

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иванова Андрея Владимировича

на тему: **«Газопроницаемость многофункциональных материалов**

на основе терморасширенного графита»

по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела»

Одним из основных этапов технологии создания будущих устройств является поиск и внедрение принципиально новых материалов. К ним относится и терморасширенный графит (ТРГ), получаемый, как правило, термической деструкцией гидролизированных интеркалированных соединений графита (ИСГ) с рядом сильных кислот Бренстеда. Повышенное внимание к ТРГ обусловлено его интересными физико-химическими свойствами (большая удельная поверхность, достаточно высокая термическая и химическая стойкости, низкая теплопроводность, высокая пористость, большое аспектное отношение частиц и др). Важным свойством ТРГ является также способность при холодной прокатке без связующего образовывать графитовую фольгу (ГФ), которая находит широкое применение в качестве уплотнительного материала, экранов от электромагнитного излучения, резистивных элементов в гибких электрических нагревателях, газодиффузионных слоях и биполярных пластинах в водородно-воздушных топливных элементах и др.

Еще до публикации работ Иванова А.В. с коллегами среди специалистов по углеродным материалам существовало интуитивное понимание того, что на структуру и физико-химические свойства графитовой фольги оказывают влияние условия его получения и свойства прекурсоров. Однако эти правильные мысли не были подкреплены надежными экспериментальными данными и их качественным анализом. В частности, отсутствовали систематические

исследования влияний условий интеркалирования и гидролиза, стадии ИСГ и температура получения ТРГ на газопроницаемость графитовой фольги. И это несмотря на то, что изучение закономерностей изменения величины газопроницаемости в зависимости от способа получения и структуры ГФ имеет большое практическое значение для целенаправленного получения материалов с высокой герметичностью. Из вышеизложенного очевидно, что диссертационная работа Иванова А.В., нацеленная на установление взаимосвязи между условиями получения графитовой фольги на основе терморасширенного графита и ее газопроницаемостью для получения материала с заданными функциональными свойствами, является весьма своевременной и **актуальной**. Здесь уместно отметить, что рецензируемая работа выполнена по плану научных исследований, руководимых профессором В.В. Авдеевым - заведующего кафедрой Химической технологии и новых материалов МГУ им. М.В. Ломоносова.

Для достижения поставленной цели автором были решены следующие **основные задачи**:

1. Получен терморасширенный графит при разных температурах на основе интеркалированных соединений графита различных ступеней и изготовлена графитовая фольга на его основе.
2. Установлено влияние условий получения интеркалированных соединений графита и терморасширенного графита, содержания примесей в материале на газопроницаемость графитовой фольги.
3. Выявлены структурные особенности и состав графитовой фольги на основе терморасширенного графита, оказывающие влияние на ее газопроницаемость, в том числе обнаружено влияние добавок оксидов металлов в материал на его функциональные свойства.
4. Получен материал на основе терморасширенного графита с уровнем газопроницаемости менее 11×10^{-10} моль/(м²×с×Па), обладающий

функциональными свойствами, которые являются оптимальными для его широкого практического применения.

Исследования полученных материалов были осуществлены с использованием широкого набора взаимодополняющих физических методов, основными из которых были: дифференциальный метод и метод разностного давления для определения газопроницаемости, а также методы рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), инфракрасной (ИК) спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), ртутной порометрии, низкотемпературной адсорбции азота, мессбауэровской спектроскопии, определения магнитных характеристик на магнитометре типа весов Фарадея.

В результате реализации непростых способов получения графитовой фольги из терморасширенного графита, полученного при температурах 600, 800, 1000 °С на основе бисульфата графита (БСГ) I, II, III, IV ступеней, нитрата графита (НГ) II, III, IV ступеней и электрохимически окисленного графита и последующего изучения их свойств набором вышеупомянутых физических методов автором были получены уникальные, хорошо согласующиеся между собой и воспроизводимые данные, **достоверность** которых не вызывает сомнений.

Новыми и наиболее значимыми результатами исследований Иванова А.В. являются:

Данные о значениях газопроницаемости графитовой фольги на основе терморасширенного графита, полученного при разных температурах из бисульфата графита I, II, III, IV ступеней и нитрата графита II, III, IV ступеней. Данные о структурных особенностях ГФ, которые оказывают влияние на ее газопроницаемость.

