

Заключение диссертационного совета МГУ.02.09
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Решение диссертационного совета от «17» июня 2022 г. №104

О присуждении Димиеву Айрату Маратовичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация *«Оксид графена: механизм образования, структура и химические свойства»* по специальностям 02.00.21 – «химия твердого тела» и 02.00.01 – «неорганическая химия» принята к защите диссертационным советом 25.03.2022, протокол № 88 .

Соискатель Димиев Айрат Маратович, 1965 года рождения, является выпускником химического факультета Казанского государственного университета. В 1993 году им была защищена диссертация на тему «Реакционная способность ароматических соединений в системе $N_2O_5-SO_3-H_2O$ » на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертация защищена в диссертационном совете, созданном на базе Казанского химико-технологического института.

В настоящее время соискатель работает в должности ведущего научного сотрудника в НИЛ «Перспективные углеродные наноматериалы» в составе Химического института, ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Диссертация выполнена в НИЛ «Перспективные углеродные наноматериалы» Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанского федерального университета.

Официальные оппоненты:

Коробов Михаил Валерьевич, доктор химических наук, профессор, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии МГУ, профессор

Образцов Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов, профессор

Насибулин Альберт Галийевич, доктор технических наук., профессор, Сколковский институт науки и технологии», заведующий лабораторией наноматериалов дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 61 опубликованную работу в рецензируемых научных изданиях, в том числе по теме диссертации - 44 работы, все из которых опубликованы в рецензируемых научных изданиях первого квартиля (Q1), индексируемых Web of Science и

Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 02.00.21 – «Химия твердого тела» и 02.00.01 – «неорганическая химия». В том числе Димиев имеет публикации в самых высокорейтинговых журналах таких как *Nature*, *Science*, *J. Am. Chem. Soc.*, *ACS Nano*, *Carbon* и пр. Соискатель является редактором и автором книги по теме диссертации, вышедшей в издательстве Wiley & Sons. Соискатель также имеет 4 международных патента и 2 патента РФ. Наиболее важные публикации:

1. Svalova A., Brusko B., Sultanova E., Kirsanova M., Khamidullin T., Vakhitov I., **Dimiev A.M.** Individual Ni Atoms on Reduced Graphene Oxide as Efficient Catalytic System for Reduction of 4-Nitrophenol // *Applied Surface Science*. – 2021. - Vol.565. – Номер статьи 150503. (9 стр.)
2. Khamidullin T., Galyaltdinov Sh., Valimukhametova A., Brusko V., Khannanov A., Maat S., Kalinina I., **Dimiev A.M.** Simple, Cost-Efficient and High Throughput Method for Separating Single-Wall Carbon Nanotubes with Modified Cotton // *Carbon*. – 2021. - Vol.178. – P.157-163. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.03.003>
3. Solodov A.N., Shayimova J., Amirov R.R., **Dimiev A.M.** Mimicking the graphene oxide structure in solutions by interaction of Fe(III) and Gd(III) with model small-size ligands. The NMR relaxation study // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. - Vol.321. - Номер статьи 114344. (11 стр.) <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114344>
4. Khannanov A., Kiiamov A., Galyaltdinov Sh. Tayurskii D., **Dimiev A.M.** Pristine Graphite Oxide Retains its C-axis Registry in Methanol. The Way to Alternative Purification Method // *Carbon*. – 2020. - Vol.173. – P.154-162. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.005>
5. **Dimiev A.M.**, Shukhina K., Khannanov A. Mechanism of graphene oxide formation. The role of water, «reversibility» of the oxidation, and mobility of the C-O bonds // *Carbon*. – 2020. - Vol.166. – P.1-14.
6. Solodov A.N., Shayimova J., Amirov R.R., **Dimiev A.M.** Binding modes of Fe(III) with graphene oxide in aqueous solutions. Competition with Sr^{2+} , Cs^+ , Na^+ ions and Fe(III) chelators // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. - Vol.302. – Номер статьи 112461. (9 стр.) <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112461>.
7. Khannanov A., Gareev B., Batalin G., Amirova L.M., **Dimiev A.M.** Counterion concentration profiles at the graphene oxide / water interface // *Langmuir*. – 2019. - Vol.35 (41). – P.13469-13479. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b01882.
8. **Dimiev A.M.**, Shukhina K., Behabtu N., Pasquali M., Tour J.M. Stage Transitions in Graphite Intercalation Compounds: Role of the Graphite Structure // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. - Vol.123 (31). – P.19246-19253.

