

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева»**

На правах рукописи



Корнилов Денис Юрьевич

**Оксид графена – новый электродный наноматериал для
химических источников тока**

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Москва – 2020

Работа 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»

Доктор технических наук

Самойлов Владимир Маркович

начальник управления научно-технического развития Акционерного общества «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»

Ведущая организация:

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

Защита состоится 15 декабря 2020 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.05.07 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

Автореферат разослан «13» октября 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.05.07, кандидат химических наук



Мурадова А. Г.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности:

Научно-технический прогресс в области нанотехнологий способствовал созданию новых функциональных наноматериалов обладающих уникальными физико-химическими свойствами, что дало стремительный толчок в развитии электронной техники. Последние несколько лет большое внимание во многих исследовательских лабораториях сосредоточено в направлении исследования графеновых материалов. При этом, в группе графеновых материалов оксид графена рассматривается как промежуточное звено при получении восстановленного оксида графена (материала очень близкого по свойствам к идеальному графену), поскольку сочетания свойств оксида графена не столь уникальны как у графена. Но, оксиду графена свойственны гидрофильность, высокая химическая активность, протонная проводимость, 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 варьировать его свойствами и в целом рассматривать оксид графена как самостоятельный наноматериал обладающий широкой областью применения, что в свою очередь указывает на актуальность разработки наноструктурных функциональных материалов на основе оксида графена и исследовании их физико-химических свойств.

Актуальность работы определяется, главным образом, проведенными в ней комплексными исследованиями свойств наноструктурных функциональных материалов на основе оксида графена. Выполненными исследованиями заполняются пробелы о целом ряде практически важных свойств оксида графена, а также определяются условия получения наноструктурных функциональных материалов на основе оксида графена и их применения. Были разработаны физико-химические принципы создания наноструктурных функциональных материалов (пленки, микросферы, аэрогели) на основе оксида графена, проведены комплексные исследования их строения и свойств, проанализирована возможность использования полученных материалов для модификации существующих и создания новых электроактивных компонентов химических источников тока (ХИТ). Впервые предложена и продемонстрирована возможность использования оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого ХИТ. Представлен процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите. Представлена модель прототипа гальванического элемента электрохимической системы $Li|OГ$, удельная (весовая) энергоемкость которого достигает 749 Вт·ч/кг, что на 25-390% превышает показатели энергоемкости современных первичных химических источников тока.

Цель диссертации заключается в разработке 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.

В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие **задачи**:

1. Анализ возможности изменения содержания кислородсодержащих функциональных групп в оксиде графена путем изменения условий синтеза;
2. Изучение процесса химического и термического восстановления тонких пленок оксида графена;
3. Разработка способа получения пленок с заданными характеристиками из дисперсии оксида графена;
4. Разработка методики получения микросфер из дисперсии оксида графена;
5. Разработка методики получения аэрогеля с заданными характеристиками из дисперсии оксида графена;
6. Исследование электрохимических характеристик полученных функциональных наноструктурных материалов;
7. Исследование структурных и химических изменений в оксиде графена при электрохимическом восстановлении;
8. Установление процесса электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите.

Научная новизна:

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 твёрдую 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 мА·ч/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 Кл/г или 914 мА·ч/г.

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

Теоретическая и практическая значимость работы:

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 энергоёмкость литиевого первичного химического источника тока с катодом на основе оксида графена может достигать 749 Вт·ч/кг, что на 25-390% превышает показатели энергоёмкости современных первичных химических источников тока, что пропорционально позволит увеличить время работы автономных электронных устройств и соответственно улучшить их потребительские свойства.

Методы исследований:

Для исследования закономерностей и особенностей физико-химических принципов создания функциональных наноструктурных материалов (пленки, микросферы, аэрогели) на основе оксида графена, анализа их строения и свойств использовались следующие методы исследований: 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 (ВЕТ анализ); метод кислотно-основного титрования по Бюэму; электрохимические методы анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Технологические особенности получения функциональных наноструктурных материалов (пленки, микросферы, аэрогели) на основе оксида графена;
2. Результаты исследования физико-химических свойств наноструктурных материалов (покрытия, пленки, микросферы, аэрогели) на основе оксида графена;
3. Электрохимические характеристики функциональных материалов на основе оксида графена в литиевых химических источниках тока;
4. Результаты комплексных экспериментальных исследований влияния режимов и параметров синтеза на основные характеристики функциональных наноструктурных материалов на основе оксида графена, определяющие критерии проектирования источников питания;
5. Процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите;
6. Первичный химический источник тока электрохимической системы Li|ОГ с параметрами, превышающими промышленные аналоги.

Реализация результатов работы:

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).

Степень достоверности:

Достоверность и надежность результатов работы обеспечивается воспроизводимостью характеристик исследуемых объектов, многократной экспериментальной проверкой результатов измерений, использованием метрологически аттестованной измерительной техники.

Апробация результатов:

Результаты диссертационных исследований докладывались на научно-практических конференциях: IX, XI, XV Российской конференции «Физико-Химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Санкт-Петербург, 2013, 2015, 2019); I Международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (г. Новосибирск, 2015); 13-ом Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (г. Черноголовка, 2016); XIV Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Суздаль, 2016); Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО 2016» (г. Москва, 2016); I, II Международной конференции молодых ученых работающих в области углеродных материалов (г. Москва, г. Троицк, 2017, 2019); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Санкт-Петербург, 2018); Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (г. Минск, 2019); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2019); IV Международной конференции по актуальным проблемам физики поверхности и наноструктур (г. Ярославль, 2019); Международной конференции «Органическая электроника ORGEL-2019» (г. Новосибирск, 2019).

Публикации:

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 18 работах (12 работ индексируются в Scopus и Web of Science), из них: 17 статей в научных рецензируемых изданиях рекомендованного перечня ВАК, 4 патента 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.

Личный вклад автора:

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке цели и задач, формулировании подходов к их решению, разработке экспериментальных методик, проведении экспериментов по синтезу и исследованию образцов функциональных наноструктурных материалов на основе оксида графена, обработке, анализе и обобщении полученных результатов и формулировании выводов. Автор выражает признательность Обществу с ограниченной ответственностью «АкКо Лаб» и его руководству за предоставленную возможность проведения многолетних сложных экспериментальных исследований. Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., профессору Губину С. П. за научное консультирование работы, а также своим коллегам и соавторам публикаций за содействие при выполнении работы.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, семи глав, в которых представлены результаты и их обсуждение, заключения, выводы и список цитируемой литературы. Работа изложена на 256 страницах, содержит 20 таблиц и 124 рисунка. Список цитируемой литературы включает 438 наименований.

Общее содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы, определены цели исследования, сформулированы основные выносимые на защиту положения, отражена научная новизна и практическая значимость работы, показана ее достоверность и личный вклад соискателя в выполненном исследовании.

В первой главе представлен обзор литературы, приводятся сведения о проявляемых перспективных свойствах, способах получения, восстановления и методах исследования оксида графена, представлены примеры использования материалов на основе оксида графена в прозрачных электропроводных покрытиях, химических сенсорах, топливных элементах, литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах. Дается обоснование актуальности проводимых в диссертации исследований.

Во второй главе изложены методики получения оксида графена, а также пленок, микросфер, аэрогелей и покрытий на основе оксида графена. Перечислены физико-химические методы анализа.

В третьей главе представлены результаты исследования направленные на установление возможности изменения содержания кислородсодержащих функциональных групп в оксиде графена путем изменения физико-химических условий синтеза. Синтез дисперсии оксида графена производился модифицированным методом Хаммерса который условно можно разделить на две основные стадии: интеркаляция графита серной кислотой, с целью увеличения межплоскостного расстояния углеродных слоев и обработка полученного на предыдущей стадии

материала таким окислителем как Mn_2O_7 образующимся при смешивании серной кислоты и перманганата калия. С целью эксперимента были получены образцы оксида графена, синтез которых проводился с различной навеской перманганата калия и с различной выдержкой по времени, после добавления в реакционную смесь окислителя (Таблица 1).

Таблица 1 – Описание образцов оксида графена

Наименование материала	m(KMnO ₄), г	Время обработки, ч.	КРС	РФЭС	CHNS-анализ			
			ID/IG	sp ² /C1s	C	H	N	S
1ОГ	1	3,5	0,94	0,61	70,2	1,7	0,5	1,2
3ОГ	3	3,5	0,96	0,49	53,9	1,9	0,5	2,6
4ОГ	4	3,5	0,97	0,48	52,6	2,2	0,2	3
5ОГ	5	3,5	0,97	0,45	52,2	2,21	0,36	3,4
5ОГ+0,5	5	4	1,11	0,43	51,5	2,37	0,52	3,61
5ОГ+1	5	4,5	1,15	0,43	49,2	2,39	0,5	3,56
5ОГ+1,5	5	5	1,38	0,42	46,9	2,4	0,5	3,55

Методом РФА были получены дифрактограммы исследуемых материалов при рассмотрении которых был идентифицирован уширенный рефлекс в области 11-13° 2theta, соответствующий оксиду графена. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) для исследуемых образцов установлены основные полосы КР, присущие материалам на основе углерода, по оценке соотношения I_D/I_G установлено, что в образцах, синтез которых проводился с различной навеской перманганата калия отношение ID/IG меняется от 0,94 до 0,97, в образцах оксида графена синтез которых проводился с различной выдержкой по времени после добавления в реакционную смесь перманганата калия, отношение ID/IG меняется от 0,97 до 1,38.

Дополнением результатов КРС являются данные полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (Рисунок 1), которые демонстрируют, что в образцах ОГ содержится sp³-гибридизованный углерод, образованный за счет функционализации карбоксильными, гидроксильными, карбонильными и эпоксидными группами. В образцах наблюдается изменение отношения содержания sp²-гибридизованного углерода к C1s (по количеству, оцениваемому по площади полос sp²/C1s) от 0,61 до 0,42, что подтверждает вывод полученный при анализе спектров КРС, так для образцов оксида графена синтез которых проводился с различной выдержкой по времени после добавления в реакционную смесь перманганата калия, отношение sp²/C1s меняется от 0,45 до 0,42. Для образцов оксида графена синтез которых производился с различной навеской перманганата калия отношение sp²/C1s меняется от 0,61 до 0,45. Результаты, полученные методом РФЭС и КРС согласуются с данными полученными методом кислотно-основного титрования по Бюэму, из которых прослеживается зависимость увеличения содержания кислородсодержащих функциональных групп как от

увеличения содержания окислителя с 3,81 до 6,16 ммоль/г, так и от длительности окисления с 6,16 до 7,58 ммоль/г. Методом CHNS-анализа было установлено, что по мере увеличения длительности окисления наблюдается изменение содержания углерода с 52,2% до 46,9% (Таблица 1). По результатам термогравиметрического анализа установлено изменение массы оксида графена при нагреве в четырех интервалах температур, при нагреве оксида графена до 100°C происходит потеря 11,4 % массы, что связано с испарением молекул воды. При нагреве от 100 до 200°C теряется 22,8 % массы, далее при нагреве от 200 до 300°C потеря массы составляет 10,9 %. При нагреве от 300 до 800°C потеря массы составляет 14,9 %. Наличие сорбированной воды в оксиде графена подтверждается результатами инфракрасной (ИК) спектроскопии, из которых также установлено присутствие карбоксильных, гидроксильных, карбонильных и эпоксидных групп.

