



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

ИНН 7804040077, ОГРН 1027802505279,
ОКПО 02068574
Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251
тел.: +7(812)297 2095, факс: +7(812)552 6080
office@spbstu.ru

17.11.2020 № 34/255
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
ФГАОУ ВО Санкт-Петербургского
политехнического университета
Петра Великого
д.т.н., профессор, чл.-корр. РАН
/Сергеев В. В./
» ноября 2020 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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).

Актуальность работы

В диссертационной работе Корнилова Д. Ю. сформулирована и решена задача, систематического физико-химического исследования свойств оксида графена в различных формах для создания на его основе новых электродных наноматериалов для высокоэнергоемких литиевых химических источников тока. Интерес к данному материалу связан с его уникальными свойствами, такими как гидрофильность, протонная проводимость, высокая химическая активность, возможность направленного изменения стехиометрического состава, а именно количества и типа кислородсодержащих функциональных групп во время синтеза или последующего восстановления с использованием различных восстановителей или условий восстановления, что позволяет управляемо варьировать его свойствами и в целом рассматривать оксид графена как самостоятельный наноматериал обладающий широкой областью применения.

В качестве объектов исследования диссидентом был выбран широкий ряд функциональных материалов на основе оксида графена с различной стехиометрией, размерами и формой.

Благодаря своим свойствам, эти материалы могут быть использованы для модификации существующих или создания новых электроактивных компонентов химических

источников тока. Таким образом, цели и задачи диссертационного исследования, связанного с определением практических аспектов получения функциональных наноматериалов на основе оксида графена, установлением закономерностей влияния технологии получения на их структуру, химические и физические свойства, актуальны, развивают современные нанотехнологии, позволяют разрабатывать новые паноматериалы для индустрии наносистем и современного материаловедения.

Целью диссертационной работы являлась разработка физико-химических принципов создания функциональных наноструктурных материалов на основе оксида графена, установлении особенностей их строения и свойств, определении возможности их применения для модификации существующих и создания новых электроактивных компонентов химических источников тока. Установлении процесса электрохимического восстановления оксида графена.

Содержание

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и выводов, списка цитируемой литературы, включающего 438 наименований, и приложений. Общий объем работы 256 страниц.

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

В первой главе автором приведен подробный литературный обзор отражающий современное состояние методов и технологий, используемых для получения оксида графена, характеристики свойств оксида графена, приводятся сведения о проявляемых перспективных свойствах и способах восстановления оксида графена, представлены примеры использования материалов на основе оксида графена в прозрачных электропроводных покрытиях, химических сенсорах, топливных элементах, литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах.

В второй главе описаны методики получения дисперсии оксида графена, высококонцентрированной дисперсии оксида графена (гидрогеля), методика получения катодного материала литий-ионного аккумулятора, методики изготовления катодов и анодов химических источников тока, приводятся методы исследований.

В третьей главе исследована возможность изменения содержания кислородсодержащих функциональных групп в оксиде графена путем изменения физико-химических условий синтеза. Получены образцы оксида графена синтез которых проводился с различной концентрации окислителя и временем окисления. Представлены результаты

исследования полученных образцов методами: CHNS-анализа, РФА, КРС, РФЭС, ТГА и ИК спектроскопии.

В четвертой главе диссертации приводятся результаты исследований физико-химических свойств пленок из оксида графена полученных различными способами и их изменение в зависимости от условий получения и обработки. Приведены технологические подходы получения образцов пленок оксида графена методами spin coating и dip coating. 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 рассмотрены результаты исследований по разработке методики синтеза 3D материалов из дисперсии оксида графена. Представлены методики синтеза полых сфер из дисперсии оксида графена и синтеза аэрогелей из оксида графена и создания электродов на их основе. Исследована зависимость изменения структуры, пористости и площади поверхности аэрогелей оксида графена от концентрации оксида графена в исходном продукте – гидрогеле.

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 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ покрытием из восстановленного оксида графена. Представлены результаты исследования электрохимического восстановления оксида графена с разным уровнем содержания кислорода. Представлены результаты анализа изменений в оксиде графена по мере разряда.

