

**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**

В последние десятилетия стремительно развиваются химия и технология «нетрадиционных» форм углеродных материалов. Новейшие исследования показывают, что такие материалы обладают уникальными свойствами, и обещают сделать новый скачок в материаловедении. К материалам такого рода относятся и допированные различными металлами производные термически расширенного графита. Они обещают стать основой гетерогенных катализаторов, обладающих свойствами редокс- и шейпселективных материалов, их низкая плотность в сочетании с магнитными добавками позволяют использовать их для разделения жидких фаз, можно ожидать, что их можно будет применять в процессах мембранного катализа и многих других направлениях использования.

В этом отношении диссертационная работа Муравьева А.Д., посвященная получению и исследованию свойств композитов терморасширенного графита (ТРГ) с металлсодержащими фазами, а также предложению путей их применения, безусловно, **актуальна и полезна**.

**Научная новизна** работы также не вызывает сомнений. Разработаны новые методы получения железосодержащего ТРГ, исходя из которого, предложены два универсальных подхода к получению композитов терморасширенного графита с металлсодержащими фазами, представленными металлическим кобальтом, никелем, их твердыми растворами с железом, а также наноразмерными золотом и платиной. Они включают термические и химические стадии, которые приводят к допированию ТРГ металлами, их оксидами и карбидами с образованием композитов заданного состава.

На основании полученных экспериментальных данных А.Д. Муравьевым предложена непротиворечивая схема химических превращений, приводящая к целевым продуктам. Посредством комплекса современных физико-химических методов установлены структуры аддуктов, получаемых в ходе обработки интеркалированных соединений графита (ИСГ) с хлоридами металлов аммиаком и его производными, которые обсуждаются с привлечением литературных источников.

Разработанные методы дали возможность получить ТРГ с насыпной плотностью 3-4 г/л с нанесенными на его поверхность свободными металлами, их оксидами, карбидами и сплавами.

**Практическая значимость** работы. С точки зрения оппонента, сам факт разработки рациональных лабораторных методов получения соединений ТРГ с переходными металлами уже обладает практической ценностью. Автором предложены два основных пути получения целевых продуктов. Первый из них включает термообработку смеси ОГ, соответствующего нитрата или смеси нитратов металлов и меламина в инертной атмосфере. При этом происходит одновременное терморасширение ОГ, разложение нитрата до оксида ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , NiO, CoO) и его восстановление до металла продуктами разложения меламина. Данный способ совмещает стадии терморасширения и образования металлсодержащей фазы на поверхности ТРГ и не требует какой-либо его постобработки.

Второй способ – образование ТРГ с металлсодержащей фазой при терморасширении ИСГ с  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , обработанных жидкими аммиаком или алкиламинами, что позволяет исключить необходимость использования окисленного графита. Это снижает экологическую нагрузку процесса.

Полученные образцы соединений малой плотности, содержащие переходные металлы и их соединения, обладающие магнитными свойствами, обещают найти применение в качестве коллекторов нефтепродуктов при их разливе (проверено в лабораторных условиях), при создании экранов от

электромагнитного излучения, как катализаторы промышленных процессов при должной доработке, высокочувствительные сенсоры и др.

**Достоверность и обоснованность** результатов, положений, выносимых на защиту, научных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, определяются обширным и хорошо систематизированным экспериментальным материалом, полученным с помощью современных методов исследования, непротиворечивой интерпретацией полученных данных и согласованностью результатов работы автора со сведениями из известных литературных источников. Работа обсуждалась на ряде внутренних и международных конференций, широко публиковалась в печати, как в виде статей в научных журналах, так и в виде патентов, что способствовало обоснованию представленных А.Д. Муравьевым материалов диссертационного исследования.

**Характеристика диссертации и ее краткое содержание.**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части с описанием применяемых методик, результатов и обсуждения, раздела «Основные результаты и выводы» и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста, содержит 27 таблиц и 96 рисунков. Библиографический список состоит из 224 наименований. Работа изложена хорошим русским языком, легко читается, материал изложен последовательно, ясно и убедительно.

Рецензент считает необходимым отметить высокое качество обзора литературы, который включает более двухсот источников, во многом опубликованных в последние 10-15 лет отечественными и зарубежными исследователями. На основании этого раздела автор убедительно обосновывает направления собственных исследований.

Для получения композитов графита с металлами была разработана достаточно сложная, но воспроизводимая методика, включающая окисление природного графита азотной кислотой, с последующим смешением полученного окисленного графита с солями допирующих металлов.