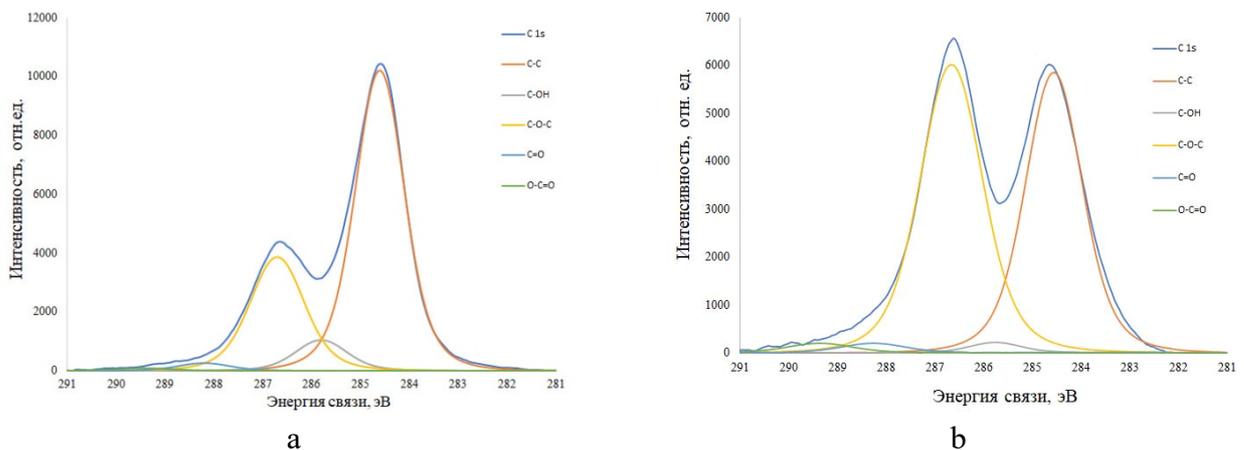


Рисунок 1 – Спектры РФЭС C1s оксида графена: а) образец 1ОГ; б) образец 5ОГ+1,5

Таким образом, на основе проведенных исследований установлена возможность изменения содержания кислородсодержащих функциональных групп в оксиде графена путем изменения физико-химических условий синтеза.

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

В первой части четвертой главы представлены результаты работ по определению влияния восстанавливающих агентов и условий восстановления на удельное поверхностное электрическое сопротивление пленок оксида графена. Исследуемые пленки были получены из дисперсии оксида графена в этиловом спирте с концентрацией ОГ 1 мг/мл, путем нанесения на предметные стекла методом spin coating при скоростях вращения от 5000 до 7000 об/мин. На основе литературных данных было выбрано три способа восстановления образованных

покрытий: 1 – выдержка в парах $N_2H_4 \cdot H_2O$ в течение 24 часов; 2 – выдержка в парах NH_4OH в течение 24 часов; 3 – высокотемпературная обработка при $500^\circ C$ в течение 1 часа в потоке высокочистой газовой смеси ($5\%H_2+95\%Ar$). При анализе электрофизических свойств объектов исследования (таблица 2) установлено, что для каждой серии образцов (при химическом восстановлении $N_2H_4 \cdot H_2O$, NH_4OH или термическом восстановлении) наблюдается характерное снижение поверхностного удельного сопротивления и светопропускания при увеличении скорости вращения подложки. Так с увеличением скорости вращения подложки светопропускание образцов снижается с 88 до 74 %, а поверхностное сопротивление снижается с 26,8 до 7,7 кОм/□.

Таблица 2 – Электрофизические характеристики пленок ВОГ

№ серии	Скорость вращения подложки, об/мин	Обработки в парах $N_2H_4 \cdot H_2O$		Обработка в парах NH_4OH		Высокотемпературная обработка при $500^\circ C$	
		R_s , кОм/□	T, %	R_s , кОм/□	T, %	R_s , кОм/□	T, %
1	5000	26,8	88	23,9	86	15	79
2	6000	22,9	86	21,7	84	8	76
3	7000	18,5	82	16,1	80	7,7	74

Установлено, что пленки, обработанные в парах NH_4OH , обладают меньшим удельным поверхностным сопротивлением, чем пленки, обработанные в парах $N_2H_4 \cdot H_2O$. По результатам РФЭС после проведения соответствующих вычислений определено, что в образцах необработанных пленок ОГ содержится sp^3 -гибридизованный углерод, входящий в состав пленки за счет функционализации кислородсодержащими группами, вследствие чего данный материал обладает диэлектрическими свойствами. В образцах пленок ОГ обработанных в парах $N_2H_4 \cdot H_2O$ наблюдается снижение удельного поверхностного сопротивления по сравнению с необработанными пленками ОГ, при этом в данных пленках, отношение содержания $sp^2/C1s$ составляет 0,61. А в пленках ОГ обработанных NH_4OH , отношение $sp^2/C1s$ составляет 0,81, что приводит к минимальному в данной работе удельному поверхностному сопротивлению среди образцов, не подвергавшихся высокотемпературному отжигу.

Установлена возможность получения прозрачных пленок из спиртовой дисперсии оксида графен методом spin coating со светопропусканием от 74 до 88% и удельным поверхностным электрическим сопротивлением от 7,7 до 26,8 кОм/□.

Во второй части четвертой главы представлены результаты работ по установлению влияния температуры при термическом восстановлении на структуру и электрофизические свойства пленок ОГ. Исследуемые пленки были получены на поверхности кварцевого стекла

методом dip coating, путем погружения подложки в водную дисперсию оксида графена с концентрацией 2,3 мг/мл, и извлечением со скоростью 10 мм/с. Опытные образцы были подвергнуты нагреву в муфельной печи со скоростью 2°C/мин от 100 до 400°C.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), было установлено, что подготовленные для эксперимента образцы пленок, полученные из дисперсии оксида графена, имели толщину не более 37 нм. Нагрев при температурах 100, 200 и 300°C на толщину пленок не повлиял, однако обработка при 400°C привела к снижению толщины пленки, не превышающей 30 нм, что связано с уменьшением высоты монослоя оксида графена до графена в связи с термическим восстановлением. Удалось установить зависимость снижения удельного поверхностного электрического сопротивления пленок по мере увеличения температуры (Таблица 3) с 75 кОм/□ для образца ВОГ полученного при температуре 200°C до 8 кОм/□ для образца ВОГ полученного при температуре 400°C. По оценке соотношения I_D/I_G установлено, что с увеличением температуры восстановления, наблюдается снижение отношения I_D/I_G , что указывает на увеличение степени упорядоченности структуры (Рисунок 2).

Таблица 3 – Физико-химические характеристики пленок ОГ и ВОГ

Наименование образца	t, °C	R _s , кОм/□	CHN-анализ		
			C%	H%	N%
ОГ	-	-	45,97	3,25	0,65
ВОГ 100	100	-	46,8	1,4	0,98
ВОГ 200	200	75	73,48	1,19	1,22
ВОГ 300	300	9,5	74,09	1,09	1,39
ВОГ 400	400	8	74,74	1,12	1,79

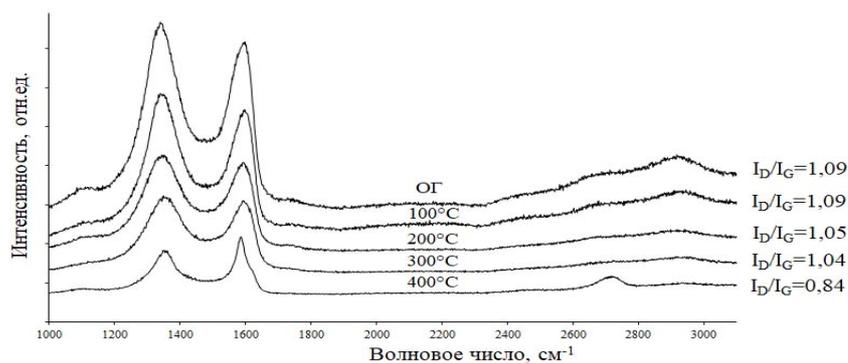


Рисунок 2 – Результаты исследования пленок ОГ и ВОГ методом КРС

Установлена зависимость изменения физико-химических свойств пленок с толщиной, не превышающей 37 нм полученных из дисперсии ОГ методом dip coating. Выявлено изменение толщины пленки при термообработке в 400°C, верхний предел которой не превышал 30 нм.

Установлено снижение удельного электрического поверхностного сопротивления пленок ВОГ от 75 до 8 кОм/□ при увеличении температуры восстановления.

В третьей части четвертой главы приводятся исследования свойств пленок, полученных на поверхности водной дисперсии оксида графена. Для формирования пленок была предпринята попытка произвести нагрев поверхности дисперсии потоком горячего воздуха. Первые эксперименты продемонстрировали практическую реализуемость идеи, при нагреве направляемого воздуха от 150°C, на поверхности водной дисперсии ОГ проявлялись островковые образования (Рисунок 3 б), которые с увеличением времени такой термообработки сшивались в пленку (Рисунок 3 с). Были получены образцы с различным временем поверхностной термообработки (Таблица 4) и установлена степень ее влияния на электрофизические свойства образцов.

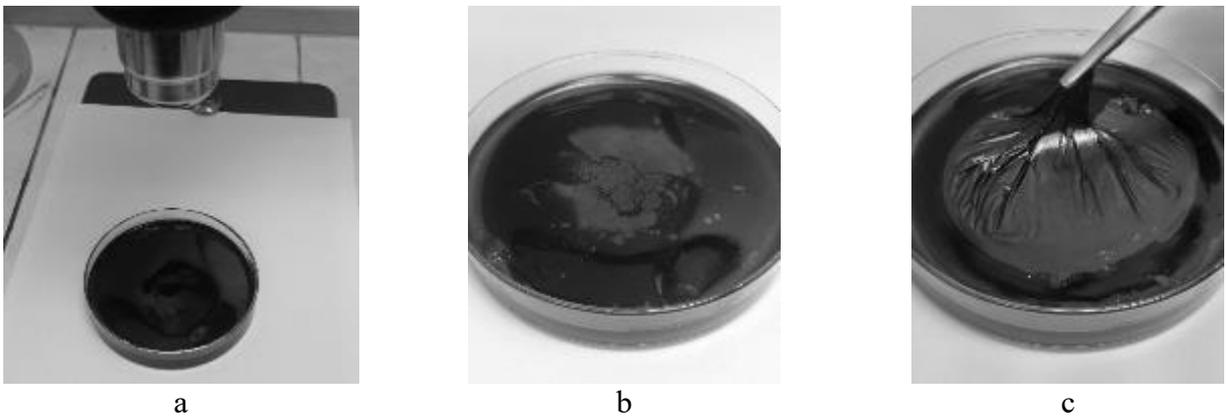


Рисунок 3 – Этапы получения пленок из дисперсии оксида графена: а – направленный нагрев горячим воздухом дисперсии ОГ; б – образование пленки; с – снятие пленки

Таблица 4 – Электрофизические характеристики многослойных пленок

№ серии образцов	Время поверхностной термообработки, мин	R_s , МОм/□	h , мкм
1	5	11,3	1
2	10	8,6	4,19
3	15	6,12	5,7
4	20	4,01	6,8
5	25	1,8	7,2

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено (рисунок 4), что поперечный срез образцов пленок демонстрирует слоистую структуру, ориентированную перпендикулярно направлению нагрева. Толщина образующихся пленок увеличивается от времени термообработки, от 1 мкм при термообработке на протяжении 5 минут до 7,2 мкм при термообработке на протяжении 25 минут, при этом увеличение толщины образующихся пленок не пропорционально времени термообработки, что связано с распределением тепла вдоль

образующихся слоев и как следствие снижением теплопереноса перпендикулярно плоскости пленки, что в свою очередь замедляет образование новых слоев из дисперсии оксида графена. Удельное электрическое поверхностное сопротивление пленок по мере увеличения толщины снижается с 11,3 до 1,8 МОм/□.

