

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»

В связи с быстрым развитием промышленности и новых технологий важной задачей является создание уплотнительных материалов, способных работать при высоких температурах и давлениях в присутствии агрессивных сред для обеспечения герметизации оборудования и предотвращения вредных утечек в окружающую среду. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам графитовая фольга (ГФ) является основой для создания современных уплотнительных, герметизирующих материалов. С одной стороны, графитовая фольга после ее получения сохраняет такие полезные свойства исходного графита, как термическая стойкость и химическая инертность, с другой стороны, она приобретает такие свойства как высокая сжимаемость, упругость и механическая прочность. Получение ГФ является многостадийным процессом. Графитовую фольгу получают прессованием терморасширенного графита (ТРГ), который, в свою очередь, получают путем термообработки гидролизованного интеркалированного графита, продукта взаимодействия графита с сильными кислотами Бренстеда. Мерой герметичности графитовой фольги является ее газопроницаемость, поэтому **актуальной задачей** является установление взаимосвязи между условиями получения ГФ и ее газопроницаемостью для получения материала с заданными функциональными свойствами, чему и посвящена диссертационная работа Иванова А.В.

Диссертация включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список

литературы, изложенные на 161 странице. **Автореферат** работы полностью отражает ее содержание. Во введении формулируется актуальность выбранной темы, цель и задачи работы. В первой части обзора литературы более подробно описываются основные стадии получения терморасширенного графита и графитовой фольги. Дается краткая классификация и описание типов интеркалированных соединений графита, приводятся основные особенности синтеза интеркалированных соединений графита, их гидролиза и структурных трансформаций, происходящих в ходе термообработки окисленного графита и получения ТРГ. Вторая часть обзора литературы посвящена основным особенностям газопереноса в непористых и пористых средах, в частности, в графитовых материалах и материалах на основе ТРГ. Более подробно изложены закономерности изменения газотранспорта данных материалов при изменении их плотности, при этом отмечается, что подобными закономерностями ограничивается область исследования газопроницаемости материалов на основе ТРГ.

В то же время, систематического изучения взаимосвязи газопроницаемости графитовой фольги и условий получения ГФ, влияющих на ее структуру, не было проведено. Данному исследованию посвящается основная часть работы, изложенная в экспериментальной части и обсуждении полученных результатов. В экспериментальной части описаны объекты исследования и методы их получения, подробно описаны методы определения газопроницаемости в направлении, параллельном и перпендикулярном оси прессования, а также методы исследования структуры графитовой фольги и промежуточных соединений при ее получении. В обсуждении результатов изложены основные закономерности изменения газопроницаемости ГФ, на которые влияют изменение структуры интеркалированных соединений графита (номер ступени, интеркалят) и структуры терморасширенного графита (наличие аморфного углерода и примесей).

В работе получены следующие **новые результаты**, опубликованные в 5 научных статьях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, 1 патенте РФ и 8 тезисах докладов на научных конференциях:

- определены значения газопроницаемости графитовой фольги на основе терморасширенного графита, полученного при разной температуре из бисульфата и нитрата графита различной ступеней интеркаляции; выявлены микроструктурные особенности ГФ, оказывающие влияние на ее газопроницаемость;

- установлена взаимосвязь между степенью интеркаляции (номером ступени) интеркалированных соединений графита, температурой получения ТРГ и микроструктурными особенностями ТРГ: различной степенью диспергирования графитовой матрицы, изменением размера кристаллитов вдоль оси *c* и содержанием аморфной фазы в ТРГ;

- установлены температуры получения ТРГ, для которых характерно минимальное значение газопроницаемости ГФ; показано, что повышение температуры терморасширения приводит к уменьшению доли аморфного углерода в матрице ТРГ и увеличению газопроницаемости материала на его основе;

- установлены условия получения композитного материала на основе ТРГ и магнитной добавки (оксид железа, феррит кобальта), обладающего высокой сорбционной емкостью по отношению к жидким углеводородам и высокой намагниченностью насыщения; показано влияние примеси оксида железа, находящейся в объеме материала, на его газопроницаемость.

