ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Мурадымова Романа Викторовича «Синтез, структура и свойства алюминий-графенового композиционного материала», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа Р.В. Мурадымова посвящена созданию научных основ нового метода синтеза алюминий-графеновых композиционных материалов, а также изучению структуры и свойств полученных композитов. В разрабатываемом методе, в отличие от всех известных в настоящее способов, графен не изготавливают заранее, чтобы смешать с алюминием на следующем этапе, а синтезируют его непосредственно в реакторе в результате химического взаимодействия углеродсодержащего прекурсора (карбида бора) с жидким алюминием под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов.

Диссертация состоит введения, семи глав и заключения; содержит 162 страниц машинописного текста, 80 рисунков и 30 таблиц. Каждая глава заканчивается выводами, библиографический список включает 204 ссылки.

Литературный обзор, размещенный в 1 главе, знакомит с представленными в литературе способами синтеза алюминий-графеновых композитов, высвечивает проблемы, стоящие перед исследователями. Во второй главе описаны методики разработанного автором способа армирования алюминия дисперсным графеном, аттестации полученного продукта и изучения его свойств. Синтез уникален, аттестация всесторонняя, изучаемые свойства разнообразны. В этой же главе высказаны предположения о механизме образования алюминий-графеновых композитов в реализуемых условиях. Для определения структуры и состава композита использованы 6 современных физико-химических методов, в дополнение к ним проведены коррозионные испытания в водном растворе хлорида натрия. Среди изучаемых свойств электросопротивление, теплофизические и механические характеристики.

В третьей главе описаны результаты аттестации синтезированных алюминий-графеновых композиционных материалов, которые убедительно доказывают равномерное распределение пленок графена в алюминиевой матрице и отсутствие карбида алюминия. Четвертая глава посвящена физико-химическим свойствам продуктов синтеза. Показана их стабильность в широком температурном интервале, повышенные по сравнению с чистым алюминием теплопроводность, температуропроводность и удельная

теплоемкость. Электросопротивление алюминий-графеновых композитов оказалось на 4–6 % меньше электросопротивления высокочистого алюминия.

В пятой главе сообщается о равномерной коррозии синтезированного материала в растворе хлорида натрия, в шестой – приведены его макромеханические характеристики, а в седьмой главе описано механическое поведение в условиях сверхпластических деформаций. Все полученные сведения абсолютно новые и важные для практики.

Актуальность избранной темы и выполненной работы

Создание эффективного метода синтеза алюминий-графеновых композиционных материалов, который в перспективе мог бы стать промышленным и обеспечивал бы получение продуктов высокого качества, является актуальной задачей, так как представленные в литературе способы сложны и многоступенчаты, а свойства композитов, произведенных с их помощью, варьируются в широких пределах. Кроме того, до сих пор не имеется полного понимания процессов, происходящих при синтезе.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне с применением комплекса современных методов анализа для тонкого исследования микроструктуры, химического состава полученных алюминий-графеновых композитов, определения их физико-химических, механических, теплофизических и электрических свойств, сопоставлением полученных результатов с существующими литературными данными. Достоверность полученных данных подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью результатов исследований, выполненных в различных организациях: ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Институте физики металлов УрО РАН, Институте машиноведения УрО РАН, ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск), ЦКП Института электрофизики УрО РАН, а также в ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Выводы, сделанные автором, логично вытекают из анализа всей совокупности полученных экспериментальных данных, и соответствуют положениям, выносимым на защиту.

Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации, их значимость не вызывают сомнения.

Диссертантом впервые были получены следующие значимые результаты:

1. Впервые синтезированы алюминий-графеновые композиционные материалы при химическом взаимодействии расплавленного алюминия с

углеродсодержащим прекурсором в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов. Показано, что при таком взаимодействии в алюминиевой матрице формируются двух- и трехслойные пленки бездефектного графена значительных линейных размеров – до 100 мкм.

2. Показано, что введение графена в количестве более 0.04 масс.% уменьшает толщину оксидной пленки на алюминий-графеновом композите до 3 нм, при этом твердость, прочность, относительное удлинение, электро- и теплопроводность композитов увеличиваются.

3. При сверхпластической деформации алюминий-графеновых композиционных материалов достигнуто супермикрокристаллическое состояние алюминиевой матрицы, приводящее к увеличению механических свойств деформированного алюминий-графенового композита по сравнению с исходным на десятки процентов.

4. Впервые показано одновременное повышение твердости, прочности и эластичности при введении in situ графена в алюминиевую матрицу как в литом, так и сверхпластическом деформированном состояниях.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложен механизм синтеза алюминий-графенового композиционного материала, который заключается в выделении атомов углерода на поверхности расплавленной алюминиевой капли, их диффузии в объем жидкого металла и самосборке в графеновые пленки при медленном застывании.

2. Доказана сверхпластичность алюминий-графенового композиционного материала, содержащего от 1 масс. % графена, при температуре 300 □. Показано, что графеновые пленки не разрушаются в алюминиевой матрице даже при величинах сверхпластической деформации более чем 70%.

3. Показано, что характеристики алюминий-графенового композита не изменяются при пластической деформации с получением тонких фольг толщиной менее 100 мкм и проволоки диаметром 0.2 мм.