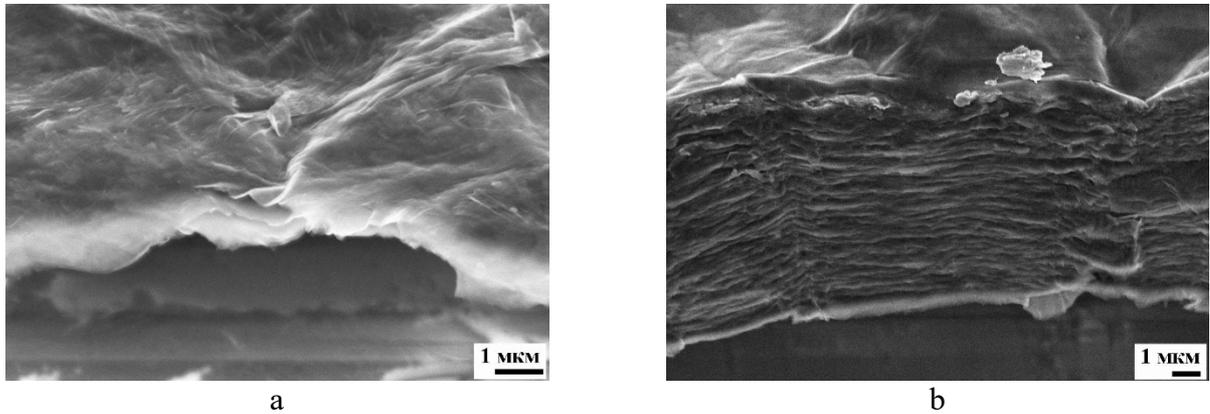


Рисунок 4 – СЭМ микрофотографии поперечного среза пленок, полученных на поверхности водной дисперсии ОГ: а) при термообработке в течение 5 минут; б) при термообработке в течение 25 минут

Методом КРС для исследуемых образцов установлены основные полосы КР, присущие материалам на основе углерода, по оценке соотношения I_D/I_G установлено, что образованные пленки имеют структурное сходство и мало различимы между собой.

Таким образом, была разработана, ранее не встречающаяся в литературных источниках, методика получения многослойных пленок ВОГ на поверхности водной дисперсии оксида графена путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии ОГ потоком горячего воздуха, с последующим переносом полученных пленок на твердую подложку. Установлена зависимость изменения физико-химических свойств пленок от времени термообработки.

В четвертой части четвертой главы для оценки возможности создания наногетероструктурных пленок ОГ/Al/ОГ были получены соответствующие образцы путем совмещения технологии dip coating (для получения пленки оксида графена) и магнетронного напыления (для получения покрытия из наночастиц алюминия).

Исследование структуры и профиля покрытия оксида графена методом СЭМ позволило установить принципиальную зависимость толщины образуемого покрытия оксида графена от скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ. Так при скорости 10 мм/с образуются тонкослойные покрытия из оксида графена (Рисунок 5 а). При снижении скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ толщина слоя увеличивается, о чем свидетельствует большее число

слоев ОГ. После магнетронного напыления на поверхности оксида графена был образован слой из наночастиц алюминия размером до 10 нм, толщина слоя не превышала 20 нм (Рисунок 5 б). Повторное погружение образца после магнетронного нанесения в дисперсию оксида графена и его извлечение при скорости 10 мм/с способствовало образованию тонкослойного покрытия из оксида графена (Рисунок 5 с).

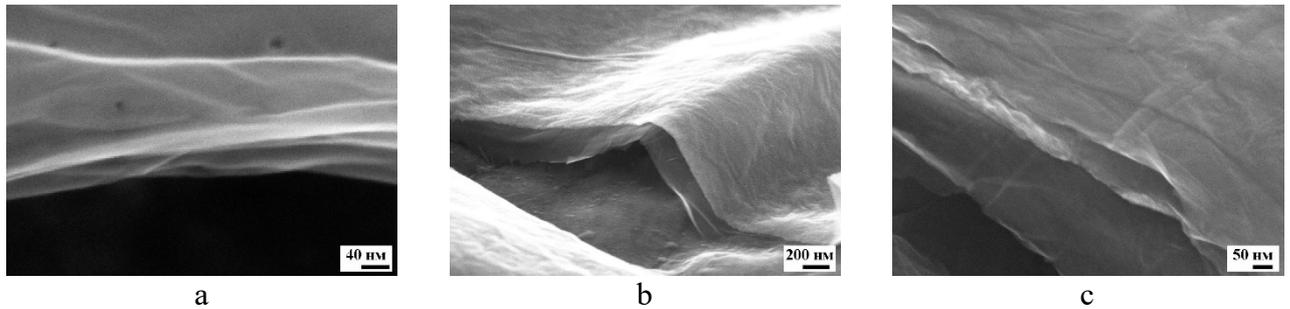


Рисунок 5 – СЭМ микрофотографии профиля поверхности: а) покрытия из ОГ полученного при скорости извлечения подложки 10 мм/с; б) покрытия ОГ/Al; с) наногетероструктурного покрытия ОГ/Al/OG

Установлена принципиальная возможность создания наногетероструктурных пленок ОГ/Al/OG 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 ОГ.

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

В первой части пятой главы представлены результаты исследований по разработке методики синтеза полых сфер из дисперсии оксида графена. Методика синтеза включала три основные стадии: 1 – капельная подача разогретого до 100°C вакуумного масла в водную дисперсию ОГ при интенсивном перемешивании до образования стабильных сферических микрокапель масла покрытых слоем оксида графена; 2 – образованные на стадии 1 сферические микрокапли масла покрытые слоем оксида графена переносились в вакуумное масло, где при интенсивном перемешивании производился нагрев до 200°C с целью термического восстановления оксида графена; 3 – отмывка сфер из восстановленного оксида графена путем кипячения в гексане.

Полученные графеновые сферы представляли собой границу раздела двух несмешивающихся жидкостей, в данном случае масла – находящегося внутри графеновой сферы и водной дисперсии ОГ – расположенной снаружи графеновой сферы (Рисунок 6). В ходе проведения эксперимента было установлено, что с увеличением скорости перемешивания

дисперсии ОГ во время введения разогретого до 100°C масла уменьшается размер образующихся капель, а соответственно и размер графеновых сфер (Рисунок 6 а, б). Также установлено, что введение в дисперсию ОГ более разогретого масла (150°C) приводит к изменению объемной структуры графеновой сферы (Рисунок 6 с). После переноса образованных капсул в вакуумное масло с последующим нагревом до 200°C происходит восстановление оксида графена в результате которого целостность оболочек нарушалась.

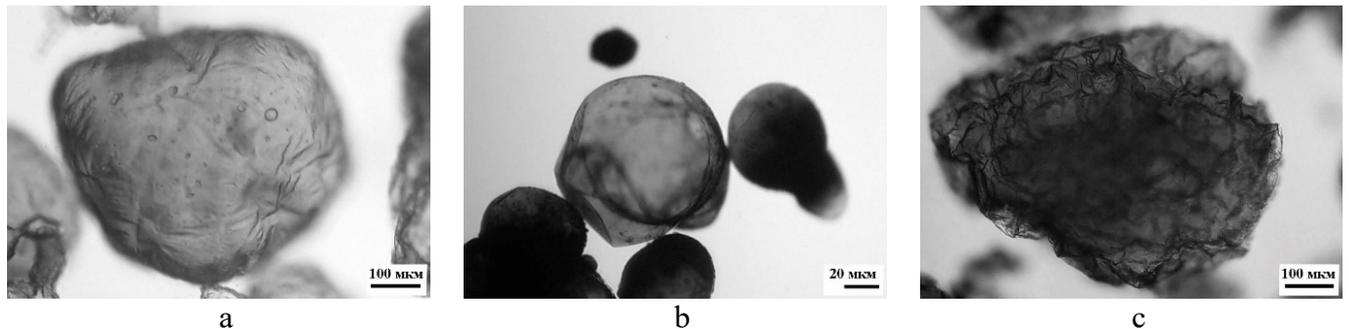


Рисунок 6 – Микрофотографии оптической цифровой микроскопии сфер из ОГ после первой стадии синтеза. а) при температуре масла 100°C и перемешивании 50 об/мин; б) при температуре масла 100°C и перемешивании 100 об/мин; с) при температуре масла 150°C и перемешивании 50 об/мин

По результатам спектроскопии КРС установлено, что сферы образованные на первой стадии процесса ($ID/IG=1,31$) представляют собой разупорядоченную структуру. В спектрах образцов после термической обработки в сравнении с образцами после первой стадии получения, отношение ID/IG изменилось и составило 1,05.

Таким образом разработана методика получения полых сфер из восстановленного оксида графена. Установлено, что в зависимости от скорости подачи и температуры масла, скорости перемешивания дисперсии оксида графена возможно изменять диаметр и объемную структуру образующихся сфер, условия термической обработки позволяют изменять степень восстановления оксида графена.

Во второй части пятой главы представлены результаты исследований по разработке методики синтеза аэрогелей из оксида графена и создания электродов на их основе. Для создания аэрогелей была получена высококонцентрированная дисперсия (гидрогель) оксида графена с концентрацией 20 мг/мл путем центрифугирования дисперсии ОГ. Высококонцентрированную дисперсию наносили на поверхность алюминиевой фольги, далее полученный образец переносился в морозильную камеру, где при температуре -80°C производилась заморозка, в результате которой происходила кристаллизация содержащейся в гидрогеле воды. Следующим этапом замороженные образцы, размещенные на охлажденной металлической подложке,

подвергались вакуумной сушке (10^{-5} Па) (сублимационная сушка), в результате чего образовывался пенообразный остов из оксида графена на поверхности алюминиевой фольги, представляющей собой электрод в котором в качестве электроактивной части выступает оксид графена а в качестве коллектора тока алюминий.

Для установления влияния содержания ОГ в гидрогеле на структуру формируемых пористых структур, были получены гидрогели с содержанием ОГ от 2 до 1,2%. Анализ структуры, аэрогелей исследовался методом СЭМ (рисунок 7). Площадь поверхности электродов исследовалась методом ВЕТ. Было установлено, что аэрогели полученные из гидрогелей с различным содержанием ОГ характеризуются пенообразной структурой с открытым типом сообщающихся между собой пор. По мере уменьшения содержания ОГ в гидрогелях визуально наблюдается увеличение размера пор (таблица 5).