Нахождение взаимосвязи между изменением номера ступени ИСГ и температуры получения ТРГ и структурными особенностями ТРГ: различной степенью диспергирования графитовой матрицы, изменением размера

кристаллитов вдоль оси *c* и содержанием аморфной фазы в ТРГ, которые оказывают влияние на пористую структуру и газопроницаемость ГФ на его основе.

Выявление зависимости газопроницаемости графитовой фольги от номера ступени исходного ИСГ. Определение температурного интервала получения ТРГ, для которого характерно минимальное значение газопроницаемости ГФ. Обнаружение влияния доли аморфного углерода в матрице ТРГ на газопроницаемость материала на его основе. Обоснование возможности получения функционального уплотнительного материала с низким уровнем газопроницаемости.

Получение материала на основе ТРГ, содержащего частицы оксида железа (III). Установление влияния оксидной добавки, находящейся в объеме материала, на его газопроницаемость. Путем введения в ТРГ частиц феррита кобальта получение магнитного сорбента, обладающего высокой сорбционной емкостью по отношению к жидким углеводородам и высокой намагниченностью насыщения.

Ряд результатов и выводов работы Иванова А.В. являются **практически значимыми**. В частности, к ним можно отнести: 1) нахождение условий получения наиболее герметичного уплотнительного материала из ТРГ, путем уменьшения номера ступени исходного ИСГ и подбора температуры терморасширения, при которой происходит максимальное диспергирование матрицы ТРГ, а в его структуре образуется наибольшее количество аморфного углерода; 2) нахождение оптимальных условий интеркалирования и терморасширения, позволивших предложить технологичный метод получения уплотнительного материала из ГФ на основе нитрата графита, который характеризуется уровнем газопроницаемости, соответствующим требованиям международного стандарта DIN 3535-6; 3) вывод, что материалы на основе ТРГ, полученные при температурах 600-800 °С, являются наилучшими кандидатами на роль высокоэффективных уплотнений; 4) заключение, что материалы на

основе ТРГ, полученного при температуре 1000 °С и содержащие частицы феррита кобальта, могут быть использованы в качестве магнитных сорбентов нефти с водной поверхности; 5) установление существенного повышения газопроницаемости и снижения эффективности уплотнительного материала на его основе при наличии в терморасширенном графите примесей оксидов металлов.

Диссертационная работа изложена на 161 странице машинописного текста, включая введение, 3 главы, выводы и список литературы из 176 наименований. Экспериментальные и расчетные данные, а также поясняющий материал представлены на 73 рисунках и в 19 таблицах.

Во **введении** обоснована актуальность работы, ее научная и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава представляет собой литературный обзор, где приведены сведения о процессе получения графитовой фольги. Описаны особенности структуры исходного графита и промежуточных продуктов (ИСГ, ОГ, ТРГ), а также конечной графитовой фольги, получаемых в ходе данного процесса. Рассмотрены различные способы модификации ТРГ соединениями металлов на каждой стадии его получения. Во второй части главы описаны физико-химические принципы, лежащие в основе газопереноса в различных материалах, в том числе в углеродных материалах и графитовой фольге.

Во **второй главе** описаны объекты исследования (ИСГ, ОГ, ТРГ и ГФ) и методы их получения. Изложены методики получения ТРГ и ГФ, содержащих оксид железа и феррит кобальта. Приведены описание экспериментального оборудования и методик исследования с их использованием кристаллической структуры, микроструктуры, пористой структуры, магнитных характеристик и сорбционной ёмкости промежуточных образцов и конечной ГФ. Описаны методика определения газопроницаемости ГФ дифференциальным методом в диффузионной ячейке и методика определения уровня утечки уплотнения на

основе ГФ на установке TEMES fl.a11 для испытания уплотнительных материалов методом разностного давления.

В **третьей главе** изложены основные результаты исследования структурных особенностей и газопроницаемости графитовой фольги в зависимости от способа её получения.