Иванов А.В. справился со сложной задачей по изучению газопроницаемости полученного материала, получив большой объем экспериментальных данных и показав их воспроизводимость, таким образом, **достоверность** полученных результатов не вызывает сомнения. Использование комплекса методов для изучения микроструктуры материала (рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния, растровая и просвечивающая электронная микроскопия,

низкотемпературная адсорбция азота и ртутная порометрия и др.), анализ полученных данных и их сопоставление с результатами измерений газопроницаемости ГФ, позволил сформулировать в диссертационной работе надежно **обоснованные выносимые на защиту научные положения, выводы и рекомендации по использованию результатов.**

Высокая практическая значимость работы обусловлена тем, что по полученным в ней результатам

Предложены условия получения графитовой фольги с минимальным уровнем газопроницаемости. Установлено, что уменьшение номера ступени исходного ИСГ и подбор температуры терморасширения, при которой происходит максимальное диспергирование матрицы ТРГ, а в его структуре образуется наибольшее количество аморфного углерода, позволяют получить наиболее герметичный уплотнительный материал.

Показана необходимость снижения примесных фаз в материале на основе ТРГ для увеличения ее герметичности. Наличие примесей оксидов металлов в терморасширенном графите приводит к существенному повышению газопроницаемости и снижению эффективности уплотнительного материала на его основе. Подбор оптимальных условий интеркалирования и терморасширения, позволил предложить технологичный метод получения наиболее эффективного уплотнительного материала из ГФ на основе нитрата графита, который характеризуется низким уровнем газопроницаемости менее $11 \cdot 10^{-10}$ моль/(м²·с·Па), что соответствует требованиям международного стандарта DIN 3535-6.

Показано, что материалы на основе ТРГ, полученного при температурах 600-800° С, подходят для создания высокоэффективных уплотнений. В то же время, материалы на основе ТРГ, полученного при температуре 1000° С и содержащего частицы феррита кобальта, могут быть использованы в качестве магнитных сорбентов нефти с водной поверхности, что позволит расширить сферы применения данного материала.

В то же время, к представленной диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Могут ли быть дробные ступени интеркаляции графита и статистическое распределение по степеням интеркаляции?

2. Как учитывалась возможность интеркаляции в аморфную часть исследуемой системы и, соответственно, нахождение именно там наблюдаемых по данным инфракрасной спектроскопии кислородсодержащих групп?

3. Соотношение D и G мод в спектрах комбинационного рассеяния обычно связывают с соотношением sp^3 - sp^2 углерода (в том числе и в аморфном компоненте), а не с долей аморфного компонента

4. В работе не рассматривается возможность управления характеристиками материала через варьирование скорости нагрева и времени выдержки на высокой температуре при терморасширении, тогда как эти факторы определяют степень неравновесности получаемого продукта.

5. В работе нет данных по анализу стехиометричности $CoFe_2O_4$, используемого для модификации графитовых материалов.

6. Непонятно, почему магнетиту и маггемиту соотносятся в мессбауэровских спектрах отдельные секстеты с узкими линиями, тогда как в этих соединениях присутствуют различные позиции железа (в магнетите еще и различные валентные состояния), что позволяет ожидать для этих соединений более сложных вкладов в рассматриваемые спектры?

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация 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 пп. 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 химических наук,

профессор кафедры междисциплинарного материаловедения, факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Кнотько Александр Валерьевич



24.10.2019

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-42-59, e-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.21 - Химия твердого тела

Адрес места работы: 119991, Российская Федерация, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 73, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», факультет наук о материалах,
тел.: +7 (495) 939-42-59; e-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

Подпись сотрудника факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова А.В. Кнотько удостоверяю:

Ученый секретарь факультета наук о материалах, к.х.н.



Т.Б. Шаталова