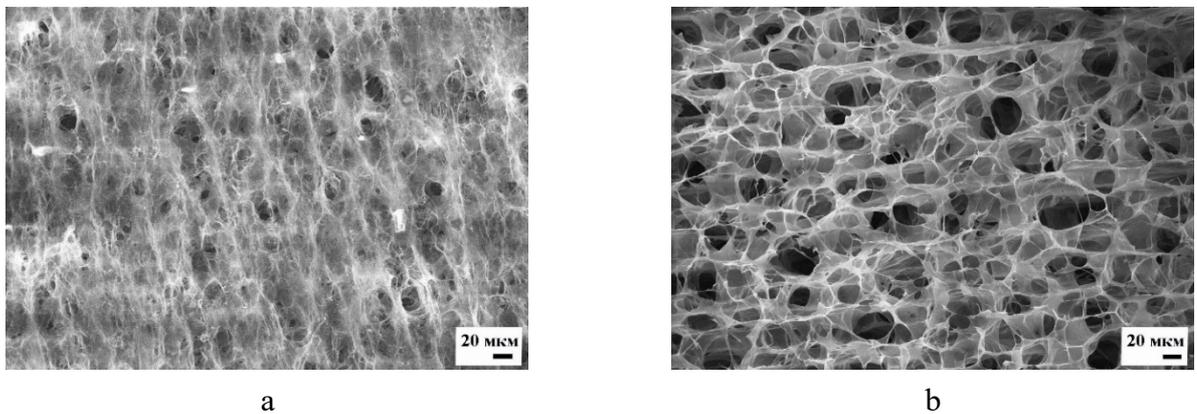


Рисунок 7 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности аэрогелей полученных из гидроелей ОГ с различной концентрацией: а) концентрация ОГ 2% масс.; б) концентрация ОГ 1,2% масс.

Таблица 5 – Значения площади поверхности и пористости аэрогелей

Содержание ОГ в гидрогеле, % масс.	Пористость, %	Площадь поверхности, м ² /г	Диаметр пор, мкм
2	93,2	15,34	20-50
1,8	94,4	17,22	20-35
1,6	95,6	20,50	10-12
1,4	96,7	22,63	8-10
1,2	98	26,66	<8

Так, диаметр пор для образцов полученных из гидрогеля с содержанием ОГ 2 % масс. составил не более 8 мкм, с содержанием ОГ 1,8 % масс. от 8 до 10 мкм, с содержанием ОГ 1,6 % масс. от 10 до 12 мкм, с содержанием ОГ 1,4 % масс. от 10 до 35 мкм, с содержанием ОГ 1,2 % масс. от 20 до 50 мкм. Площадь поверхности аэрогелей изменяется пропорционально изменению

содержания ОГ в гидрогеле, от 15 м²/г для концентрации 2% масс. до 26 м²/г для концентрации 1,2% масс.

Таким образом, установлено, что снижение содержания ОГ в гидрогеле приводит к увеличению площади поверхности аэрогелей с 15,34 м²/г до 26,66 м²/г. Определено изменение диаметра пор для аэрогелей полученных из гидрогелей с различным содержанием ОГ.

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

В первой части главы шесть представлены результаты исследования возможности модификации порошкообразного катодного материала литий-ионного аккумулятора (ЛИА) состава LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂ (NMC) покрытием из восстановленного оксида графена. Методика получения покрытия из восстановленного оксида графена на поверхности частиц NMC заключалась в обработке катодного материала в спиртовой дисперсии оксида графена. Полученный катодный материал подвергался термообработке при 500° С. Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что в сравнении с исходным образцом NMC (Рисунок 8 а, б), образец NMC (ВОГ) полученный путем обработки катодного материала в спиртовой дисперсии ОГ имеет частичное покрытие (Рисунок 8 с, d) сквозь которое наблюдаются кристаллиты катодного материала, кроме того было установлено, что полученное покрытие является тонкослойным. На основе результатов электрохимических испытаний была установлена удельная емкость исходного катодного материала в 174 мА·ч/г при токе разряда C/2. Для образцов катодных материалов, покрытых слоем восстановленного оксида графена на первых циклах заряда/разряда значения энергоемкости, не превышали 120 мА·ч/г. При этом, наблюдалось различие электрохимических потенциалов в первых циклах заряда/разряда (Рисунок 9), а именно, зарядная кривая в образцах, содержащих пленку из восстановленного оксида графена, имела на 0,1 В меньший потенциал по отношению к литию, чем в образце с исходным NMC, и наоборот, при разряде, образцы содержащие пленку из восстановленного оксида графена, имели на 0,01 В больший потенциал по отношению к литию, чем исходный образец. По мере продолжения электрохимического циклирования разрядная емкость данной группы материала увеличилась, и к 50 циклу заряда/разряда составила 147 мА·ч/г. Увеличение емкости по мере циклирования может быть связано с электрохимическим восстановлением оксида графена и увеличением электропроводности пленки из восстановленного оксида графена, кроме того имеется предположение о препятствии покрытия ВОГ для внедрения ионов лития в структуру NMC. Более наглядные отличия свойств были определены в ходе электрохимических испытаний катодных материалов с увеличивающейся нагрузкой при разряде. Установлено, что емкость образцов NMC (ВОГ) при разряде током 2С составила 90 мА·ч/г, а при разряде током 5С

73 мА·ч/г, при той же нагрузке емкость исходных образцов не превышала 93 мА·ч/г при токе разряда 2С и 65 мА·ч/г при токе разряда 5С.

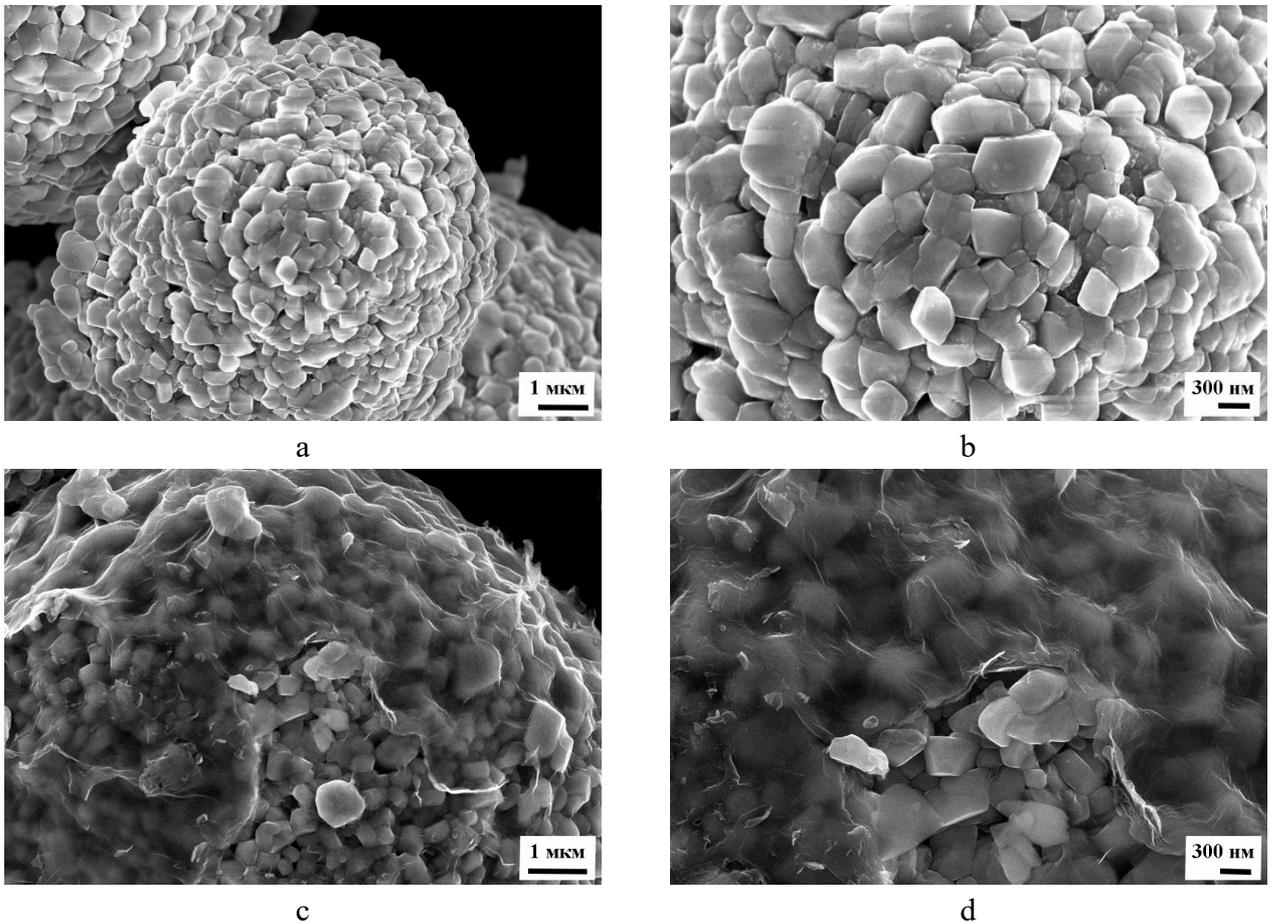


Рисунок 8 – СЭМ микрофотографии катодных материалов: а, б) исходный образец NMC; с, д) образец NMC с покрытием из восстановленного оксида графена

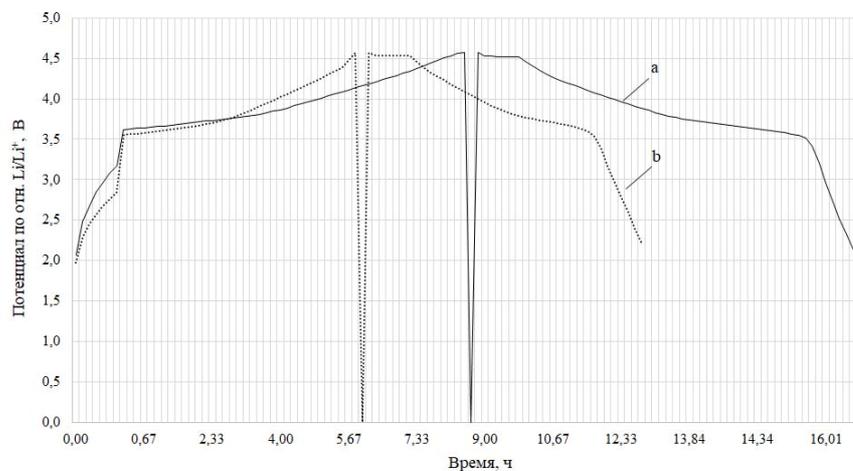


Рисунок 9 – Кривая заряда/разряда (0,1С/0,1С) опытных образцов катодов: а) исходный образец NMC, масса навески 0,06г, ток заряда/разряда 1,18/1,18 мА; б) образец, NMC (ВОГ), масса навески 0,06г, ток заряда/разряда 1,18/1,18 мА

Таким образом установлена возможность модификации катодного материала состава $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ тонкопленочным покрытием из восстановленного оксида графена. Определены основные емкостные характеристики модифицированных катодных материалов, демонстрирующие в сравнении с исходным NMC увеличение разрядной емкости при токах разряда 5С.