Полученная смесь подвергалась гомогенизации, высушиванию и термообработке порошка в режиме термоудара. Таким образом в состав ИСГ были введены ионы металлов переменной валентности (Fe, Co и Ni), а также благородные металлы Au и Pt. Для перевода интеркалата из ионной формы в металлическую ИСГ обрабатывали аммиаком или аминами с последующим термоударом.

Интересно, что при получении ИСГ с хлоридами железа, никеля и кобальта рефлексы графита на дифрактограммах полностью исчезают, что, с точки зрения диссертанта, говорит о высокой степени интеркаляции, а при насыщении ИСГ/ $MCl_x$  аммиаком и аминами эти рефлексы вновь проявляются. Вероятно, это говорит о процессах частичной деинтеркаляции.

Деинтеркаляция объясняется формированием аминокомплексов  $Fe(NH_3)_6Cl_2$ , которые слишком объемны для того, чтобы удерживаться в межслоевом пространстве графита, и покидают его.

На заключительном этапе исследования проведены реакции получения соединений композитов ТРГ с золотом и платиной. Предварительно графит интеркалировали азотной кислотой, а затем в него вводили платину и золото в виде соответствующих платино- и золотохлорводородной кислот. При этом насыщение продуктов аммиаком вообще не происходило, а амины образуют комплексы типа ИСГ- $H_xMCl_y$ -МА. Термическая деструкция ИСГ- $H_xMCl_y$  и аминного комплекса ИСГ- $H_xMCl_y$ -МА на воздухе и в азоте приводят к разложению этих соединений с образованием только металлических фаз благородных металлов – платины и золота.

На каждом этапе исследования материалы изучались с помощью комплекса современных физико-химических методов: РФА, СЭМ и ПЭМ, КР-спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии, определения составов ИСГ- $FeCl_3$ - $MCl_2$  с использованием метода ИСП-АЭС, определения магнитных характеристик на весах Фарадея и определения сорбционной емкости.

В итоге удалось установить, каким образом металл распределяется по поверхности и объему образцов, как управлять составом и свойствами изучаемых материалов и наметить пути их практического использования.

К незначительным недостаткам работы можно отнести следующее:

1. С. 59. Относительно свойств нефти приведены только ее плотность и вязкость и, по-видимому, речь идет о легкой низковязкой нефти. Есть ли предположения, как будут вести себя при сорбции тяжелые ароматизированные нефти большинства наших месторождений?

2. С. 92. Нефть, адсорбированную компактом ТРГ/Fe, в лаборатории собирают с помощью неодимового магнита. Как, по мнению автора, этот процесс будет организован в условиях реального разлива нефти или нефтепродукта в природном водоеме?

3. С. 98. На рис. 49 дифрактограмма *в* не содержит форм железа. Это опечатка, или они в самом деле не обнаруживаются?

4. На с. 100 автор пишет: «отсутствие пиков, соответствующих исходному ИСГ-FeCl<sub>3</sub>-I (рисунок 49 а), и появление линий графита на дифрактограмме ИСГ-FeCl<sub>3</sub>-Ам указывает на то, что обработка ИСГ-FeCl<sub>3</sub> аммиаком приводит к деинтеркаляции внедренного хлорида». Не может ли быть такого, что весь FeCl<sub>3</sub> восстановился аммиаком до FeCl<sub>2</sub>, а не покинул межслоевое пространство?

5. С. 109. Кривая ТГ (1) на рис. 57. Если повышение температуры разложения аддуктов с аминами объясняется формированием химических связей (по-видимому, металл – азот), то и повышение температуры разложения FeCl<sub>3</sub> с 316 °С (характерной для самого хлорида) до 365 °С (для хлорида в ИСГ) говорит о наличии связи Fe–С или Fe–Cl–С?

6. С. 113. Автор полагает, что Fe<sub>3</sub>C получается только из органической части аминов при их термодеструкции. Углерод ИСГ никак не участвует в их формировании при температурах процесса?

Вместе с тем, 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 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:  
доктор химических наук,  
профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов  
факультета нефтегазохимии и полимерных материалов  
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

БУХАРКИНА Татьяна Владимировна

Контактные данные:

02.12.25

тел.: \_\_\_\_\_, e-mail: \_\_\_\_\_,  
Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:  
02.00.15 – Кинетика и катализ (Химические науки)

Адрес места работы:  
125047, г. Москва, ул. Миусская площадь, д. 9  
ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева"  
Тел.: +7 499 978 88 39; e-mail: bukharkina.t.v@muctr.ru

Подпись профессора Т.В. Бухаркиной удостоверяю:

Начальник управления  
организационного обеспечения

Мирошников В.С.