

От Редакции

В данном разделе журнала публикуется материал о защите первой в нашей стране докторской диссертации по графеновой тематике. Научный консультант работы – доктор химических наук, действительный член Российской академии естественных наук, профессор Губин Сергей Павлович, главный научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, научный руководитель ООО «АкКо Лаб».

*

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.105

Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических источников тока

Корнилов Д.Ю.

"АкКо Лаб" ООО, <http://www.akkolab.ru/>

Москва 107143, Российская Федерация

E-mail: kornilovdenis@rambler.ru

Поступила 18.03.2021, рецензирована 22.03.2021, принята 24.03 2021

Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиным

Аннотация: Представлен материал защиты диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук - первой в России докторской диссертации по графеновой тематике. Отмечена актуальность поиска новых электроактивных наноматериалов для источников тока портативной электронной техники в условиях ее высокого энергопотребления при её миниатюризации и повышения быстродействия, охарактеризован объект исследований – оксид графена в качестве катодного материала для литиевых химических источников тока, сформулирована постановка задач исследования, перечислены используемые физико-химические методы анализа.

Ключевые слова: химические источники тока, катодные материалы оксид графена

УДК 541.1:539.23

Для цитирования: Корнилов Д.Ю. Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических источников тока. *РЭНСИТ*, 2021, 13(1):105-108. DOI: 10/17725/rensit.2021.13.105.

Graphene oxide - a new electrode nanomaterial for chemical current sources

Denis Yu. Kornilov

"АкКо Лаб" LLC, <http://www.akkolab.ru/>

Moscow 107143, Russian Federation

E-mail: kornilovdenis@rambler.ru

Received March 18, 2021, peer-reviewed March 22, 2021, accepted March 24, 2021

Abstract: The material of the defense of the dissertation for the degree of Doctor in Engineering Sciences is presented. The relevance of the search for new electroactive nanomaterials for current sources of portable electronic equipment in conditions of its high energy consumption with its miniaturization and increase in performance is noted, the object of research is characterized – graphene oxide as a cathode material for lithium chemical current sources, the formulation of research tasks is formulated, the physicochemical methods of analysis.

Keywords: chemical current sources, cathode materials graphene oxide

UDC 541.1: 539.23

For citation: Denis Yu. Kornilov. Graphene oxide is a new electrode nanomaterial for chemical current sources. *RENSIT*, 2021, 13(1):105-108. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.105.

15 декабря 2020 года на Диссертационном совете Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева 05.07 состоялась защита Корниловым Денисом Юрьевичем диссертации под названием «Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических источников тока» на соискание ученой степени доктора технических наук.

В докладе соискателя было изложено содержание представленной диссертации: отмечена актуальность поиска новых электроактивных наноматериалов для источников тока портативной электронной техники в условиях ее высокого энергопотребления при её миниатюризации и повышения быстродействия, охарактеризован объект исследований – оксид графена в качестве катодного материала для литиевых химических источников тока (в отличие от оксидов переходных металлов – катодных материалов повсеместного использования), сформулирована постановка задач исследования, перечислены используемые физико-химические методы анализа.

Объектом исследований являлся широкий ряд функциональных материалов на основе оксида графена с различной стехиометрией, размерами и формой:

- пленки из оксида графена полученные из дисперсии оксида графена методом spin coating;
- пленки из оксида графена полученные из дисперсии оксида графена методом dip coating;
- пленки из восстановленного оксида графена полученные путем направленного нагрева поверхности дисперсии оксида графена;
- сферы из восстановленного оксида графена полученные путем капельного введения в дисперсию оксида графена разогретого масла;
- аэрогели на основе оксида графена полученные методом сублимационной сушки высококонцентрированной дисперсии оксида графена.