Во второй части главы шесть представлены исследования возможности применения оксида графена в качестве ингибитора коррозии токовода положительного электрода вторичного литиевого химического источника тока.

Как известно, наличие влаги в электролите литий-ионного аккумулятора на уровне нескольких десятков ppm (parts per million) может привести к значительному саморазряду и ухудшению характеристик ЛИА, в связи с тем, что используемые при изготовлении электролитов соли лития при взаимодействии с водой претерпевают гидролиз, продукты которого, являются очень активными коррозионными агентами по отношению к алюминию – применяемому в качестве токового коллектора катода ЛИА. Коррозионностойкое покрытие алюминиевого токовода было получено в виде пленки из оксида графена методом аэрозольного нанесения спиртовой дисперсии ОГ. Толщина пленки ОГ на поверхности алюминиевой фольги задавалась количеством напылений (проходов аэрографа во время нанесения), для эксперимента были подготовлены образцы с 10, 20 и 30 напылениями. Далее на поверхность ОГ наносился катодный материал состава $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, с последующей вакуумной термообработкой при 120°C в течение 12 часов.

Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что после 10 напылений ОГ поверхность обрабатываемого токовода покрывается частично. После 20 напылений аэрографа образуется сплошной слой ОГ, имеются участки покрытия, обволакивающего поверхностные дефекты алюминиевой фольги. После 30 напылений образуется плотная пленка ОГ. Степень восстановления пленок ОГ была исследована методом КРС, для чего были подготовлены образцы алюминиевой фольги, содержащей на поверхности ОГ после 20 напылений. С целью имитации процесса сушки катода, для отдельных исследуемых образцов была произведена вакуумная термообработка при 120°C в течение 12 часов. Согласно полученным данным в спектрах КРС термически обработанного оксида графена появляется синглетный высокоинтенсивный пик 2D-полосы в области 2700 см^{-1} , свидетельствующий об образовании графена, содержащего в своей структуре несколько монослоев атомов углерода. Методом РФА, для образца до термообработки был идентифицирован уширенный рефлекс в области $11-13^\circ 2\theta$ соответствующий оксиду графена, а для образца после термообработки наблюдается малоинтенсивный уширенный пик в области $26,5-26,7^\circ 2\theta$, говорящий о наличии малослойного ВОГ. Таким образом термическая обработка при 120°C в течение 12 часов

приводит к восстановлению оксида графена. Полученные результаты согласуются с литературными данными, согласно которым, большая часть кислородсодержащих функциональных групп может быть удалена длительной термообработкой.

Электрохимические исследования продемонстрировали значительные отличия в характеристиках между образцами, покрытыми и не покрытыми ВОГ. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что зарядная кривая в образцах содержащих пленку ВОГ полученную после 20 и 30 напылений имела на 0,02 В меньший потенциал по отношению к литию чем в образце с исходным алюминием, и наоборот при разряде, образцы содержащие пленку оксида графена толщиной в 20 и 30 слоев имели на 0,11 В больший потенциал по отношению к литию чем образец с исходным алюминием, что указывает на большее значение разрядной емкости в образцах с ВОГ (Рисунок 10). Образец, содержащий пленку ВОГ полученную после 10 напылений, имел циклические кривые практически идентичные образцу с исходным алюминием, что связано с частичным покрытием токового коллектора слоем ВОГ. В ходе циклирования, для образцов полученных после 20 и 30 напылений ОГ наблюдалась более стабильная работа катодного материала 163-169 мА·ч/г, в случае использования исходной алюминиевой фольги в качестве токовода емкость катодного материала составила 144-152 мА·ч/г.

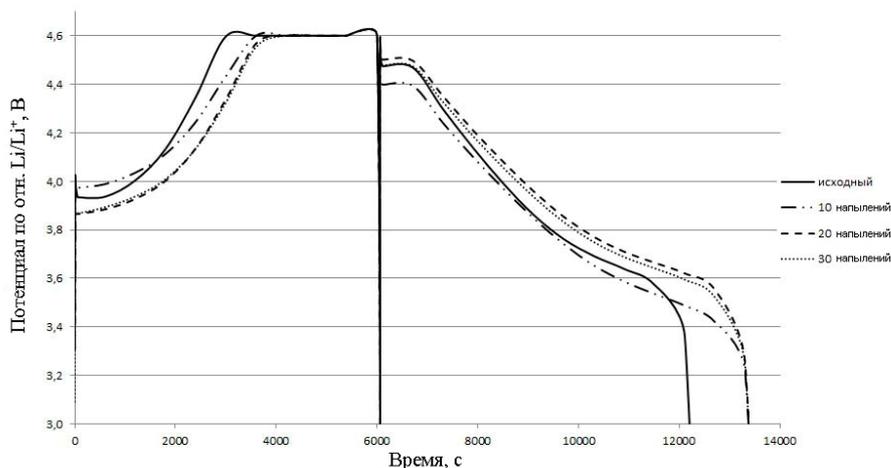


Рисунок 10 – Кривые заряда-разряда опытных образцов катодов на алюминиевых подложках с покрытием из ВОГ. Количество слоев (напылений) ВОГ указано на рисунке

Таким образом, определено, что пленка из восстановленного оксида графена на поверхности токового коллектора катода литий-ионного аккумулятора способствует снижению взаимодействия коррозионных агентов, что способствует улучшению циклического ресурса и емкостных характеристик катода ЛИА.

В третьей части главы шесть представлены исследования возможности применения микросфер из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала ЛИА. По результатам электрохимического циклирования была установлена удельная емкость микросфер из восстановленного оксида графена $185 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ при токе разряда $C/5$ (Рисунок 11 а). Анализ зарядно-разрядных кривых (Рисунок 11 б) показывает, что на начальном этапе циклирования происходит снижение поляризации электродов, что может быть связано с электрохимическим восстановлением оксида графена и увеличением электропроводности материала.

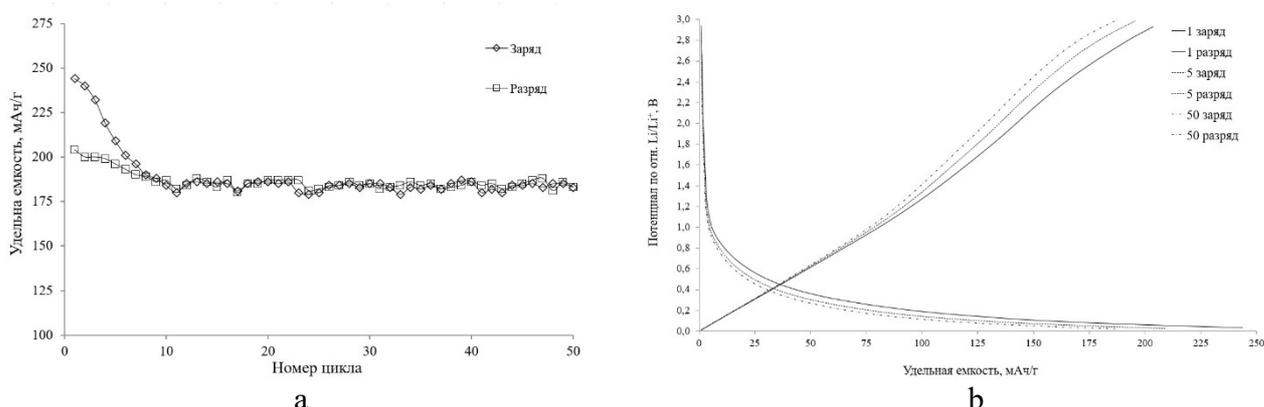


Рисунок 11 – а) Результаты циклирования анодного материала на основе сфер из восстановленного оксида графена; б) Кривые заряда/разряда ($1C/0,5C$) анодного материала на основе сфер из восстановленного оксида графена

В ходе циклических испытаний было установлено, что в первых шести циклах зарядная емкость исследуемых образцов находилась в интервале от 245 до 200 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. Установлена возможность применения полых микросфер из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора, обладающего удельной разрядной емкостью $185 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$.

В четвертой части главы шесть представлены результаты исследования возможности использования оксида графена в форме пленки, порошка и аэрогеля в качестве положительного электрода вторичного литиевого ХИТ. По результатам, полученным в предыдущих главах, было установлено, что в случае использования ВОГ в качестве электроактивного материала анода ЛИА в начале циклирования емкость заряда превышала емкость разряда до 25% (рисунок 11 а). В случае использования восстановленного оксида графена в положительном электроде ЛИА в первых циклах заряда/разряда наблюдалось различие в электрохимических потенциалах. Что указывает на наличие в восстановленном оксиде графена необратимой емкости, в связи с чем целью данной главы являлась оценка возможности использования оксида графена в качестве электроактивного материала вторичного ХИТ. Для чего были изготовлены электроды на основе

ОГ в форме пленки, порошка и аэрогелей. Результаты циклирования образцов представлены на рисунке 12, результаты электрохимических испытаний представлены в таблице 6.

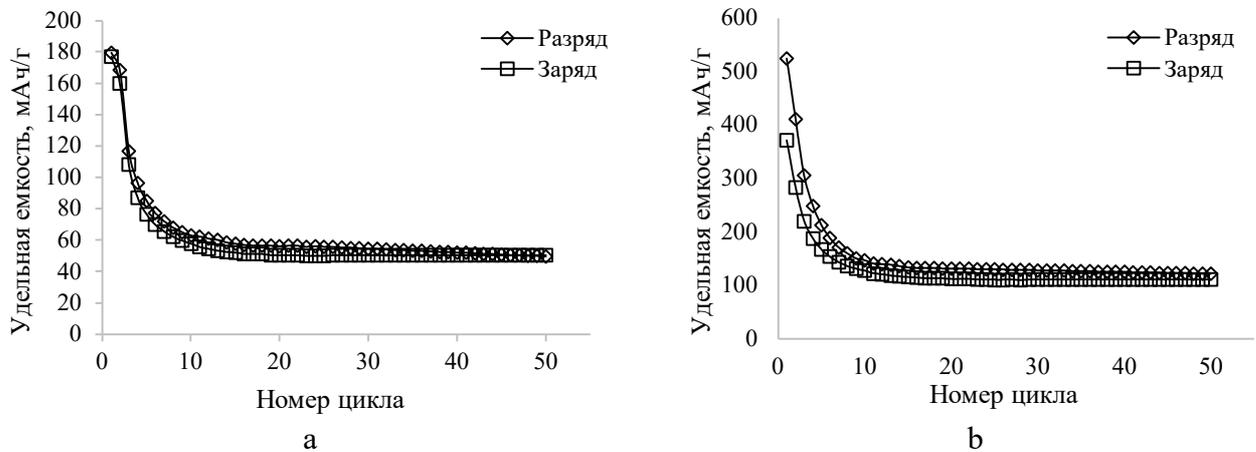


Рисунок 12 – Результаты циклирования оксида графена: а) в форме пленки; б) в форме аэрогеля

Таблица 6 – Электрофизические характеристики ОГ электродов

Форма испытуемого материала	IR до разряда, Ом	IR после разряда, Ом	h , мкм	Масса, г	Емкость, мА·ч/г
Пленка	64	36	0,1-0,6	0,001	50
Порошок	32	14	20	0,06	77
Пена	14	12	20	0,012	122

Таким образом, установлена возможность использования оксида графена в качестве электроактивного материала положительного электрода вторичного литиевого ХИТ. Определено изменение удельной емкости электроактивного материала в зависимости от используемой формы ОГ в электроде, в пленкообразной форме 50 мА·ч/г, в порошкообразной форме 77 мА·ч/г, в форме аэрогеля 122 мА·ч/г. Установлено что разрядная емкость оксида графена (в первом цикле разряда) превышает 500 мА·ч/г.