9. Solodov A., Neklyudov V., Shayimova J., Amirov R., **Dimiev A.M.** Magneto-Optical Properties of the Magnetite-Graphene Oxide Composites in Organic Solvents // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2018. – Vol.10 (46). – P.40024-40031. DOI: 10.1021/acsami.8b15129.
10. Khannanov A., Kiiamov A., Valimukhametova A., Tayurskii D.A., Börrnert F., Kaiser U., Eigler S., Vagizov F.G., **Dimiev A.M.** γ -Iron Phase Stabilized at Room Temperature by Thermally Processed Graphene Oxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol.140 (29). – P.9051-9055.
11. Amirov R.R., Shayimova J., **Dimiev A.M.** Distribution of Gd(III) ions at the graphene oxide/water interface // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – Vol.527. – P.222-229.
12. **Dimiev A.M.**, Khannanov A., Vakhitov I., Kiiamov A., Shukhina K., Tour J.M. Revisiting the mechanism of oxidative unzipping of multiwall carbon nanotubes to graphene nanoribbons // *ACS Nano*. – 2018. – Vol.12 (4). – P.3985-3993.
13. Amirov R.R., Shayimova J., Nasirova Z., Solodov A., **Dimiev A.M.** Analysis of competitive binding of several metal cations by graphene oxide reveals the quantity and spatial distribution of carboxyl groups on its surface // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol.20 (4). – P.2320 - 2329.
14. Amirov R.R., Shayimova J., Nasirova Z., **Dimiev A.M.** Chemistry of graphene oxide. Reactions with transition metal cations // *Carbon*. – 2017. – Vol.116. – P.356-365.
15. Neklyudov V.V., Khafizov N.R., Sedov I.A., **Dimiev A.M.** New insights into the solubility of graphene oxide in water and alcohols // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol.19 (26). – P.17000-17008.
16. Amirova L., Surnova A., Balkaev D., Musin D., Amirov R., **Dimiev A.M.** Homogeneous Liquid Phase Transfer of Graphene Oxide into Epoxy Resins // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2017. – Vol.9 (13). – P.11909-11917.
17. Khannanov A., Neklyudov V., Gareev B., Kiiamov A., Tour J.M., **Dimiev A.M.** Oxidatively modified carbon as efficient material for removing radionuclides from water // *Carbon*. – 2017. – Vol.115. – P.394-401.
18. **Dimiev A.M.**, Ceriotti G., Metzger A., Kim N.D., Tour J.M. Chemical mass production of graphene nanoplatelets in ~100% yield // *ACS Nano*. – 2016. – Vol.10 (1). – P.274–279.
19. **Dimiev A.M.**, Polson T.A. Contesting the two-component structural model of graphene oxide and reexamining the chemistry of graphene oxide in basic media // *Carbon*. – 2015. – Vol.93. – P.544-554.

20. **Dimiev A.M.**, Tour J.M. Mechanism of graphene oxide formation // *ACS Nano*. – 2014. - Vol.8 (3). – P.3060-3068.
21. **Dimiev A.M.**, Alemany L., Tour J.M. Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model // *ACS Nano*. – 2013. - Vol.7 (1). – P.576-588.
22. **Dimiev A.M.**, Cierotti G., Behabtu N., Zakhidov D., Pasquali M., Saito R., Tour J.M. Direct Real-Time Monitoring of Stage Transition in Graphite Intercalation Compounds // *ACS Nano*. – 2013. - Vol.7 (3). – P.2773-2780.
23. **Dimiev A.M.**, Bachilo S., Saito R., Tour J.M. Reversible formation of Ammonium Persulfate / Sulfuric Acid Graphite Intercalation Compounds and their Peculiar Raman Spectra // *ACS Nano*. – 2012. - Vol.6 (9). – P.7842-7849.
24. Genorio B., Lu W., **Dimiev A.M.**, Zhu Y., Raji A., Novosel B., Alemany L., Tour J.M. *In-situ* intercalation replacement and selective functionalization of graphene nanoribbon stacks // *ACS Nano*. – 2012. - Vol.6 (5). – P.4231-4240.
25. **Dimiev A.**, Kosynkin D.V., Alemany L.B., Chaguine P., Tour J.M. Pristine Graphite Oxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. - Vol.134 (5). – P.2815-2822.
26. **Dimiev A.**, Kosynkin D.V., Sinitskii A., Slesarev A., Sun Z., Tour J.M. Layer-by-layer removal of graphene for device patterning // *Science*. – 2011. - Vol.331 (6021). – P.1168-1172.
27. Sinitskii A., **Dimiev A.**, Kosynkin D.V., Tour J.M. Graphene nanoribbon devices produced by oxidative unzipping of carbon nanotubes // *ACS Nano*. – 2010. - Vol.4 (9). – P.5405-5413.
28. Sinitskii A., **Dimiev A.**, Corley D.A., Fursina A.A., Kosynkin D.V., Tour J.M. Kinetics of diazonium functionalization of chemically converted graphene nanoribbons // *ACS Nano*. – 2010. - Vol.4 (4). – P.1949-1954.
29. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda J.R., **Dimiev A.**, Price B.K., Tour J.M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // *Nature*. – 2009. - Vol.458 (7240). – P.872-876.