Здесь необходимо уточнить, что в соответствии с словарем ISO/TS80004-13 международной организации по стандартизации [1] к графеновым материалам относятся:

- Графен – монослой атомов углерода.
- Двухслойный графен – материал, состоящий из двух слоев углерода.
- Трехслойный графен – материал, состоящий из трех слоев атомов углерода.
- Многослойный графен – материал, содержащий от 3-х до 10-ти слоев атомов углерода.
- Турбостатный двухслойный графен – двухслойный графен, слои которого находятся в произвольной азимутальной ориентации относительно друг друга.
- Оксид графена (ОГ) – химически модифицированный графен, полученный путем окисления и эксфолиации графита.
- Восстановленный оксид графена (ВОГ) – форма оксида графена после химического, термического, микроволнового, фотохимического, фототермического или микробного/бактериального восстановления. Данная классификация согласуется с публикациями [2-4], указывающими на наличие практически подтвержденных уникальных свойств в графеновых материалах, состоящих не более чем из 10 слоев атомов углерода.

Например, однослойный графен обладает большой площадью поверхности, которая составляет 2640 м²/г [5], высокой электропроводностью, высокой подвижностью носителей тока ($2 \cdot 10^5$ см²/(В·с)) [6].

Графен способен выдерживать токи, превышающие 10⁷ А/см² [7].

Графен – прочный материал, модуль Юнга которого составляет 1ТПа [8], он может подвергаться 20% деформации без нарушений в кристаллической решетке [9].

Теплопроводность монослоя графена составляет 5000 Вт/(м·град) [10], что в 10 раз выше значений меди.

Коэффициент оптического пропускания в графене достигает 97.7% [11].

Кроме того, к преимуществам графеновых материалов относится возможность их получения различными способами. При этом, различные способы и технологические приемы синтеза графеновых материалов позволяют получать их

в различной форме, что можно отнести к еще одному преимуществу данного материала.

Однако, в группе графеновых материалов оксид графена рассматривается как промежуточное звено при получении восстановленного оксида графена – материала очень близкого по свойствам к идеальному графену. Но для оксида графена характерны не менее важные свойства, такие как: гидрофильность, протонная проводимость, высокая реакционная способность, возможность получения материала с заданным химическим составом или формой, что в случае установления прямого применения представленных свойств позволит рассматривать оксид графена как самостоятельный наноматериал.

В связи с этим в представленной работе был проведен комплекс исследований физико-химических свойств оксида графена в зависимости от условий синтеза и восстановления, условий получения и формы объектов исследования. Были разработаны: spin-coating и dip coating методики получения тонких пленок оксида графена; новый способ получения тонких пленок восстановленного оксида графена направленной термообработкой поверхности водной дисперсии оксида графена; методика получения микросфер из восстановленного оксида графена путем смешения масла с водной дисперсией оксида графена; методика получения аэрогелей из оксида графена; методика получения гетероструктур ОГ/Al/ОГ, где слои оксида графена были получены методом dip coating, а слои алюминия методом магнетронного напыления.

Были установлены и проанализированы изменения свойств объектов исследования от условий получения, условий термообработки, применяемых восстановителей. Полученные результаты послужили основой в исследовании возможности применения оксида графена во вторичных химических источниках тока (литий-ионных аккумуляторах) в качестве: добавки в катодные материалы, а именно покрытия из восстановленного оксида графена на поверхности микрочастиц катодного материала состава $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$; ингибитора коррозии коллектора тока, а именно покрытия из оксида графена на поверхности алюминиевого токовода; анодного материала в виде полых сфер из восстановленного оксида графена;

катодных материалов в виде пленок, порошков и аэрогелей оксида графена.

При этом результаты электрохимических исследований оксида графена позволили установить высокие значения электрохимического потенциала по отношению к литию и высокие значения необратимой энергоёмкости, зависящие от площади поверхности объектов исследования, что указало направление дальнейших исследований, а именно установление влияния степени окисленности и площади поверхности на энергоёмкостные характеристики аэрогелей на основе оксида графена.