В пятой части главы шесть 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. Для получения электроактивной части положительных электродов (аэрогелей) с различной площадью поверхности были приготовлены высококонцентрированные дисперсии (гидрогели) на основе материала 5ОГ с концентрацией оксида графена от 2% масс. до 1,2% масс. Из полученных гидрогелей, в свою очередь были изготовлены электроды с различной толщиной электроактивной части (от 20 до 100 мкм). Полученные емкостные характеристики представлены

в Таблице 7. Установлено, что по мере увеличения площади поверхности пористых электродов увеличивается их удельная емкость с 404 до 640 мА·ч/г, при этом наблюдается зависимость как в отношении толщины слоя активного материала, так и в отношении токов разряда. Наблюдаются отличия и в напряжении разряда, для образцов на основе материала полученного из гидрогеля с содержанием ОГ 2% масс. напряжение при разряде не превышало 2В (Рисунок 13), для остальных образцов напряжение могло достигать 2,5В. У большинства образцов в начале разряда наблюдается рост напряжения, что связано с электрохимическим восстановлением оксида графена в результате которого уменьшается его электрическое сопротивление, что приводит к смещению электрохимического потенциала электрода в положительную область.

Таблица 7 – Характеристики электроактивных материалов на основе оксида графена

Средняя высота слоя, мкм	Содержание ОГ в гидрогеле, % масс.	$S_{\text{пов}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Удельная емкость, мА·ч/г при C/10	Удельная емкость, мА·ч/г при C/25	Удельная емкость, мА·ч/г при C/50
20	2	15,34	404	523	547
	1,6	20,50	467	565	626
	1,2	26,66	513	626	643
50	2	15,34	360	483	506
	1,6	20,50	433	539	552
	1,2	26,66	457	577	586
100	2	15,34	338	384	466
	1,6	20,50	417	474	504
	1,2	26,66	426	497	529

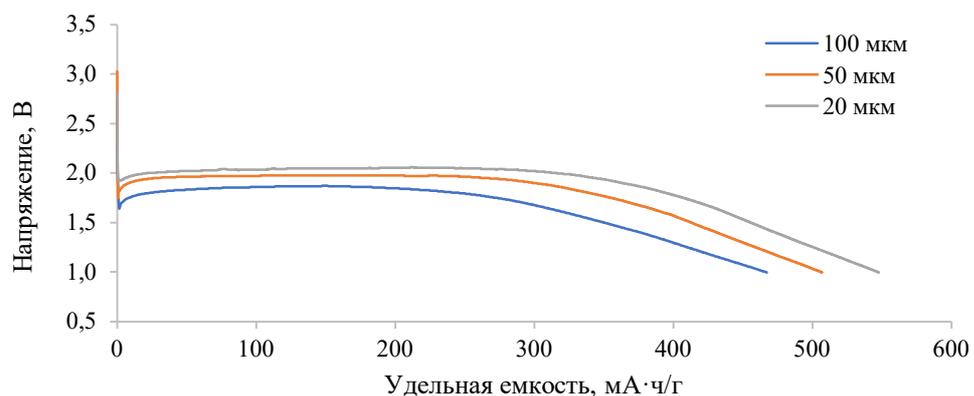


Рисунок 13 – Разрядные кривые пористых электродов изготовленных из гидрогеля с содержанием ОГ 2 % масс. (ток разряда C/50)

В шестой части главы шесть представлены результаты исследования электрохимического восстановления оксида графена с разным уровнем содержания кислорода, для чего были изготовлены пористые электроды на основе ОГ с содержанием кислорода от 16,6 до 24,45 % масс., в Таблице 8 представлены значения емкостных характеристик.

Таблица 8 – Емкостные характеристики ОГ в зависимости от содержания кислорода

Наименование образца	Содержание кислорода, % масс.	Удельная емкость, мА·ч/г					
		Ток C/10	разряда	Ток C/25	разряда	Ток C/50	разряда
1ОГ	26,4	367		415		483	
3ОГ	41,1	452		492		519	
5ОГ	41,83	514		623		647	
5ОГ+1,5	46,65	626		687		721	

По результатам исследования была установлена зависимость изменения емкостных характеристик оксида графена от содержания кислорода в нем, так по мере увеличения содержания кислорода в оксиде графена с 16,6 по 24,45 % масс. увеличивается удельная емкость материала с 367 до 721 мА·ч/г и разрядное напряжение с 1,75 до 2,5В.

В седьмой части главы шесть представлены результаты анализа изменений в оксиде графена по мере разряда. На Рисунке 14 представлены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии образцов пористых электродов до и после разряда. Как видно из представленных фотографий, поверхность электродов характеризуется пенообразной структурой, которая сохраняется по мере разряда. В исходных образцах наблюдаются слои оксида графена, на поверхности которых по мере разряда до 2,5 В образуются находящиеся отдельно друг от друга наночастицы продукта электрохимического восстановления со средним размером 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 напряжении 1 В приобретает вид сплошного массивного покрытия.

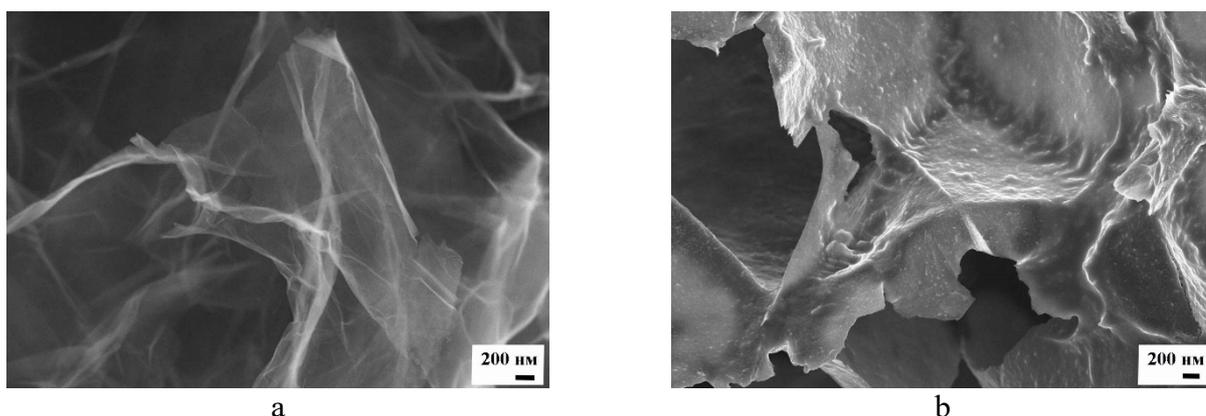


Рисунок 14 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности электрода на основе 5ОГ. а) до разряда; б) после разряда до 1 В

Для анализа изменения структуры связей в оксиде графена по мере протекания электрохимического восстановления применялся метод РФЭС (Рисунок 15) из которых

отчетливо просматривается изменение отношения $sp^2/C1s$ где 0,45 для исходного образца, 0,52 для образца после разряда до 2,5 В, 0,53 для образца после разряда до 2,0 В, 0,54 для образца после разряда до 1,5 В и 0,65 для образца после разряда до 1 В, что демонстрирует зависимость разрядной емкости оксида графена от содержания кислородсодержащих функциональных групп.

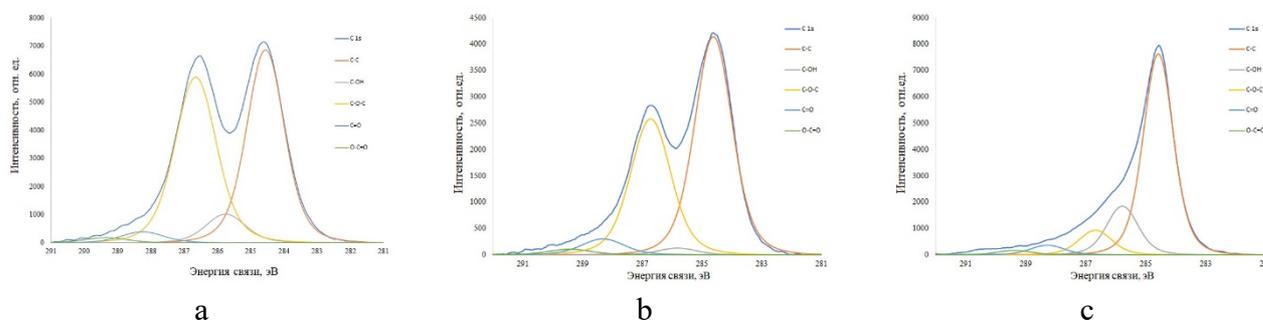


Рисунок 15 – Спектр РФЭС образца 5ОГ: а) до разряда; б) после разряда до 2,0 В; с) после разряда до 1 В

Таким образом установлено, что по мере снижения напряжения при электрохимическом восстановлении оксида графена на его поверхности образуются продукты реакции от наночастиц до сплошных покрытий. Анализ образцов методом РФЭС демонстрирует зависимость разрядной емкости оксида графена от содержания кислородсодержащих функциональных групп.

В седьмой главе представлены результаты исследования продуктов реакции, образующихся на поверхности оксида графена при электрохимическом восстановлении.

В процессе электрохимического восстановления на поверхности оксида графена образуются продукты реакции от наночастиц, островковых образований до сплошных покрытий. С целью исследования состава и структуры продуктов реакции был проведен анализ образцов ОГ до электрохимического восстановления и после (разряд которых производился до напряжения 1В) методом сканирующей электронной микроскопии с EDX приставкой. В исходных образцах ОГ установлено наличие углерода, кислорода и следовых количеств марганца и серы, источником которых являлся перманганат калия и серная кислота во время синтеза ОГ. В образцах после электрохимического восстановления было установлено существенное снижение содержания углерода в связи с образованием на поверхности оксида графена сплошного покрытия из продуктов реакции. Кроме того, обнаружены значительные количества кислорода, а также фосфора и фтора, источником которых являлась используемая в электролите соль $LiPF_6$.

Результаты ИК-спектроскопии для образцов ОГ после электрохимического восстановления существенным образом отличаются от спектров исходных образцов, полностью отсутствуют пики характерные для сорбированной воды, карбоксильных и гидроксильных групп,

карбонильных групп, гидроксильных групп. Сохранились слабоинтенсивные пики для C=C и эпоксидных групп, но также установлены отчетливые высокоинтенсивные пики при характерные для LiF и LiPF₆.