На диссертацию и автореферат поступило 4 дополнительных отзыва от ведущих российских ученых в области химии и физики углеродных наноструктурированных материалов, все отзывы положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их компетентностью в области углеродных наноматериалов, подтверждаемой наличием публикаций в области графена, оксида графена, и углеродных нанотрубок. В частности, М.В. Коробов имеет целый ряд публикаций, непосредственно посвященных оксиду графена, основному

объекту исследований диссертационной работы. А.Н. Образцов является признанным экспертом в области графена и оксида графена, имеет глубокое понимание физики данных материалов, а также физических методов исследования, использованных соискателем в работе; имеет множество публикаций в этой области. А.Г. Насибулин является признанным экспертом в области углеродных нанотрубок, графена, оксида графена, их синтеза, модификации и применения.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой¹, в которой на основании выполненных автором исследований решены важные научные проблемы касательно механизма образования, структуры, и ряда химических свойств оксида графена.

Конкретно в диссертационной работе:

1. Разработан и успешно применен новый метод мониторинга за изменениями в структуре графита посредством оптической микроскопии и микроскопии КРС. На сегодняшний день данный метод активно используется для решения подобных задач научными группами по всему миру.
2. Подробно исследован процесс взаимных переходов ИСГ разных порядков. Впервые на микроуровне продемонстрированы неизвестные ранее детали динамики интеркалята в двумерных межплоскостных пространствах графита. Показана определяющая роль кристаллической структуры графита в сценариях переходов.
3. Изучен и впервые детально описан механизм образования ОГ при окислении графита методом Хаммерса. Показано что процесс состоит из трех стадий: интеркаляция графита серной кислотой с образованием ИСГ-1; превращение ИСГ-1 в первичный оксид графита; расслоение первичного оксида графита и химическая модификация тонкой химической структуры ОГ при промывке продукта водой.
4. Установлено что реакция окисления графита ускоряется в несколько раз при наличии в реакционной массе небольшого количества (8-12 масс %) воды, и не протекает в безводных условиях. На этом основании сделан вывод о том, что вода является непосредственным участником реакции. Сделано предположение, что агентом, атакующим атомы углерода, и ответственным за массоперенос кислорода, могут являться молекулы воды, а не кислородные производные $Mn(VII)$ как это ранее считалось.
5. Обнаружено, что на стадии превращения ИСГ-1 в первичный оксид графита облучение локальных участков образовавшегося ранее оксида графена монохроматическим излучением приводит к их превращению обратно в состояние ИСГ-1. Такая кажущаяся «обратимость»

объясняется как миграция С-О связей из области облучения в соседние неокисленные зоны графена. Сделано предположение, что на конечных стадиях реакции массоперенос кислорода от края частицы к центру происходит в значительной степени за счет миграции кислородных групп вдоль плоскости графена.

6. Пересмотрен предложенный ранее механизм продольного раскрытия многостенных углеродных нанотрубок. Установлено что раскрытие происходит не химическим окислением С=С связей производными перманганата, как это ранее считалось, а посредством механического разрыва стенок, вызванного расширением межстеночного пространства, связанного, в свою очередь, с интеркаляцией серной кислотой. Степень окисленности и расслоения полученных графеновых нанолент могут варьироваться в широком диапазоне.

7. На основе качественной и количественной оценки кислотных свойств ОГ, предложена новая «Динамическая Структурная Модель» ОГ, описывающая его состояние в водных средах. ДСМ предполагает мобильный, изменяющийся под воздействием внешних факторов характер структуры ОГ. В частности, предложено, что в водных и в особенности в щелочных средах происходит разрыв С-С связей с образованием в точке разрыва енольных функциональных групп. Енольные группы в сопряжении с кетонами образуют виниленовые кислоты, обладающие повышенными кислотными свойствами.

