

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от «16» декабря 2025 г. № 197

О присуждении Муравьеву Александру Дмитриевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Композиты низкоплотных углеродных материалов с металлсодержащими фазами: новые методы синтеза, физико-химические свойства, применение» по специальности 1.4.15 Химия твердого тела принята к защите диссертационным советом 14 октября 2025 г., протокол № 191.

Соискатель Муравьев Александр Дмитриевич, 1997 года рождения, с октября 2021 года по октябрь 2025 года обучался в очной аспирантуре на кафедре химической технологии и новых материалов Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки.

В настоящее время соискатель работает в должности младшего научного сотрудника на кафедре химической технологии и новых материалов МГУ имени М.В. Ломоносова (основное место работы), а также в должности младшего научного сотрудника в Институте новых углеродных материалов и технологий (по совместительству).

Диссертация выполнена в лаборатории химии углеродных материалов на кафедре химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

Авдеев Виктор Васильевич — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова;

Иванов Андрей Владимирович — кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

Гудилин Евгений Алексеевич — доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой наноматериалов факультета наук о материалах МГУ имени

М.В. Ломоносова;

Бухаркина Татьяна Владимировна — доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов факультета нефтегазохимии и полимерных материалов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева;

Кареева Аида Разимовна — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории углеродных наноматериалов Курчатовского комплекса технологических исследований сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 5 публикаций, в том числе 3 по теме диссертации, из них 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в ядро РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 Химия твердого тела. По теме работы также было получено 2 патента РФ.

Список публикаций по теме диссертационной работы:

1. Muravev A.D., Ivanov A.V., Mukhanov V.A., Pokholok K.V., Vasiliev A.V., Kazin P.E., Sividova V.D., Maksimova N.V., Kalachev I.L., Avdeev V.V. Preparation of magnetic composite sorbent based on exfoliated graphite with metallic iron, cobalt and nickel using melamine as a reducing agent // Journal of Alloys and Compounds. 2024. V.1000. P.175125. EDN: YLRRHP. Импакт-фактор 6,3 (JIF), объем 0,69 п.л., доля участия – 60%.

2. Муравьев А.Д., Иванов А.В., Муханов В.А., Разуваева В.А., Васильев А.В., Казин П.Е., Авдеев В.В. Получение пенографита, содержащего ферромагнитные сплавы железа, кобальта и никеля // Неорганические материалы. 2024. Т.60. №3. С.302-308. EDN: LLAYLI. Импакт-фактор 0,79 (РИНЦ), объем 0,5 п.л., доля участия – 60%.

Muravev A.D., Ivanov A.V., Mukhanov V.A., Razuvaeva V.A., Vasiliev A.V., Kazin P.E., Avdeev V.V. Preparation of exfoliated graphite containing ferromagnetic iron, cobalt, and nickel alloys // Inorganic Materials. 2024. V.60. N.7. P.838-845. EDN: SVETYA. Импакт-фактор 0,93 (РИНЦ), объем 0,5 п.л., доля участия – 60%.

3. Muravev A.D., Ivanov A.V., Mukhanov V.A., Kulnitskiy B.A., Maksimova N.V., Avdeev V.V. Synthesis and characterization of EG/Au composites via thermal exfoliation of graphite intercalation compounds with tetrachloroauric acid // Nanomaterials. 2025. V.15. N.17. P.1363. DOI: 10.3390/nano15171363. Импакт-фактор 4,3 (JIF), объем 0,94 п.л., доля участия – 60%.

На автореферат диссертации поступило 4 дополнительных отзыва от ведущих специалистов по тематике представленной работы, все отзывы положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и опытом научной работы в области химии твердого тела, что подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах. Гудилин Евгений Алексеевич, Бухаркина Татьяна Владимировна и Караева Аида Разимовна являются компетентными специалистами в химии твердого тела, чьи исследования посвящены изучению углеродных материалов, созданию новых каталитических систем на углеродных носителях, работе с наноматериалами.

Значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по направленности к теме диссертационной работы и посвящена анализу взаимосвязи между способом синтеза, составом, структурой и свойствами получаемых новых углеродных материалов и композитов на их основе.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований:

1. Разработаны новые методы получения терморасширенного графита (ТРГ) с нанесенными на его поверхность микро- и ультрадисперсными частицами металлов (Fe, Co, Ni, Au, Pt) и сплавов с железом, включающие термообработку в инертной атмосфере в режиме термоудара смеси окисленного графита, нитрата соответствующего металла и меламина, либо терморасширение интеркалированных соединений графита (ИСГ) с хлоридами металлов, обработанных жидким аммиаком и алкиламинами.

2. Показано, что при термообработке в инертной атмосфере смеси окисленного графита, нитрата железа (III) и меламина образуются микродисперсные частицы, содержащие ферромагнитное α -железо (до 90 масс.%). При использовании нитратов кобальта (II) и никеля (II) также образуются соответствующие индивидуальные металлы, а при терморасширении их смесей с нитратом железа (III) металлсодержащая фаза представляет собой твердые растворы внедрения металлов.

3. Показано, что обработка интеркалированных соединений графита с FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 жидким аммиаком, приводит к образованию аммиачного комплекса в составе ИСГ, который при термообработке в инертной атмосфере разлагается с образованием микро- и ультрадисперсных частиц, содержащих ферромагнитные α -железо, кобальт, никель. Установлено, что при обработке ИСГ- FeCl_3 метиламином с последующей термообработкой образуется смесь α -железа и карбида железа.