Образцы были исследованы методом РФА (Рисунок 16), так в образцах после электрохимического восстановления формируется отчетливый пик 23° 2theta характерный для восстановленного оксида графена и проявляются два слабоинтенсивных пика при 55° и 68° 2theta которые могут соответствовать как Li₂O так и LiOH. Поскольку исследуемые образцы оксида графена были нанесены на поверхность алюминиевой фольги в спектрах присутствуют фазы Al, которым соответствуют максимумы на углах 2theta при 38°, 42°, 44°, 65°, 78°, 81°, 99°, 112°, 116°. Однако внимание вызывает снижение интенсивности и уширение пика при 38° 2theta после восстановления ОГ, что возможно связано с образованием LiF которому по базе данных International Centre for Diffraction Data также соответствует рефлекс 38° 2theta.

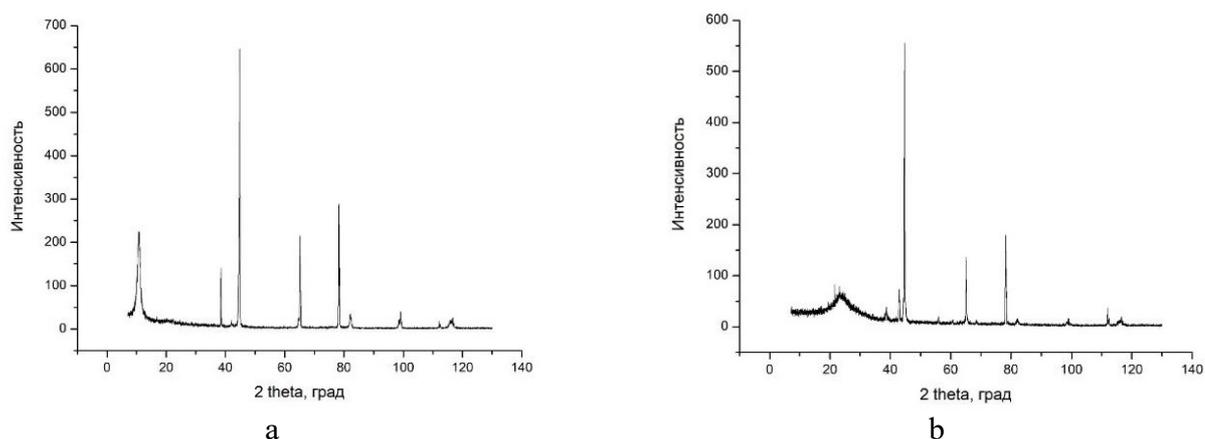


Рисунок 16 – Спектры РФА образцов оксида графена: а) до электрохимического восстановления; б) после электрохимического восстановления

Исследование образцов методом РФЭС (Рисунок 17) позволило установить наличие пиков F1s, C1s, O1s, P2p, Li1s в образцах оксида графена после электрохимического восстановления. В соответствии с литературными данными, деконволюция спектра F1s демонстрирует присутствие LiF и Li_xPF_y.

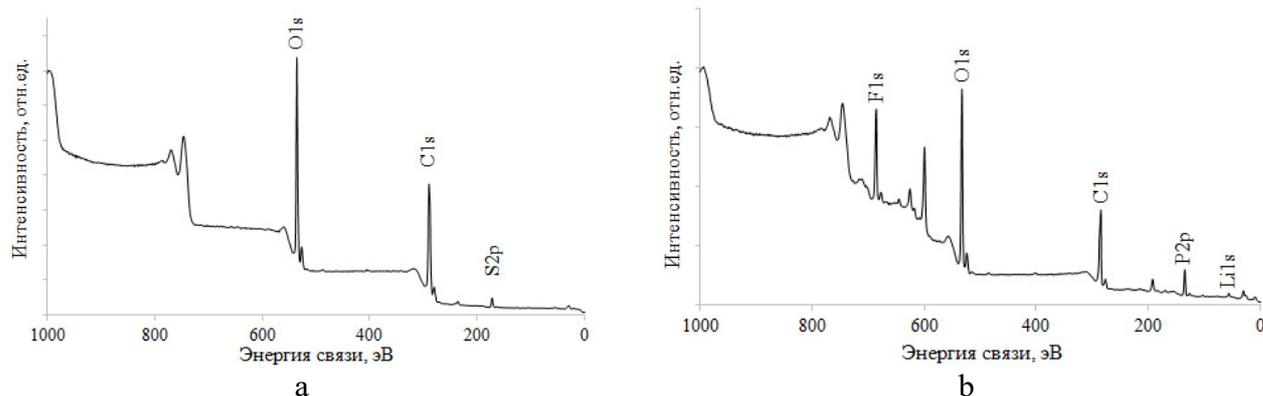


Рисунок 17 – Спектры РФЭС образцов ОГ: а) до электрохимического восстановления; б) после электрохимического восстановления

Из сведений, представленных по результатам *in situ* структурных исследований, можно сделать вывод о том, что процесс электрохимического восстановления оксида графена заключается во взаимодействии кислородсодержащих функциональных групп с катионами электролита. Поэтому по энергии связи кислородсодержащих функциональных групп можно установить последовательности их восстановления. Так из литературных данных известно, что эпоксидные группы в большинстве случаев более стабильны, чем гидроксильные группы. Кроме того, по результатам элементного анализа, ИК, РФА и РФЭС подтверждено наличие LiF, который образуется в литиевых химических источниках тока в результате гидролиза LiPF_6 с образованием LiF и PF_5 , в свою очередь PF_5 при реакции с водой образует HF. Необходимо отметить, что наличие в ОГ функциональных групп способствует образованию водородных связей с интеркалированными молекулами воды содержание которых может достигать 8-12% масс., что было представлено по результатам термогравиметрического анализа.

Таким образом, погружение оксида графена в раствор электролита приводит к образованию HF. Далее при смещении электрохимического потенциала в отрицательную область происходит восстановление гидроксильных групп до LiOH, который вступая в реакцию с HF образует LiF и H_2O (рисунок 18 а). При дальнейшем смещении электрохимического потенциала в отрицательную область в реакцию с ионами лития будут вступать эпоксидные группы с образованием Li_2O которые вступая в реакцию с HF образуют LiF и H_2O (рисунок 18 б). Кроме того, при восстановлении эпоксидных групп промежуточным продуктом может являться и LiOH образование которого возможно при взаимодействии Li_2O и H_2O . Следовательно, процессу электрохимического восстановления оксида графена будет сопутствовать увеличение содержания воды в электролите. Для проверки данного механизма был выполнен анализ влажности электролита (по методу Фишера) в электрохимической ячейке до и после разряда

(электрохимического восстановления), результаты которого подтверждают предполагаемое суждение.

Соответственно, схему токообразующего процесса при разряде первичного химического источника тока системы Li|LiPF₆, ЭК, ДМК|ОГ можно описать реакциями, представленными на Рисунке 18. Кроме того, поскольку по предполагаемому механизму на восстановление гидроксильной группы приходится один электрон, а на восстановление эпоксидной группы два электрона можно рассчитать теоретическую емкость оксида графена. После проведения соответствующих вычислений (полная детализация расчета приведена в тексте диссертации), установлено, что для восстановления гидроксильных групп в 1 г. ОГ потребуется 1098 Кл, что соответствует 305 мА·ч, для восстановления эпоксидных групп в 1 г. ОГ потребуется 2194 Кл, что соответствует 609 мА·ч.

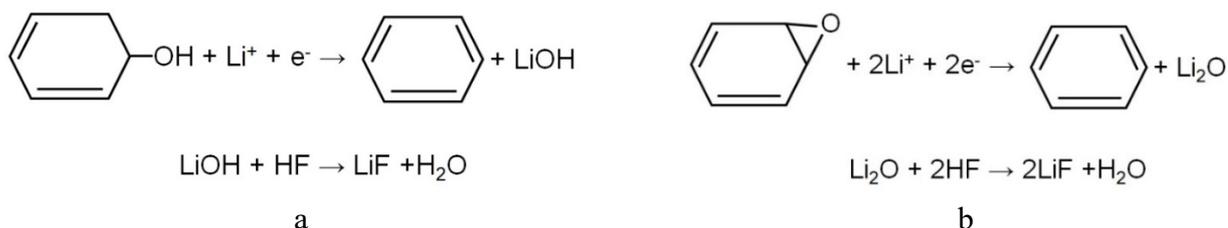


Рисунок 18 – Схема электрохимического восстановления оксида графена: а) восстановление гидроксильных групп; б) восстановление эпоксидных групп

Таким образом, по предполагаемому механизму для полного электрохимического восстановления 1 г. оксида графена потребуется 3292 Кл или 914 мА·ч. В настоящей работе были получены практические значения 721 мА·ч/г (Таблица 8), расхождение значений могут говорить о том, что не все кислородсодержащие функциональные группы восстанавливаются, что подтверждается результатами РФЭС (Рисунок 15 с) демонстрирующими наличие кислородсодержащих групп. Таким образом, емкость электрохимического восстановления оксида графена может являться индикатором степени окисленности оксида графена, дополняющей известные аналитические методики. Сравнительный анализ значений разрядной емкости известных катодных материалов первичных химических источников тока продемонстрировал, что разрядная емкость катодного материала на основе оксида графена в 1,6-3,2 раз выше. Расчет энергетических характеристик прототипа ХИТ Li|ОГ позволил установить удельную весовую энергию 749 Вт·ч/кг и объемную энергию в 1037 Вт·ч/л (Таблица 9). Сравнительный анализ энергетических характеристик прототипа с основными характеристиками современных первичных ХИТ продемонстрировал, что значения удельной весовой энергии

прототипов первичного ХИТ на основе оксида графена превышают значения первичных литиевых ХИТ выпускаемых промышленностью на 25-390%.

Таблица 9 – Расчетные характеристики прототипа первичного ХИТ электрохимической системы $\text{Li}|\text{LiPF}_6, \text{ЭК}, \text{ДМК}|\text{ОГ}$

Номинальное напряжение, В	2,2
Номинальная емкость, А·ч	2
Номинальный ток разряда, А	1
Масса, г	5,87
Габаритные размеры:	
- длина, мм	42
- ширина, мм	62
- высота, мм	1,63
Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	749
Удельная объемная энергия, Вт·ч/л	1037

В заключении приводятся основные результаты и выводы, полученные в диссертации.