В седьмой главе диссертации представлены результаты исследования продуктов реакции, образующихся на поверхности оксида графена при электрохимическом восстановлении. 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. Приведен теоретический расчет емкости электрохимического восстановления оксида графена. На основе практических результатов, произведен расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы $\text{Li}|\text{оксид графена}$.

В заключении приведены выводы по результатам диссертационной работы.

Достоверность результатов и выводов

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, определяется и подтверждается достаточным количеством проведенных экспериментов, применением качественных и

количественных физико-химических методов анализа (сканирующая электронная микроскопия, оптическая цифровая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, ИК спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, термогравиметрический анализ, СННС-анализ, рентгенофазовый анализ, метод сорбции и капиллярной конденсации азота), а также теоретически аргументированной интерпретацией полученных результатов. Работа написана ясным языком, результаты и их обсуждение изложены последовательно и логически не противоречиво. Задачи, поставленные в диссертационной работе, четко сформулированы, выбор объектов исследования аргументирован, выводы и основные научные положения обоснованы, соответствуют содержанию, поставленным целям и выполненным задачам.

Научные результаты, отражающие основные положения диссертации, опубликованы в 18 научных трудах, из которых 12 статей в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования (Web of Science и Scopus), 17 статей в научных рецензируемых изданиях рекомендованного перечня ВАК, получены 4 патента РФ и 1 международный патент. Апробация работы проходила на 4 национальных и 10 международных научных конференциях. Внедрение результатов диссертационной работы при проектировании и производстве высокоэнергоемких химических источников тока подтверждается актами внедрения ООО «АкКо Лаб» (г. Москва) и ETV Energy ltd (Ramat-Gan, Israel).

Достоверность полученных автором результатов и научных положений диссертации подтверждается согласованностью с опубликованными данными. Автореферат соответствует тексту диссертации, а публикации автора полно и всесторонне отражают содержание работы

При анализе работы были сделаны следующие замечания:

1. В тексте диссертации имеются неточности и опечатки, а именно: в разделе 4.2.3 Выводы, имеется опечатка, а именно, не указываются толщины пленок, полученных методом dip coating, при этом в разделе 4.2.2 толщина данных пленок приводится;

2. В разделе 6.4 диссертации при исследовании возможности использования оксида графена в форме пленки, порошка, аэрогеля в качестве электроактивного материала литиевого химического источника тока разряд образцов производился до напряжения 1,5 В, а в разделе 6.5 при исследовании влияния площади поверхности и толщины слоя аэрогеля на основе оксида графена на электрохимические характеристики разряд образцов производился до напряжения 1,0 В, с чем связан выбор нижнего порога напряжения?

3. В разделе 5.1 указывается, что при разработке методики получения микросфер из оксида графена использовалось вакуумное масло ВМ-1, не совсем понятно, с чем связан выбор данного масла?

4. В главе 7 указывается, что наличие в ОГ функциональных групп способствует образованию водородных связей с интеркалированными молекулами воды, соответственно, оказывает ли наличие влаги в оксиде графена влияние, на срок хранения химического источника тока?

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

Заключение

Диссертационная работа Корнилова Дениса Юрьевича «Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических источников тока», представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие нанотехнологии и наноматериалов. По актуальности, обоснованности научных положений и выводов, научной новизне диссертация соответствует требованиям п.п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к докторским диссертациям. Автор работы, Корнилов Денис Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки).

Доклад Корнилова Д.Ю. заслушан на семинаре Высшей инженерно-физической школы СПбПУ Петра Великого. Отзыв составил профессор Высшей инженерно-физической школы СПбПУ Петра Великого доктор физико-математических наук Филимонов Алексей Владимирович. Отзыв обсужден и одобрен на заседании Высшей инженерно-физической школы СПбПУ Петра Великого 12 ноября 2020 года (протокол № 15).

Директор Высшей инженерно-физической школы

СПбПУ Петра Великого,

доктор физико-математических наук, доцент

Журихина Валентина Владимировна

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

195251, Политехническая 29, Россия, Санкт-Петербург,

Телефон: 8 (812) 5527516

E-mail: filimonov@rphf.spbstu.ru

