источников тока, безусловно имеет актуальный характер.

Научная новизна диссертационной работы

В работе Корнилова Д. Ю. проведены исследования, позволившие получить ряд оригинальных результатов:

1. Впервые представлен 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 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.

2. 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 $720 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$, 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.

3. 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 $914 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$.

4. 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

В диссертационной работе Корнилова Д. Ю. на основании выполненных обобщений получен ряд важных теоретических и практических результатов, к которым в первую очередь следует отнести:

– 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.

– 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.

Достоверность научных положений и выводов

Полученные в диссертации Корнилова Д. Ю. результаты не противоречат известным результатам отечественных и зарубежных исследователей. Все заявленные пункты научной новизны и выводов диссертации полностью обоснованы, что обусловлено статистически значимым массивом данных, полученных с применением современных физико-химических методов анализа, таких как 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, метод кислотно-основного титрования по Боэму, электрохимические методы анализа.

Результаты, представленные в диссертации, являются достоверными и полностью согласуются с общепринятыми естественно-научными законами и представлениями. Подтверждением достоверности и новизны, полученных в работе результатов, являются

публикации в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах: Journal of Electroanalytical Chemistry, Перспективные материалы, Физикохимия поверхности и защита материалов, Термофизика высоких температур, Оптика и спектроскопия, Неорганические материалы, Электрохимия, Журнал неорганической химии, которые входят в системы цитирования Web of Science и Scopus. Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных всероссийских и международных конференциях в области технологии функциональных наноматериалов, электрохимии и энергетики.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач, формулировании подходов к их решению, разработке экспериментальных методик, проведении экспериментов по синтезу и исследованию образцов функциональныхnanoструктурных материалов на основе оксида графена, обработке, анализе и обобщении полученных результатов и формулировании выводов.

Краткая характеристика основного содержания диссертации

Диссертация Корнилова Дениса Юрьевича состоит из введения, семи глав, заключения и выводов, списка цитируемой литературы, общим объемом 256 страниц, включая 124 рисунка, 20 таблиц и библиографию, содержащую 438 наименований.

В введении обоснована актуальность работы, показана научная новизна и практическая значимость. Изложены цели и задачи диссертационной работы, описаны объекты и методы исследования. Приводятся положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, данные по апробации работы.

В главе 1 представлен обзор литературы по строению, свойствам, методам получения и восстановления оксида графена а также возможностям их применения в прозрачных электропроводных покрытиях, химических сенсорах, топливных элементах, литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах. В конце главы 1 дается обоснование актуальности диссертационной работы с учетом современного состояния исследований в данной области.

В главе 2 представлены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики получения дисперсии оксида графена с различной концентрацией, методику получения катодного материала литий-ионного аккумулятора, методики изготовления катодов и анодов литий-ионных аккумуляторов, перечислены физико-химические методы анализа используемые в работе.

В 3 главе исследовано влияние условий окисления на структуру связей оксида графена. Получены образцы оксида графена синтез которых проводился с различной навеской окислителя и с различной выдержкой после добавления в реакционную смесь окислителя. Полученные образцы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии, кислотно-основного титрования по Боэмю, CHNS-анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа. На основе проведенных исследований установлена возможность варьирования содержания кислорода в оксидах графена путем изменения физико-химических условий синтеза. Определено, что содержание кислорода в оксидах графена зависит в большей степени от длительности проведения стадии окисления чем от концентрации окислителя. По результатам РФЭС и кислотно-основного титрования установлены кислородсодержащие функциональные группы входящие в состав ОГ, а именно: карбоксильные, карбонильные, гидроксильные, эпоксидные. Установлена зависимость увеличения содержания кислородсодержащих функциональных групп от длительности окисления.

Глава 4 посвящена исследованию физико-химических свойств пленок из оксида графена полученных различными способами и их изменению в зависимости от условий получения и обработки.

