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

Актуальность тематики

Диссертационная работа Р.В. Мурадымова «Синтез, структура и свойства алюминий-графенового композиционного материала» посвящена созданию и научному обоснованию нового метода получения перспективных композитов, которые могут найти широкое применение в различных областях науки и техники. Графен, для которого характерны большая механическая жесткость, высокая подвижность носителей заряда, химическая стабильность, рекордно большие значения прочности и теплопроводности, при введении в алюминиевую матрицу придает ей ряд уникальных механических, электрических и теплофизических свойств.

В настоящее время ни в России, ни в зарубежных странах не существует метода синтеза алюминий-графеновых композитов, который мог бы стать промышленным. Главными недостатками имеющихся способов являются их сложность и невозможность избежать образования карбида алюминия в качестве побочного продукта, наличие которого негативно отражается на свойствах композита. Создание лишенного этих недостатков метода синтеза алюминий-графеновых композиционных материалов, а также детальное исследование состава, структуры, физико-химических и физико-механических свойств получаемых продуктов является актуальной научной задачей.

Общая характеристика работы

Диссертация состоит введения, семи глав и заключения, изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 80 рисунков и 30 таблиц.

Библиографический список включает 204 ссылки, 66 из которых относятся к работам, опубликованным в последние 5 лет.

В первой главе диссертации на основе тщательного литературного анализа показано, что свойства композиционных материалов критически зависят от метода синтеза. Разработанный автором оригинальный метод описан во второй главе: в его основе лежит химическое взаимодействие расплавленного алюминия с углеродным прекурсором – карбидом бора под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов. Высказаны предположения о механизме образования наноразмерных пленок графена внутри алюминиевой матрицы.

Третья глава посвящена изучению химического состава и структуры синтезированного нанокомпозита. С использованием методов электронной микроскопии, Рамановской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что в результате синтеза в алюминиевой матрице образуются равномерно распределенные по объему бездефектные прозрачные графеновые пленки толщиной 2 или 3 слоя с линейными размерами до 100 мкм. В четвертой главе приведены результаты синхронного термического анализа, а также определения теплопроводности и электросопротивления полученных образцов. Показано, что электросопротивление алюминия уменьшается на 6%, а теплопроводность увеличивается на 22% при введении 0.1 масс.% графена в алюминий. При этом, однако, снижается класс коррозионной стойкости, определению которой посвящена пятая глава.

В шестой главе приведены результаты определения механических и упругопластических характеристик, таких как твердость, прочность и модуль эластичности алюминий-графеновых композитов, а в седьмой – их механические характеристики в условиях сверхпластической деформации.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность результатов работы не вызывает сомнений, она обусловлена их воспроизводимостью, согласованностью между собой и с литературными сведениями. Работа выполнена с применением современных методов исследования и обработки экспериментальных данных, с использованием передового научного оборудования.

Выводы, сделанные автором, логично вытекают из анализа всей совокупности экспериментальных данных, не содержат противоречий и соответствуют положениям, выносимым на защиту.

Научная новизна работы

В работе представлен оригинальный метод синтеза и армирования (in situ) алюминия графеном, что подтверждает патент Российской федерации.

Предложен научно-обоснованный физико-химический механизм, объясняющий процессы, происходящие при синтезе алюминий-графенового композита. Он подразумевает образование углерода при взаимодействии расплавленного алюминия с карбидом бора под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов в атмосфере воздуха, его диффузию в алюминиевую матрицу и самосборку в графеновые пленки внутри нее.

Исследованы теплоемкость, теплопроводность и другие важные физико-химические свойства сиентезированных материалов.

Обнаружены уникальные особенности полученного in situ материала, обусловленные равномерным распределением в алюминии высокодисперсного бездефектного графена: существенное уменьшение толщины оксидной пленки на поверхности композита по сравнению с алюминием, отсутствие карбида или оксида алюминия на границе межфазного контакта, увеличение теплопроводности и электропроводности; повышение твердости, прочности и эластичности.

Практическая значимость

Предложенный метод синтеза алюминий-графеновых композиционных материалов может служить основой технологии их производства в высокотехнологичных отраслях промышленности.