В **первом подразделе** главы обсуждаются данные по макро- и микроструктуре окисленного графита, терморасширенного графита и графитовой фольги на его основе. Во **втором подразделе** главы анализируются данные о влиянии номера ступени бисульфата графита на газопроницаемость графитовой фольги. В **третьем подразделе** главы рассматриваются данные о влиянии температуры получения терморасширенного графита на газопроницаемость графитовой фольги. В **четвертом подразделе** главы изложены результаты исследования газопроницаемости графитовой фольги на основе нитрата графита. В **пятом подразделе** главы обсуждаются данные исследований влияния добавок оксидов металлов на газопроницаемость и функциональные свойства материалов на основе терморасширенного графита.

Результаты диссертационных исследований обобщены в 5-ти **хорошо аргументированных** выводах. Выносимые на защиту научные положения базируются на уникальном экспериментальном материале и имеют **высокую степень обоснованности**. Они подтверждаются выбором апробированных и разработанных оригинальных экспериментальных методик, использованием уникального оборудования, большим объемом экспериментальных данных и тщательным отношением к их воспроизводимости, применением для интерпретации данных общепризнанных теоретических подходов и оригинальных моделей .

Основные результаты диссертационных исследований и все положения, выносимые на защиту, отражены в **5-ти статьях** в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК РФ, в **8-ми тезисах** докладов на международных конференциях и **1-ом патенте РФ**. Они также доложены на 8-ми

международных научных конференциях по углеродным материалам. Содержание **автореферата** полностью и правильно отражает основные положения диссертации.

Диссертация хорошо оформлена и читается с интересом. Количество опечаток не превышает критический порог.

Отмечая высокий научный уровень исследований Иванова А.В., следует указать на ряд **недостатков**, которые все же имеются в работе.

1. При обсуждении спектров комбинационного рассеяния (КР) углеродных материалов соискатель сделал акцент на извлечение интересующей его информации из отношения интенсивностей так называемых D и G пиков спектра и изменений этого отношения при различных физических и химических воздействиях на образец. Однако хорошо известно [см. например, рис. 7 в работе: *Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095-14107*], что изменение отношения интенсивностей указанных пиков происходит одновременно с характерными изменениями их позиций. К сожалению, соискатель нигде в диссертации не использует эту важную дополнительную информацию для подкрепления своих рассуждений и выводов. Этот недостаток анализа экспериментальных данных лежит в основе и другого замечания к работе. Соискатель утверждает, что энергия G-пика в спектрах КР всех образцов ТРГ равна 1581 см^{-1} . Однако из рис. 39 и 55, в которых представлены спектры КР некоторых изученных им материалов, видно, что пик G является “составным” – в него вносит вклад менее интенсивный пик с бóльшим, чем 1581 см^{-1} , значением КР-сдвига (по-видимому, это так называемый D’-пик, который в КР-спектрах углеродных материалов присутствует одновременно с D-пиком). Поскольку в разных образцах ТРГ отношение интенсивностей двух компонент G-спектра заметно отличается (см. рис. 39 и 55), то в них и энергия максимума рассматриваемого спектра не может быть одинаковой, тем более равной её значению в совершенном кристаллическом графите.

2. В разделе II.3.5 (Спектроскопия комбинационного рассеяния) отсутствует важное сведение о влиянии времени записи спектров на характеристики резонансных линий.

3. Несмотря на наличие в начале диссертации списка основных сокращений и обозначений в тексте диссертации имеется дублирование определений символов. Например, в разделе II.3.3 (Рентгенофазовый анализ) параметры θ , β , β_m , β_{Si} , L_c и $\lambda_{K\alpha 1}$ определяются дважды, причем некоторые из них определяются повторно в смежных абзацах, а определение размера областей когерентного рассеяния (размер кристаллитов) вдоль тригональной оси c (L_c) даётся ещё в разделе III.1.1. Период идентичности (I_c) определен трижды (на стр. 21, 68, 75) и т.д.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Иванова А.В. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель ИВАНОВ АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией электронных физических методов исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук»

ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович



15 октября 2019 г.

Контактные данные:

тел.: 8(423)2-215-246, e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация:

кандидатская: 01.04.07 – физика твердого тела,
докторская: 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Адрес места работы:

690022, Приморский край, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук”, лаборатория электронных
физических методов исследований

Тел.: 8(423)2-215-246; e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Личную подпись сотрудника Института химии ДВО РАН
Зиятдинова Альберта Муктасимовича

ЗАВЕРЯЮ:

Ученый секретарь Института химии ДВО РАН, к.х.н.

Маринин Д.В.



15 октября 2019 г.