Представлены результаты работ по определению влияния восстанавливающих агентов и условий восстановления на удельное поверхностное электрическое сопротивление пленок оксида графена методом «*spin coating*», а также по установлению влияния температуры при термическом восстановлении на структуру и электрофизические свойства пленок полученных методом «*dip coating*». Установлена возможность получения прозрачных пленок из спиртовой дисперсии оксида графена методом «*spin coating*» со светопропусканием от 74 до 88 % и удельным поверхностным электрическим сопротивлением от 7,7 до 26,8 кОм/□. Определено, что на различных этапах обработки тонких прозрачных пленок оксида графена химическими и термическим способами происходит изменение структуры углеродного остова пленок и трансформация дефектной ситуации, связанная с перестройкой функциональных групп и изменением их состава.

Представлена практическая реализуемость оригинальной идеи 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 твердую подложку. Проведено исследование свойств полученных пленок, установлено изменение их физико-химических свойств 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.

Разработана методика создания наногетероструктурных пленок оксид графена/алюминий/оксид графена путем чередования методики «*dip coating*» для нанесения

оксида графена и магнетронного напыления для нанесения слоев алюминия. Установлена зависимость толщины образующегося покрытия оксида графена от скорости извлечения подложки из дисперсии оксида графена. Выявлен эффект повторения структуры поверхности покрытия оксида графена слоем наночастиц алюминия.

В 5 главе представлены результаты экспериментальных работ по разработке методики синтеза 3D материалов из дисперсии оксида графена.

Представлены результаты исследований по разработке методики синтеза полых сфер из дисперсии оксида графена. Установлено, что в зависимости от условий синтеза возможно изменять диаметр и объемную структуру образующихся сфер, условия термической обработки позволяют изменять степень восстановления оксида графена.

Представлены результаты исследований по разработке методики синтеза аэрогелей из высококонцентрированной дисперсии (гидрогеля) оксида графена методом сублимационной сушки, а также создания электродов на их основе. Исследовано изменение структуры и площади поверхности аэрогелей в зависимости от содержания оксида графена в исходном материале – гидрогеле. Определено изменение диаметра пор для аэрогелей, полученных из гидрогелей с различным содержанием оксида графена. Установлено что снижение содержания оксида графена в гидрогеле приводит к увеличению площади поверхности аэрогелей.

Глава 6 посвящена исследованию возможности применения функциональных материалов на основе оксида графена в химических источниках тока.

Представлены результаты исследования возможности модификации порошкообразного катодного материала литий-ионного аккумулятора состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ покрытием из восстановленного оксида графена, полученным путем обработки порошкообразного катодного материала в спиртовой дисперсии оксида графена с последующей высокотемпературной обработкой. Определены основные емкостные характеристики модифицированных катодных материалов, демонстрирующие в сравнении с исходным катодным материалом увеличение разрядной емкости при высоких токах разряда.

Исследована возможность применения оксида графена в качестве ингибитора коррозии алюминиевого токовода литий-ионного аккумулятора. Коррозионностойкое покрытие алюминиевого токовода представляло собой пленку, полученную путем аэрозольного нанесения спиртовой дисперсии оксида графена. Электрохимические исследования продемонстрировали значительные отличия в характеристиках между покрытыми и не покрытыми образцами тоководов. В ходе циклирования, для образцов, содержащих коррозионностойкое покрытие, наблюдалась более стабильная работа катодного

материала 163-169 мАч/г, в случае использования исходной алюминиевой фольги в качестве токовода емкость катодного материала составила 144-152 мАч/г.