8. Произведено критическое обсуждение так называемой «двухкомпонентной структурной модели» ОГ, и проведен систематический анализ поведения ОГ в сильно щелочных средах. Экспериментальные данные, использованные ранее для построения двухкомпонентной модели, были интерпретированы альтернативным образом в рамках ДСМ ОГ. Показано что так называемый «окислительный мусор», который, согласно модели, адсорбирован на поверхности графена, может образовываться дефрагментацией листов ОГ при его обработке в жестких щелочных условиях.

9. Впервые, методом ЯМР релаксации протонов систематически исследованы реакции взаимодействия ОГ с катионами парамагнитных ионов в водных средах. Показано что взаимодействие ОГ с ионами металлов, ранее трактовавшееся в литературе как «сорбция», представляет собой химическое взаимодействие с образованием связи по координационному механизму: функциональные группы ОГ вытеснят молекулы воды из первой координационной сферы иона металла. Показано, что ОГ является эффективным хелатором с уникальным набором и пространственным расположением функциональных групп. Предложен возможный механизм трансформации структуры ОГ при взаимодействии с ионами металлов в рамках ДСМ.

11. На основании собственных экспериментальных наблюдений и анализа имеющихся литературных данных сформулирована концепция о мобильном характере структуры ОГ как главном факторе, ответственном за строение и химическое поведение ОГ. В частности, мобильный характер структуры объясняет хорошо известный, но непонятный факт одновременного существования в структуре ОГ графеновых и окисленных доменов. Такая мобильность структуры ОГ возможна благодаря высокой степени сопряженности химических связей.

Практическая значимость работы А.М. Димиева обусловлена следующими факторами:

- На сегодняшний день ОГ производится в промышленном масштабе и используется в изготовлении целого ряда продуктов. Структура ОГ определяется параметрами его синтеза, поэтому понимание механизма реакции имеет важное значение для контроля за структурой и свойствами синтезируемого ОГ. Данное утверждение в еще большей степени относится к структуре графеновых нанолент, получаемых раскрытием многостенных углеродных нанотрубок.
- Функционирование литий-ионных аккумуляторов основано на реакциях взаимных переходов интеркаляционных соединений графита друг в друга, изучаемых в данной работе.
- Так называемая «сорбция» металлов из водных сред имеет важнейшее значение как с точки зрения очистки воды от тяжелых металлов, так и для добычи драгоценных металлов и редкоземельных элементов. Исследования реакции взаимодействия ОГ с ионами металлов стимулируют разработку новых высокоэффективных сорбентов на основе ОГ.
- Более 90% примеров успешного использования ОГ на практике предполагает его жидкофазный процессинг. Соответственно, понимание реальной структуры и химии ОГ в жидких коллоидных системах имеет непосредственную практическую значимость.

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:

- Механизм взаимных переходов интеркаляционных соединений графита с серной кислотой; динамика интеркалята в прямом и обратном процессах, ее зависимость от кристаллической структуры графита.
- Механизм образования ОГ при окислении графита по методу Хаммерса, состоящий из трех последовательных стадий; диффузионный контроль лимитирующей стадии.

- Пересмотр механизма окислительного продольного раскрытия многостенных углеродных нанотрубок, и его определение как интеркаляционный разрыв стенок.
- Роль воды в процессе окисления графита как непосредственного участника химической реакции и поставщика атомов кислорода.
- Динамическая структурная модель ОГ как объяснение кислотности его водных дисперсий и высокой катионообменной емкости.
- Результаты исследований реакции взаимодействия ОГ с растворами солей металлов методом ЯМР релаксации протонов. Состояние металлов в продуктах реакции.
- Концепция о мобильном характере функциональных групп ОГ как ключевом факторе понимания его структуры и химического поведения.

На заседании 17 июня 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Димиеву А.М. ученую степень доктора химических наук по специальностям 02.00.21 – «Химия твердого тела» и 02.00.01 – «неорганическая химия».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 11 докторов наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» и 9 докторов наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия», участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 20, против – 1, недействительных бюллетеней – 1.

Заместитель председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН,

Гудилин Е.А.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н.

Еремина Е.А.

«17» июня 2022 г.