Заключение и выводы

Решение поставленных в работе задач по разработке физико-химических принципов создания и исследованию свойств функциональных наноструктурных материалов (покрытия, пленки, сферы, аэрогели) на основе оксида графена позволили сделать следующие выводы:

1. Впервые проведено направленное систематическое физико-химическое исследование оксида графена в различных формах, и на основе его результатов созданы первые графен-содержащие образцы литиевых химических источников тока с хорошими эксплуатационными характеристиками;

2. Установлена возможность варьирования содержанием кислорода в оксиде графена путем изменения физико-химических условий синтеза. Определено, что содержание кислорода в оксиде графена в большей степени зависит от длительности проведения стадии окисления чем от концентрации окислителя, установлено снижение содержания углерода по мере увеличения времени окисления с 80 % масс до 69,1% масс.;

3. 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/□. Установлено, что снижение удельного электрического поверхностного сопротивления пленок с толщиной, не превышающей 37 нм полученных из дисперсии оксида графена методом dip coating от 75 до 8 кОм/□ пропорционально увеличению температуры восстановления;

4. Разработан ранее не встречающийся в литературных источниках способ получения многослойных пленок из восстановленного оксида графена на поверхности водной дисперсии

оксида графена путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии оксида графена потоком горячего воздуха. Установлена зависимость изменения физико-химических свойств пленок от времени термообработки, толщина образующихся пленок увеличивается от 1 мкм при поверхностной термообработке в течении 5 минут до 12,25 мкм при поверхностной термообработке в течении 30 минут, при этом удельное электрическое сопротивление образцов уменьшается с $11,3 \times 10^6$ Ом/□ при поверхностной термообработке в течении 5 минут до $1,45 \times 10^6$ Ом/□ при поверхностной термообработке в течении 30 минут;

5. Установлена принципиальная возможность создания наногетероструктурных пленок ОГ/Al/ОГ 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 ОГ. Выявлен эффект повторения структуры поверхности покрытия оксида графена слоем наночастиц алюминия;

6. Разработана методика получения полых микросфер из восстановленного оксида графена. Установлено, что в зависимости от скорости подачи и температуры масла, скорости перемешивания дисперсии оксида графена возможно изменять диаметр и объемную структуру образующихся сфер, условия термической обработки позволяют изменять степень восстановления оксида графена;

7. Разработана методика изготовления электродов на основе аэрогелей из оксида графена. Определено, что структура аэрогелей представляет собой сообщающиеся поры открытого типа. Установлена возможность изменения площади поверхности аэрогелей с $15,34$ м²/г до $26,66$ м²/г, и диаметра пор от 20-50 мкм до 8 мкм;

8. Установлена возможность модификации катодного материала состава $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC) тонкопленочным покрытием из восстановленного оксида графена полученного 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 NMC увеличение разрядной емкости при токах разряда в 5С. Определено, что в слаботочных режимах работы катодный материал содержащий покрытие из восстановленного оксида графена продемонстрировал меньшие значения разрядной емкости (не более 147 мА·ч/г) в сравнении с катодным материалом (174 мА·ч/г) не имеющим подобного покрытия;

9. Определено, что пленка из восстановленного оксида графена на поверхности токового коллектора катода литий-ионного аккумулятора способствует улучшению циклического ресурса и емкостных характеристик катода ЛИА;

10. Установлена возможность применения полых сфер из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора, обладающего удельной емкостью в 185 мА·ч/г;

11. Установлена возможность использования оксида графена в качестве электроактивного материала положительного электрода вторичного литиевого ХИТ. Определено изменение удельной емкости электроактивного материала в зависимости от используемой формы ОГ в электроде. Так оксид графена в пленкообразной форме имеет разрядную емкость 50 мА·ч/г. Оксид графена используемый в порошкообразной форме, продемонстрировал значение удельной емкости на уровне 77 мА·ч/г, оксид графена используемый в форме аэрогеля 122 мА·ч/г, что связано с увеличивающейся площадью поверхности исследуемых материалов;

12. Установлена принципиальная возможность использования оксида графена в качестве катодного материала первичного литиевого химического источника тока. Установлена зависимость изменения емкостных характеристик пористых ОГ электродов от площади поверхности, толщины слоя активного материала и токов разряда. Так по мере увеличения площади поверхности пористых электродов с 15 до 26 м²/г увеличивается их удельная емкость с 404 до 640 мА·ч/г. Установлена зависимость изменения емкостных характеристик оксида графена от содержания кислорода, так по мере увеличения содержания кислорода в оксиде графена с 16,6 по 24,45 % масс. увеличивается удельная разрядная емкость материала с 367 до 721 мА·ч/г и разрядное напряжение с 1,75 до 2,5В.

13. Установлено изменение структуры связей в оксиде графена по мере протекания электрохимического восстановления, так по результатам РФЭС отношение $sp^2/C1s$ для исходного образца составило 0,45, для образца после разряда до 2,5 В 0,52, для образца после разряда до 2,0 В 0,53, для образца после разряда до 1,5 В 0,54 и для образца после разряда до 1 В 0,65, что демонстрирует зависимость разрядной емкости оксида графена от содержания кислородсодержащих функциональных групп. Таким образом, емкость электрохимического восстановления оксида графена может являться индикатором степени окисленности оксида графена дополняя известные аналитические методики. Установлено, что по мере снижения напряжения 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 напряжении 1 В приобретает вид сплошного массивного покрытия. По результатам исследования продуктов, образующихся на поверхности ОГ, представлен

предполагаемый токообразующий процесс электрохимического восстановления оксида графена. Определено, что при электрохимическом восстановлении ОГ на его поверхности образуется LiF, который в свою очередь формируется при взаимодействии LiOH и Li₂O с HF, при этом гидроксид лития является продуктом взаимодействия гидроксильных групп и Li⁺, а оксид лития продуктом взаимодействия эпоксидных групп и Li⁺. Произведен расчет, в соответствии с которым для полного электрохимического восстановления 1 г оксида графена потребуется 3292 Кл или 914 мА·ч, что указывает на перспективность создания на основе оксида графена высокоэнергоемких первичных литиевых химических источников тока, что было подтверждено экспериментально (получены практические значения разрядной емкости 721 мА·ч/г). Установлено, что разрядная емкость оксида графена превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов используемых при производстве первичных химических источников тока в 1,6-3,2 раз. На основе практических результатов произведен расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы Li|ОГ, удельная (весовая) энергоемкость которого достигает 749 Вт·ч/кг, что превышает значения удельной (весовой) энергоемкости литиевых гальванических элементов выпускаемых промышленностью на 25-390%.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

1. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113774> (*Web of Science, Scopus*)
2. Корнилов Д. Ю. Влияние температуры термического восстановления на структуру и электрофизические свойства пленок восстановленного оксида графена // *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника*. 2019. Т. 22. № 3. С. 88-96.
3. Корнилов Д. Ю. Высокоэнергоемкий тонкопленочный анод химического источника тока // *Электроника и электрооборудование транспорта*. 2019. № 4. С. 25-28.
4. Корнилов Д. Ю. Формирование многослойных углеродных пленок путем направленной термической обработки поверхности водной дисперсии оксида графена // *Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого*. 2019. № 2 (114). С. 19-23.
5. Корнилов Д. Ю. Катодный материал состава LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ с покрытием из восстановленного оксида графена // *Электроника и электрооборудование транспорта*. 2019. № 3. С. 44-47.
6. 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*)

7. Бабаев А.А., Зобов М. Е., Корнилов Д. Ю., Ткачев С. В., Теруков Е. И., Левицкий В. С. Особенности температурной зависимости электрического сопротивления оксида графена // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2019, том 55, №1, С. 43-47 (*Web of Science, Scopus*)
8. Бабаев А. А., Зобов М. Е., Корнилов Д. Ю., Ткачев С. В., Теруков Е. И., Левицкий В. С. Температурная зависимость электрического сопротивления оксида графена // Теплофизика высоких температур, 2019, том 57, выпуск 2, с. 221-225 (*Web of Science, Scopus*)
9. Корнилов Д. Ю. Сферы из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 3. С. 133-140
10. Бабаев А. А., Зобов М. Е., Корнилов Д. Ю., Ткачев С. В., Теруков Е. И., Левицкий В. С., Оптические и электрические свойства оксида графена // Оптика и спектроскопия, 2018. Т. 125. № 6. С. 820-824. (*Web of Science, Scopus*)
11. Зайцев Е. В., Бочаров Г. С., Чупров П. Н., Ткачев С. В., Корнилов Д. Ю., Губин С. П., Елецкий А. В., Куркина Е. С. Получение графена на медных подложках разной геометрии методом CVD / Неорганические материалы, 2018, том 54, № 12, С. 1281-1291 (*Web of Science, Scopus*)
12. Воронов В. А., Губин С. П., Чеглаков А. В., Корнилов Д. Ю., Карасёва А. С., Краснова Е. С., Ткачев С. В. Наночастицы сложных оксидов состава $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$; $0.2 \leq y \leq 0.6$; $0.2 \leq z \leq 0.4$), полученные методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 7. С. 864-872. (*Web of Science, Scopus*)
13. Рычагов А. Ю., Губин С. П., Чупров П. Н., Корнилов Д. Ю., Карасёва А. С., Краснова Е. С., Воронов В. А., Ткачев С. В. Электрохимическое восстановление и особенности электропроводности плёнок оксида графена // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 7. С. 813-819. (*Web of Science, Scopus*)
14. Корнилов Д. Ю., Губин С. П., Чупров П. Н., Рычагов А. Ю., Чеглаков А. В., Карасёва А. С., Краснова Е. С., Воронов В. А., Ткачев С. В., Кашарина Л. А. Восстановленный оксид графена в качестве защитного слоя токового коллектора катода литий-ионного аккумулятора / Электрохимия. 2017. Т. 53. № 6. С. 701-705. (*Web of Science, Scopus*)
15. Ткачев С. В., Краевский С. В., Корнилов Д. Ю., Воронов В. А., Губин С. П. Оксид графена на поверхности базальтового волокна / Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1331-1335. (*Web of Science, Scopus*)
16. Воронов В. А., Швецов А. О., Губин С. П., Чеглаков А. В., Корнилов Д. Ю., Карасёва А. С., Краснова Е. С., Ткачев С. В. Сравнение основных физико-химических свойств

сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$), полученных различными методами // Перспективные материалы. 2016. № 8. С. 5-15. (*Web of Science, Scopus*)

17. Воронов В. А., Швецов А. О., Губин С. П., Чеглаков А. В., Корнилов Д. Ю., Карасева А. С., Краснова Е.С., Ткачев С.В. Влияние метода получения катодного материала состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1211-1217. (*Web of Science, Scopus*)

18. Губин С. П., Рычагов А. Ю., Чупров П. Н., Ткачев С. В., Корнилов Д. Ю., Алмазова А. С., Краснова Е. С., Воронов В. А. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена // Электрохимическая энергетика. 2015. Т. 15. № 2. С. 57-63.

Патенты на изобретение

1. Первичный химический источник тока на основе графена // Патент РФ № 2706015. 2019. Бюл. № 32. / Чеглаков А. В., Корнилов Д. Ю., Губин С. П., Ткачев С. В., Чупров П. Н., Рычагов А. Ю., Геллер М. М.

2. Graphene-based primary chemical current source // WO/2020/162789. 13.08.2020 / Cheglakov A. V., Kornilov D. Y., Geller M. M., Gubin S. P., Tkachev S. V., Chuprov P. N., Rychagov A. Y.

3. Способ получения электропроводных пленок из дисперсии оксида графена // Патент РФ № 2701005. 2019. Бюл. №27. / Корнилов Д. Ю., Губин С. П.

4. Композиционный углеродсодержащий материал для химического источника тока и способ его получения // Патент РФ № 2554933. 2015. Бюл. № 19. // Губин С. П., Чеглаков А. В., Корнилов Д. Ю., Геллер М. М., Чупров П. Н., Рустамова Е. Г., Дудаков В. Б., Чистяков Н. И.

5. Композиционный наноматериал для химических источников тока и способ его получения // Патент РФ № 2536649. 2014. Бюл. № 36. // Воронов В. А., Геллер М. М., Губин С. П., Чеглаков А. В., Корнилов Д. Ю.