Уникальные механические свойства, термическая стабильность композитов и устойчивость при деформации открывает перспективы изготовления из них продукции (в том числе) методом прокатки, например, проволоки и фольги.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. С.20: Температура плавления эквимольной смеси KCl-NaCl не 700°С, а около 660°С.
2. Добавка фторидов не только способствует «активации» поверхности металла, но и существенно смещает потенциал трехвалентного алюминия в более отрицательную область, что используется при синтезе ряда алюминиевых лигатур из оксидно-солевых расплавов.
3. Согласно с.24, для карбида бора «величина энтальпии окисления соответствует энтальпии для частиц размером 93 мкм». Энтальпия взаимодействия B_4C с кислородом является термодинамической характеристикой (Табл. 2.1) и практически не зависит от размера частиц. В данном случае речь можно вести только о тепловом эффекте, определенном по ДСК-кривым.
4. Физико-химический механизм образования графена по предложенному методу следовало бы исследовать более подробно (с точки зрения влияния температуры, примесей в алюминии и состава солевого расплава). В этой связи – каков материальный баланс протекающих реакций, какая доля от всего углерода в системе переходит в алюминий?
5. Согласно с. 21, в качестве исходного материала использовали гранулы технического алюминия АД0, который содержит (по ГОСТ) до 0,4 масс.% Fe, до 0,25 масс.% Si. Эти примеси могут оказывать большое влияние на

характер взаимодействия. Что происходит, если при синтезе использовать высокочистый Al (например, 99,999 и выше)? Образуется ли графен?

6. Согласно с.42., «примесный углерод появляется на поверхности всех исследуемых в электронном микроскопе материалов вследствие натекания масла из вакуумного насоса». Это утверждение неверно. К тому же, сейчас в большинстве электронных микроскопов используются безмасляные форвакуумные насосы.
7. С.42, рис.3.4. Результаты рентгеноспектрального (SEM-EDX) анализа на углерод в данном случае сомнительны. Во-первых, толщина пленок легкого элемента (С) просто недостаточна для корректного проведения анализа. Далее, размер области захвата (пятно пучка электронов) при выбранном масштабе существенно превышает линейный размер анализируемых включений. В целом, EDX анализ на углерод часто дает некорректные результаты при малых содержаниях этого элемента.
8. Почему ДСК-кривые (с.76-79) показаны только до температур 700-900°С? Как раз выше этих температур (согласно автору) мог бы образоваться карбид Al_4C_3, что дало бы соответствующий тепловой эффект. В то же время, образование карбида термодинамически выгодно при всех рассмотренных температурах.
9. Согласно с.82, «Удельная теплоемкость композитов (рисунок 4.4 б) во всем исследованном диапазоне температур (30 – 580°С) намного выше удельной теплоемкости исходного алюминия, причем, величина удельной теплоемкости для композита с 0.1% графена на 21% выше…». Удельная теплоемкость (тем более при отсутствии химического взаимодействия компонентов сплава) – практически аддитивная величина. Повышение ее для алюминия на 21% при добавлении 0.1% углерода физически невозможно.
10. Результаты исследования физико-механических свойств представляются очень перспективными и интересными. В основном, изучаются деформационные характеристики композитов с 1 или 2 масс.% графена. В то же время, теплофизические свойства и электропроводность изучали для

сплавов с 0,05-0,1 масс.% графена. Чем вызван такой подход с точки зрения разности концентраций? Каковы оптимальные концентрации графена с точки зрения эксплуатационных свойств?

Заданные вопросы во многом дискуссионны, а замечания не снижают высокий уровень положительной оценки диссертации.

В процессе выполнения работы получен большой объем качественных экспериментальных данных. Неудивительно, что на его осмысление автор потратил не менее 10 лет. В результате получился интересный, логично построенный труд. Разнообразие приведенных в работе методов исследования свидетельствует о высокой квалификации соискателя.

Направление исследований отвечает следующим пунктам паспорта заявленной 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 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».

Автореферат полностью соответствует материалу, представленному в диссертации, а результаты диссертационной работы соответствуют поставленной цели и задачам. Они отражены в 31 научной работе, включая 1 патент РФ и 13 статей в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Sciences и Scopus. Апробация прошла на 15 всероссийских и международных конференциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Мурадымова Р.В. представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической

химии функциональных материалов задача: созданы научные основы оригинального способа синтеза алюминий-графенового композита и изучены его физико-химические и механические свойства, определяющие перспективность полученного материала для использования в автомобиле-, самолетостроении и других отраслях современной техники.

Диссертация полностью соответствует критериям, установленным п. 9-11, 13, 14 Положения о 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
заведующий лабораторией
металлургических расплавов ФГБУН
Института металлургии имени академика
Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН,
доктор химических наук Шубин Алексей Борисович

«04» августа 2025 г.

Почтовый адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена д. 101
Телефон:83432406694
E-mail: fortran@list.ru

Подпись Шубина А.Б. заверяю.
Ученый секретарь ИМет УрО РАН, к.х.н. П.В. Котенков