4. Установлено, что при интеркалировании графита FeCl_3 в смеси с CoCl_2 или NiCl_2 , происходит совнедрение хлоридов, при этом интеркалированный FeCl_3 восстанавливается до FeCl_2 . Тройные ИСГ при их обработке жидкими аммиаком или метиламином также образуют комплексы, при термообработке которых в инертной атмосфере возможно получение низкоплотных композитов, металлсодержащая фаза которых представлена твердыми растворами кобальта в железе или железа в никеле.

5. Показано, что из ИСГ с HAuCl_4 и H_2PtCl_6 может быть получен ТРГ, содержащий частицы золота и платины с размером от нескольких сотен до нескольких единиц нанометров, а после обработки данных ИСГ метиламином, образующийся аддукт способен к термическому расширению при более низких температурах, что приводит к образованию более низкоплотного ТРГ с меньшими размерами частиц металла на его поверхности.

6. Определено, что разработанные методики позволяют получать ТРГ с нанесенными на его поверхность частицами металлической фазы, размер которых находится в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Полученный ТРГ с металлами обладает высокой намагниченностью насыщения до 80 эме/г и низкой насыпной плотностью до 3-5 г/л. Продемонстрирована принципиальная возможность получения ТРГ с частицами нанесенной металлической фазы по схеме, в которой стадия терморасширения совмещена со стадией восстановления металлсодержащей фазы.

Теоретическая и практическая значимость работы Муравьева А.Д. заключается в развитии научных основ направленного синтеза композитов низкоплотных углеродных материалов с металлсодержащими фазами, которые могут быть перспективны для использования в качестве магнитных сорбентов, для создания защитных экранов от электромагнитного излучения и высокочувствительных электрохимических сенсоров, в каталитических процессах, в топливных элементах химических источников тока. Один из предложенных способов позволяет получить композит терморасширенного графита (ТРГ) с нанесенными на его поверхность микро- и ультрадисперсными частицами металлов (Fe, Co, Ni) и их сплавов с железом при термообработке смеси окисленного графита, соответствующего нитрата или смеси нитратов металлов и меламина в инертной атмосфере. В данном случае 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.

Второй метод предусматривает образование ТРГ с металлсодержащей фазой при терморасширении интеркалированных соединений графита (ИСГ) с FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 ,

HAuCl_4 , H_2PtCl_6 обработанных жидкими аммиаком или алкиламинами, что позволяет исключить необходимость использования окисленного графита, при получении которого необходимы большие объемы HNO_3 или H_2SO_4 и требуется утилизация значительных количеств промывных вод. Разработанный подход достаточно универсален и позволяет получать композиты ТРГ со многими переходными металлами: Fe, Co, Ni, Au, Pt. При этом получение композитов ТРГ с Au и Pt возможно в атмосфере воздуха и без использования дополнительного восстановителя.

Оба способа масштабируемы и могут быть реализованы на стандартном оборудовании в непрерывном режиме получения металлсодержащего ТРГ с использованием азота в качестве газа-носителя, подающего состав для терморасширения в горизонтальный трубчатый реактор, нагретый до необходимой температуры. Установленная взаимосвязь между условиями синтеза, составом и структурой композитов ТРГ с металлсодержащей фазой позволяет получать материал с заданными свойствами.

На основании полученных в работе данных уточнена изложенная в литературе модель строения комплексов, образующихся при взаимодействии ИСГ- MCl_x с жидкими аммиаком или алкиламинами. Если в реакции участвует ИСГ наиболее заполненной (первой) ступени, то образуется нестехиометрический аддукт, в котором аммиак или его производные оказываются химически связанными с хлоридом металла, находящимся как в межслоевом, так и в межкристаллитном пространстве графита.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Положения, выносимые на защиту**, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Два новых универсальных метода, предложенных в работе, позволяют осуществить синтез низкоплотного терморасширенного графита, содержащего металлические железо, кобальт, никель, их твердые растворы, а также золото и платину, при этом можно управлять составом металлсодержащей фазы и физико-химическими свойствами композита путем изменения условий проведения процесса.

2. Терморасширение смесей окисленный графит/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /меламин в инертной атмосфере азота позволяет получать композиты ТРГ/Fe, при этом доля α -железа в металлсодержащей фазе композита зависит от количества меламина в исходной смеси; терморасширение смесей ОГ/ $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ /меламин и ОГ/ $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ / $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /меламин ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) позволяет получать композиты ТРГ/M и ТРГ с твердыми растворами Fe_xM_y .

3. При насыщении интеркалированных хлоридами металлов соединений графита (ИСГ- FeCl_3 , ИСГ- MCl_2 , тройных ИСГ- FeCl_3 - MCl_2 , $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) аммиаком и метиламином образуются нестехиометрические аддукты, представляющие собой графит, в

межкристаллитном и межслоевом пространстве которого находится комплекс хлорида металла с NH_3 или CH_3NH_2 ; их последующая термообработка позволяет получать композиты ТРГ/Fe, ТРГ/Co, ТРГ/Ni и ТРГ с твердыми растворами Fe_xM_y ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$).

4. Термообработка ИСГ- HAuCl_4 , ИСГ- H_2PtCl_6 и их аддуктов, насыщенных метиламином, приводит к образованию микро- и наноразмерных частиц золота и платины на поверхности углеродного материала, при этом насыщение метиламином позволяет значительно снизить температуру терморасширения ИСГ.

На заседании 16 декабря 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Муравьеву А.Д. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 29 человек. Присутствовал на заседании – 21 член совета, в том числе докторов наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела – 10. Проголосовали: «за» – 21, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
Диссертационного совета
д.х.н., проф., чл.-корр. РАН

А.В. Шевельков

Ученый секретарь
Диссертационного совета
к.х.н.

Н.Р. Хасанова

«16» декабря 2025 г.