Кроме того, комплексом физико-химических методов исследований был проведен анализ аэрогелей на основе оксида графена по мере разряда. В результате этого анализа установлено, что при электрохимическом восстановлении оксида графена на его поверхности образуются частицы размером около 20 нм, количество которых при разряде до 2.0 В увеличивается, а при достижении напряжения 1.5 В наблюдается достаточно плотный слой частиц, который при достижении напряжения 1 В приобретает вид сплошного массивного покрытия. Также была установлена зависимость изменения содержания кислородсодержащих функциональных групп по мере разряда.

Результаты позволили установить продукты, образующиеся при разряде на поверхности оксида графена, что в свою очередь послужило основой для установления токообразующих процессов. На основе полученных данных, в работе был произведен расчет теоретической емкости оксида графена, достигающей 3292 Кл, что превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов, используемых при производстве первичных химических источников тока в 1.5-3 раза.

Таким образом, представленная цепочка последовательных взаимосвязанных исследований оксида графена позволила установить практическую возможность его прямого применения в качестве высокоэнергетического катодного материала первичного литиевого химического источника тока, поскольку в работе были получены практические результаты на уровне 721 мАч/г.

На основе практических результатов произведен расчет модели прототипа гальванического элемента

электрохимической системы Li|ОГ, удельная (весовая) энергоёмкость которого превышает значения удельной (весовой) энергоёмкости гальванических элементов выпускаемых промышленностью на 25-400%, что в свою очередь имеет важное социально-экономическое и хозяйственное значение, поскольку высокоэнергоёмкие первичные химические источники тока открывают широкие возможности для автономных электронных устройств.

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты создают задел для технических и технологических решений по применению оксида графена, а сведения о электрохимических свойствах функциональных материалов на основе оксида графена будут востребованы в лабораторных и технологических процессах при проектировании и прогнозировании характеристик инновационных химических источников тока, внедрение которых позволит внести значительный вклад в научно-техническое развитие.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO/TS80004-13 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials 2017. P. 21
2. Ferrari A. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 2015, 7:4598-4810. DOI: 10.1039/C4NR01600A.
3. Wick P. Classification framework for graphene-based materials. *Chem. Int. Ed.*, 2014, 53:7714-7718. DOI: 10.1002/anie.201403335.
4. Bianco A. All in the graphene family - a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 2013, 65:1-6. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.038.
5. Worsley MA, Olson TY, Lee JR. High surface area, sp²-cross-linked three-dimensional graphene monoliths. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(8):921-925. DOI: 10.1021/jz200223x.
6. Baringhaus J, Ruan M, Edler F. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature*, 2014. DOI: 10.1038/nature12952.
7. Sun H, Xu K, Lu G. Graphene-supported silver nanoparticles for pH-neutral electrocatalytic oxygen reduction. *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 2014, 13(4):789-794.
8. Papageorgiou DG. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 2017, 90:75-127.
9. Meyer J, Geim A, Katsnelson M. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, 446:60-63. DOI: 10.1038/nature05545.
10. Balandin AA. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.*, 2008, 8(3):902-907.
11. Li X, Zhu Y, Cai W. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett.*, 2009, 9(12):4359-4363.

Корнилов Денис Юрьевич

д.т.н., зав. лабораторией

"АкКо Лаб" ООО

Москва 107143, Россия

E-mail: kornilovdenis@rambler.ru.

Редакция

журнала РЭНСИТ благодарит членов

Отделения проблем радиоэлектроники, нанофизики и информационных технологий РАЕН Илюшина А. и Я., Бушуева В., Орешко А., Силонова В., Корнилову А., Русакова В., Макарова В., Казанского А., Козаря А., Граца Ю., Колесова В., Губина С. и Цепелева А. за материальную поддержку журнала, благодаря которой с 2020 года журнал стал выходить четыре раза в год (ежеквартально).

Сдано в набор 24.03.2021. Подписано в печать 26.03.2020. Формат 60×88¹/₈.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ.л. 15,6. Тираж 100 экз. Зак. 531-21.

Компьютерный набор, верстка, графика, фотоработы – Редакция журнала РЭНСИТ.