Представлены исследования возможности применения микросфер из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора. По результатам электрохимического циклирования была установлена удельная емкость материала в 185 мАч/г. В ходе циклических испытаний было установлено, что в первых шести циклах зарядная емкость исследуемых образцов находилась в интервале от 245 до 200 мА·ч/г, при этом емкость заряда превышала емкость разряда до 25%, что указывает на наличие в восстановленном оксиде графена необратимой емкости, в связи с чем автором была предпринята оценка возможности использования оксида графена в качестве электроактивного материала вторичного химического источника тока, для чего были изготовлены электроды на основе оксида графена в форме пленки, порошка и аэрогелей. Установлено 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 по мере увеличения площади поверхности пористых электролов увеличивается их удельная емкость. Исследованы электрохимические характеристики оксида графена с разным уровнем содержания кислорода, установлено что по мере увеличения содержания кислорода в оксиде графена увеличивается удельная разрядная емкость материала. Проведен анализ изменений в оксиде графена по мере разряда, установлена зависимость разрядной емкости оксида графена от содержания кислородсодержащих функциональных групп.

Таким образом по результатам главы 6 впервые предложена и продемонстрирована возможность прямого применения оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого химического источника тока, с разрядной емкостью достигающей 720 мА·ч/г, что превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов в 1,6-3,2 раз.

Глава 7 посвящена исследованию процесса электрохимического восстановления оксида графена. Проведен анализ образцов оксида графена до электрохимического восстановления и после. Установлено изменение структуры связей в оксиде графена по мере протекания электрохимического восстановления. Автором 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 914 мА·ч/г. На основе практических результатов, впервые произведен расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы Li|оксид графена, удельная (весовая) энергоемкость которого достигает 749 Вт·ч/кг, что превышает значения удельной (весовой) энергоемкости литиевых гальванических элементов выпускаемых промышленностью на 25-390%.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. Хотелось бы услышать личное мнение автора о возможных областях применения гальванического элемента электрохимической системы Li|оксид графена;
2. При изготовления пористых электродов из оксида графена для химических источников тока, автором применяется метод сублимационной сушки, который является не традиционным в производстве химических источников тока, следовало бы это указать как новизну работы;
3. Чем определен форм-фактор электрохимической ячейки из ламинированного алюминия? Возможно ли использовать электроды на основе аэрогеля оксида графена для изготовления цилиндрических химических источников тока?

Приведенные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Д. Ю. Корнилова. Цель и задачи, поставленные в диссертации, полностью достигнуты. Положения, выносимые на защиту, соответствуют содержанию работы. Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, направленную на решение актуальной проблемы разработки нового электродного наноматериала для высокоэнергоемких химических источников тока используя новые технологии и материалы, относящиеся к оксиду графена. Внедрение результатов диссертационной работы при проектировании и производстве высокоэнергоемких химических источников тока подтверждается актами внедрения ООО «АкКо Лаб» (г. Москва) и ETV Energy ltd (Bar Ilan University, Department of Chemistry) (Ramat-Gan, Israel).

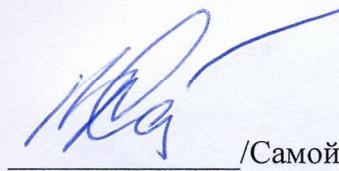
Диссертация свидетельствует о проведении автором значительного количества многолетних исследований, публикации охватывают временной интервал с 2014 по 2020 годы. Результаты диссертационного исследования опубликованы в 18 работах (12 работ индексировано в Scopus и Web of Science), из них: 17 статей в научных рецензируемых изданиях рекомендованного перечня ВАК, 4 патентах на изобретение РФ и 1 международном патенте на изобретение. Результаты также отражены в 19 тезисах докладов, представленных на 4 национальных и 10 международных научных конференциях. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Структура и содержание диссертационной работы соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы, в пунктах 1.1, 1.5, 1.6, 1.8 области исследований.

Диссертационная работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 №842), предъявляемых 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 05.17.11 – Технология
силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов),
начальник управления
научно-технического
развития АО «НИИграфит»


/Самойлов В. М./

«27 ноября 2020 г.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит»

Почтовый адрес: 111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2, с. 1

Контактный телефон: 89166089649

Электронная почта: vsamoylov@niigrafit.org



Подпись Самойлова Владимира Марковича заверяю