4. Обладающий повышенной на 6% электропроводностью по сравнению с высоко чистым алюминием алюминий-графеновый композит в виде тонких проволок может найти практическое применение в производстве проводов.

5. Отсутствие питтингообразования и равномерная коррозия алюминий-графеновых композитов при повышенных механических свойствах делает алюминий-графеновый композит перспективным конструкционным материалом в авиа- и автомобилестроении.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, к диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Известно, что карбид бора B_4C окисляется молекулярным кислородом при более высоких температурах, чем температура синтеза алюминий графеновый композит (АГК). Поэтому может иметь место следующий механизм синтеза АГК: первоначально кислород окисляет жидкий металлический алюминий, образуя на его поверхности оксидную плёнку Al_2O_3. Роль карбида бора сводится к восстановлению этого оксидного слоя по реакции

$2\ Al_2O_3 + B_4C = 4\ Al + 2B_2O_3 + C$,

с образованием оксида бора B_2O_3, растворимого в хлоридном и хлоридно-фторидном расплаве и атомарного углерода. Подтверждением этого механизма является то, что диссертантом не выявлено образования CO и CO_2 в ходе реакции.

2. Что является движущей силой процесса интеркаляции атомарного углерода в структуру фазы жидкого алюминия, если диссертант исключает возможность образования фазы карбида алюминия?

3. Основная идея предлагаемого диссертантом метода синтеза АГК, на мой взгляд, состоит в получении атомарного углерода на межфазной границе раздела Al(ж)|ионный расплав. Однако в диссертации не в полной мере представлены механизм интеркаляции атомов углерода в жидкий алюминий и их сегрегации в нанокластеры с последующей кристаллизацией в двумерную кристаллическую структуру графена.

4. Имеется ли преимущество у неорганического углеродсодержащего прекурсора B_4C перед органическими прекурсорами при синтезе АГК?

5. С помощью каких параметров синтеза можно управлять количеством слоев, дефектностью, размерами графеновой пленки в алюминиевой матрице?

6. В работе не приводятся количественные данные величины адсорбции кислорода порошкообразным карбидом бора, нет информации о том, хватает ли количества адсорбированного кислорода на протекание реакции 2.1. (стр. 22).

7. Какая доля образовавшегося углерода по реакции 2.1 превращается в графеновую пленку?

8. Можно ли считать, что отсутствие газообразного метана и осадка $Al(OH)_3$ при отмывке АГК доказательством того, что в синтезированных АГК не содержится фаза карбида алюминия?

9. Как объяснить, что в процессе интеркаляции и последующей кристаллизации атомов углерода в структуре алюминия реализуется именно sp^2-гибридизированное состояние атома углерода, а не sp- и sp^3-гибридизированные состояния?

10. В чем состоит роль расплава галогенидов щелочных металлов в процессе синтеза АГК?

Указанные вопросы и замечания не влияют на общее хорошее впечатление о работе и не ставят под сомнение достоверность и значимость ее результатов и выводов.

Диссертация характеризуется внутренним единством и логикой. Автореферат полно отражает материал, представленный в диссертации.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, доложены и обсуждены на 15 всероссийских и международных конференциях. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 31 научной работе, включая 13 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и включенных в базы данных Web of Sciences и Scopus, и 1 патент РФ.

Заключение

В процессе выполнения работы Мурадымовым Р.В. получен большой объем экспериментальных данных. Разнообразие приведенных в работе методов исследования свидетельствует о высокой квалификации соискателя. Тема отвечает заявленной научной специальности по следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4. «Физическая химия»: п. 1 «Экспериментальное определение энергетических параметров», а также спектральных характеристик» алюминий-графенового композита; п. 5. «Изучение физико-химических свойств» графена в контакте с алюминием «при воздействии потока заряженных частиц, высоких температур и экстремальных давлений»; п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением» в условиях протекания коррозии алюминий-графенового и алюминий-графитового композитов в водном растворе хлорида натрия; п. 12 «Физико-химические основы синтеза новых материалов» – алюминий-графеновых композитов. Полученные результаты являются новыми, обоснованными и имеют большое фундаментальное и практическое значение. Они полностью соответствуют заявленным целям и задачам. Установленные в работе закономерности вносят вклад в развитие представлений о механизме формирования графена в расплавленной алюминиевой матрице, а также о физико-химических и механических свойствах алюминий-графеновых композитов.

Диссертационная работа Мурадымова Р.В. «Синтез, структура и свойства алюминий-графенового композиционного материала» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной для развития физической химии задачи: разработаны научные основы нового способа синтеза алюминий-графеновых композиционных материалов с улучшенными по сравнению с исходным алюминием физико-химическими и механическими свойствами. По актуальности разрабатываемой темы, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов и экспериментальных исследований представленная диссертация отвечает критериям, установленным п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в актуальной редакции). Автор диссертации, Мурадымов Роман Викторович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической и
физической химии Кабардино-Балкарского
государственного университета имени
Х.М. Бербекова

Кушхов Хасби Билялович
26. 08.2025

360004, Кабардино-Балкарская Республика,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
Телефон: +79287196727;
E-mail:hasbikushchov@yahoo.com

Подпись Кушхова Х. Б. заверяю
Ученый секретарь КБГУ,
доктор филологических наук,
профессор

Ашинова Ирина Викторовна.