

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Муравьева Александра Дмитриевича
на тему: «Композиты низкоплотных углеродных материалов с
металлсодержащими фазами: новые методы синтеза, физико-
химические свойства, применение»
по специальности 1.4.15. Химия твердого тела**

Диссертационная работа Муравьева А.Д. посвящена синтезу композитов терморасширенного графита (ТРГ) с металлсодержащими фазами, исследованию и установлению взаимосвязи между условиями получения композита, его составом, структурой и физико-химическими свойствами.

Практическое применение материалов на основе ТРГ включает в основном использование их в качестве уплотнительных изделий, а также газоразделительных мембран, барьерных слоев. Модификация ТРГ различными металлсодержащими фазами является перспективным направлением, поскольку такой синергетический эффект позволит создавать новые материалы с улучшенными характеристиками для различных применений, от аэрокосмической промышленности до электроники. Получение композитов на основе терморасширенного графита с металлической фазой (ТРГ/металл) перспективно для применения в качестве магнитных сорбентов нефти и нефтепродуктов с поверхности воды, для создания защитных экранов от электромагнитного излучения, как катализаторов некоторых промышленно значимых химических реакций, а также для создания высокочувствительных электрохимических сенсоров. Таким образом, тема диссертационной работы Муравьева А.Д. является актуальной.

В своем диссертационном исследовании автор предлагает два новых метода получения металлсодержащего ТРГ, которые позволяют проводить процесс синтеза в непрерывном режиме и без использования стадии постобработки, а именно

1. Термообработка смеси окисленного графита, нитрата металла (Fe, Co, Ni) и твердого восстановителя (меламина) в инертной атмосфере;

2. Терморасширение в инертной атмосфере интеркалированных соединений графита (ИСГ) с хлоридами металлов (Fe, Co, Ni, Au, Pt), насыщенных жидкими аммиаком, метиламином или этиламином.

Экспериментальная часть работы свидетельствует о применении автором методик, современных физико-химических методов исследований и измерений, позволяющих получать достоверные и воспроизводимые результаты.

На основании экспериментальных данных и проведенных детальных исследований получен ряд новых и интересных результатов, подтверждающих обоснованность положений, выносимых соискателем на защиту.

Автором впервые разработаны новые методы (без постобработки), позволяющие получить композиты низкоплотных углеродных материалов: ТРГ с низкой насыпной плотностью (от 3-5 г/л) с нанесенными на его поверхность восстановленными металлами (или их оксидами, карбидами, сплавами), где размер частиц находится в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Полученный ТРГ с металлами обладает высокой намагниченностью насыщения до 80 эме/г. Установлены условия получения ТРГ и выявлены особенности синтеза, влияющие на структуру, состав металлосодержащей фазы, размер частиц металлов и сплавов на поверхности ТРГ.

Продемонстрирована принципиальная возможность получения ТРГ с частицами нанесенной металлической фазы по схеме, в которой стадия терморасширения совмещена со стадией восстановления металлосодержащей фазы. Разработанные методы являются масштабируемыми и могут быть реализованы на стандартном оборудовании в непрерывном режиме получения металлосодержащего ТРГ с использованием азота в качестве газа-носителя, подающего состав для терморасширения в горизонтальный трубчатый реактор, нагретый до необходимой температуры. Оба метода являются

достаточно универсальными и для получения композитов на основе ТРГ с другими металлами, что значительно расширяет возможности их применения. Установленная взаимосвязь «синтез - состав и структура - свойства» между условиями получения, составом и структурой композитов на основе ТРГ с металлсодержащей фазой, обеспечивает возможность направленного синтеза материалов с требуемыми характеристиками в непрерывном режиме.

Научные результаты, представленные в рамках диссертационной работы, в совокупности являются значимыми и актуальными для заявленной темы исследования. Полученные данные могут стать основой для разработки эффективных, легких и ценных функциональных материалов.

Текст диссертации состоит из введения, где сформулированы цель и обозначены необходимые для ее достижения задачи исследования, четырёх глав и списка цитируемых литературных источников. Основные результаты и выводы, представленные в работе, соотносятся со всеми поставленными и решенными задачами

Аннотация и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации, результаты обоснованы и экспериментально подтверждены.

Однако, имеются некоторые вопросы и недостатки, на которые необходимо обратить внимание.

1. ТРГ характеризуется крайне высокой макропористостью (до 99 %) и сравнительно развитой удельной поверхностью (до 250 м²/г). В работе не представлены данные характеристики для полученных металлсодержащих композитов. Интересно знать, как на данные характеристики повлияет нанесение металлов разработанными методами. В работе следовало бы провести исследования по изучению пористой структуры полученных композитов ТРГ/Me с использованием методов низкотемпературной адсорбции азота и эталонной порометрии.
2. В работе автор, на основании данных РФА, определяет фазовый состав металлсодержащего композита и представляет довольно много

дифрактограмм, например, на с.74 (рис.26), с.78 (рис.30), с.81 (рис.32), с.87 (рис. 39) и др. В разделе «Методы исследования» на с.66 следовало указать с какой эталонной картотекой (JPCDS-ICDD, COD и др.) сравнивали экспериментальные рентгенограммы.

3. Подрисуночная подпись на с.56 «Рисунок 22 – СЭМ-изображение поверхности графита с нанесенными частицами Fe, Pt, Fe-Pt [181]», не соответствует подрисуночной подписи данного изображения в оригинале статьи, которая максимально информативна и лаконична «Микрофотография поверхности образца восстановленного тройного ИСГ на основе графита фракции 40 мкм, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии» (из оригинала статьи на русском языке).
4. На с. 142-143 (Рисунок 86, таблица 24) представлены магнитные и сорбционные свойства полученных композитов ТРГ/Ме. По состоянию на 2022г в России работает 27 предприятий по производству углеродных и неуглеродных нефтесорбентов. Автор не проводит сравнение с аналогичными современными сорбентами. В чём преимущество полученного металлсодержащего композита и что делать с отработанным сорбентом? Можно ли ожидать, что разработанные методы найдут свое развитие в индустрии?
5. Есть ряд небрежностей, допущенных автором при оформлении диссертации: словосочетания «новые методы», «новые способы», «новые подходы», «новая схема», «инновационные методики» - автор использует как синонимы (для чёткого восприятия любой информации важно соблюдать единообразие в терминологии); в тексте работы имеются опечатки на с.10, с.26, с.49, с.72; неаккуратность оформления списка литературы - неполные данные по ссылкам 16, 17, 59, 164,189; аббревиатура EDX не включена в список основных сокращений.

Замечания имеют в основном рекомендательный характер и не влияют на значимость диссертационного исследования.

Диссертация Муравьев А.Д. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15. 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. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Муравьев А.Д. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник

лаборатории "Углеродных наноматериалов"

Курчатовского комплекса технологических исследований сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра "Курчатовский институт"

КАРАЕВА Аида Разимовна

(08.12.25)

Контактные данные:

тел.: +7 926 225 61 82, e-mail: karaevaar@tisnum.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.13 Нефтехимия (Технические науки)

Адрес места работы:

108840, г. Москва, г.о. Троицк, ул. Центральная, д. 7а

"НИЦ Курчатовский институт" - "Курчатовский комплекс ТИСНУМ"

Тел.: +7(499) 272-2313, доб. 373; e-mail: karaevaar@tisnum.ru

Подпись сотрудника

удостоверяю: