

ОТЗЫВ

Официального оппонента

на диссертационную работу Столбова Дмитрия Николаевича на тему **«Синтез, структура и функциональные свойства модифицированных малослойных графитовых фрагментов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. – Химия твердого тела

Углеродные материалы надежно остаются в фокусе современных исследований благодаря своим уникальным свойствам, включая высокую удельную поверхность, хорошие конструкционные характеристики, проводимость, оптоэлектронные свойства. В последние годы значительные усилия были сосредоточены на создании и улучшении таких материалов, как графен, графеновые ленты, углеродные нанотрубки для потенциального применения в наноэлектронике, катализе, альтернативной энергетике. К сожалению, многие вопросы исследования структуры и проведения целенаправленной химической модификации этих материалов, а также их влияния на физико – химические и функциональные характеристики остаются недостаточно изученными в силу сложности и многоплановости самих объектов исследований. В этой связи работа Столбова Д.Н., посвящённая исследованию малослойных графитовых фрагментов, их модификации и влиянию этих процессов на фундаментальные и практически значимые свойства, конечно, актуальна и вносит весомый вклад в область физической химии и фундаментальной физико – химической инженерии углеродных наноматериалов. Диссертационная работа, несомненно, углубляет понимание структурных особенностей наноуглеродных материалов и открывает новые возможности для их практического применения.

Практическая значимость диссертации заключается в разработке новых материалов на основе малослойных графитовых фрагментов, которые могут быть использованы для улучшения характеристик катализаторов в процессе Фишера-Тропша и окислительного дегидрирования пропана. Эти материалы потенциально могут повысить эффективность производственных процессов в химической промышленности. Важная возможность их практического применения может заключаться также в улучшении трибохимических свойств смазочных материалов, что позволяет снизить трение и износ в машиностроении. Кроме того, предложенные углеродные материалы показали высокую удельную емкость в литий-ионных аккумуляторах, что способствует созданию более мощных и долговечных аккумуляторов для электроники и транспорта.

Научная новизна диссертации выражена в следующем:

1. Разработаны новые подходы к синтезу и модификации малослойных графитовых фрагментов, а также проведены их всесторонние исследования.
2. Впервые выявлена взаимосвязь между структурными особенностями синтезированных углеродных наноматериалов и их свойствами, определяющими их поведение в каталитических, трибохимических и электрохимических процессах на межфазных границах.
3. В результате использования объемного и пост-синтетического темплатного пиролиза были получены кремний-легированные МГФ, что привело к значительным структурным изменениям и существенному росту удельной емкости литий-ионных аккумуляторов на их основе.

Диссертационная работа построена по классическому типу и включает введения и три основные главы – обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов. В завершении представлены выводы и

список цитируемой литературы, состоящий из 257 источников. Диссертация состоит из 152 страниц, проиллюстрирована 61 рисунком и содержит 13 таблиц.

Во введении диссертационной работы обоснована её актуальность, связанная с разработкой новых углеродных наноматериалов. Формулируется цель исследования — разработка эффективных методов синтеза и направленной модификации этих материалов, а также изучение их структуры и функциональных свойств. Определены основные задачи, включающие синтез модифицированных материалов, их структурный анализ и исследование каталитических, трибологических и электрохимических характеристик. Представлены основные положения, выносимые на защиту, и перечислены методы исследования. Подчёркивается научная новизна и практическая значимость работы, а также приведена её апробация на научных конференциях и в публикациях.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по углеродным наноматериалам, включая их структуру, синтез и модификацию. В ней рассматриваются различные формы углеродных материалов, такие как графен, углеродные нанотрубки, фуллерены и другие аллотропные формы углерода. Особое внимание уделено графену, его производным, методам синтеза и модификации, а также их применению в таких областях, как катализ и накопление энергии. В завершении обзора литературы сделан вывод о высокой актуальности исследования модифицированных углеродных наноматериалов, в частности, малослойных графитовых фрагментов (МГФ), и их дальнейшего применения. По результатам обзора сформулирована цель работы, заключающаяся в разработке новых методов синтеза и модификации углеродных наноматериалов для улучшения их физических и химических свойств и расширения возможностей их использования в различных технологических процессах.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальной части работы, где подробно описаны методы синтеза и модификации малослойных графитовых фрагментов и многостенных углеродных нанотрубок. Основное внимание уделено методикам синтеза материалов, включающим процессы гетерозамещения и функционализации, с целью придания им заданных физико-химических свойств. В главе также изложены методики анализа структуры и состава синтезированных материалов с использованием рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и других методов. Описаны условия проведения испытаний и подходы к оценке свойств материалов для дальнейшего применения в таких областях, как катализ, энергетика, электроника и создание новых функциональных материалов. Таким образом, вторая глава обеспечивает надежную экспериментальную основу для последующих обсуждений и выводов, подробно описывая используемые методы и техники, необходимые для подтверждения полученных результатов.

Третья глава диссертации посвящена исследованию изменений структуры и свойств малослойных графитовых фрагментов при окислительной функционализации и легировании гетероатомами, такими как азот и кремний, с проведением сравнений с многостенными углеродными нанотрубками. В главе детально анализируется влияние этих модификаций на морфологию и структуру материалов, а также их потенциал для использования в катализических системах, смазочных материалах и системах накопления энергии. Окислительная функционализация и легирование азотом МГФ и УНТ показали, что слоистая структура сохраняется, однако межслоевые расстояния уменьшаются (в случае МГФ). Это связано с появлением дефектов в структуре, которые изменяют углы и длины связей внутри слоёв. Легирование МГФ азотом способствует равномерному распределению частиц катализатора при их нанесении, хотя их способность удерживать металл снижается при термической обработке. Окисление

поверхности МГФ, в свою очередь, улучшает способность удерживать катализатор, что делает эти материалы перспективными для применения в каталитических системах. Также было установлено, что введение как МГФ, так и азотсодержащих МГФ в пластичные смазочные материалы приводит к значительному снижению коэффициента трения, причём этот эффект более выражен для азотсодержащих МГФ. Это улучшает трибологические свойства смазочных составов, делая данные материалы эффективными добавками для повышения их эксплуатационных характеристик. Допирение кремнием было исследовано исключительно для МГФ. Установлено, что введение атомов кремния вызывает искривление графеновых слоёв и перераспределение заряда в структуре, что делает такие материалы перспективными для безметаллических каталитических процессов. При этом различия в методах синтеза кремнийсодержащих МГФ существенно влияют на укладку слоёв и степень дефектности структуры. Эти изменения напрямую отражаются на ёмкостных характеристиках, что делает их особенно перспективными для применения в качестве электродного материала в системах накопления энергии.

В заключительной части работы на основании полученных экспериментальных данных сделаны выводы, в которых кратко и четко отражены обобщенные результаты диссертационного исследования. Текст диссертации написан грамотным научным языком и характеризуется логичным и последовательным изложением материала. Результаты исследования полностью отражены в 8 публикациях в рецензируемых журналах, среди которых 3 статьи опубликованы в высокорейтинговых изданиях согласно базам данных WoS. Также результаты широко представлены в виде докладов на международных конференциях.

Однако по диссертации имеется ряд замечаний:

1. Автор проводит сравнение с многостенными углеродными нанотрубками, что не вполне корректно в силу неопределенности их

структуры и существенной зависимости структуры и свойств от способа получения, а также широкой вариативности характеристик. Почему были выбраны именно МУНТ? Могут ли измениться какие – либо выводы в работе, если бы сравнение проводили с одностенными углеродными нанотрубками с заданным диаметром и хиральностью / структурой?

2. Термин «малослойные графитовые фрагменты» не вполне определен, особенно с учетом использования химической модификации данных объектов исследований. К чему они ближе по своей природе – к восстановленному оксиду графита или чему – то еще подобному? Почему был выбран именно этот термин, в чем отличие выбранных объектов исследований от других родственных объектов?

3. Углеродные наноматериалы неоднократно предлагались в качестве «трибологических материалов», в чем новизна подхода автора в данном вопросе по сравнению с другими конкурентными разработками? Чем, по мнению автора, обусловлены возможные преимущества разработанных им материалов по сравнению с существующими аналогами? В силу каких физико - химических и структурных особенностей возникает мнение об их возможной эффективной как материалов, способствующих снижению трения? Каков потенциально механизм работы таких антифрикционных материалов?

4. Графено – подобные материалы, несмотря на большую поверхность, благоприятствующую их участию в каталитических процессах, могут быть достаточно нестабильны и необратимо химически изменяться, а также, потенциально, изменять свою агрегатную структуру в ходе проведения таких процессов при повышенных температурах и давлениях. Как автор оценивание долговременную стабильность разработанных им каталитических материалов, особенно в сопоставлении с существующими гетерогенными катализаторами на других носителях для исследованных в работе реакций?

5. Какие дефекты возникают в углеродных слоях при легировании МГФ и какова их роль в рассмотренных автором процессах и, соответственно, практических применениях? Почему были выбраны именно такие легирующие добавки? Эвристически или путем длительного поиска?

6. Как ведут себя по сравнению с аналогами предложенные электрохимически – активные материалы при высоких скоростях зарядки и разрядки? В чем именно, исходя из структурных и физико – химических характеристик МГФ, могут заключаться их преимущества и недостатки по сравнению с аналогичными, коммерчески – доступными углеродными материалами?

Диссертаци не лишена оформительских недостатков. В частности, не рекомендуется использовать англицизмы и дидактические рисунки (а также рисунки научно – популярного стиля) на иллюстрациях, встречаются (в разумных количествах) опечатки и жаргонные термины, в ряде случаев не указаны диапазоны ошибок значений и параметров.

Высказанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы и не затрагивают сути выносимых на защиту положений. Достоверность полученных результатов и их практическая значимость также не вызывают сомнений. Можно сделать вывод, что в работе Столбова Д.Н. решена важная и актуальная задача по разработке и исследованию новых модифицированных углеродных наноматериалов. Эти материалы демонстрируют улучшенные физико-химические свойства, что расширяет возможности их применения в таких областях, как катализ, накопление энергии и трибология. Полученные автором результаты создают основу для разработки новых функциональных углеродных наноматериалов с уникальными характеристиками, которые могут быть использованы для решения актуальных задач современной науки и технологий.

Тематика диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.4.15. – Химия твердого тела в пунктах: 1. Разработка и

создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Автореферат диссертации адекватно отражает основное содержание работы. В целом, по актуальности, объему, новизне, достоверности результатов и качеству их обсуждения работа соответствует всем требованиям указанных в пп. 9-14 «Положения о присуждении докторской степени», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Автор Столбов Дмитрий Николаевич, несомненно, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. – Химия твердого тела.

Заведующий кафедрой наноматериалов

Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

Зам. декана ФНМ МГУ

Доктор химических наук

член.-корр. РАН

05.10.2024 г.



Гудилин Е.А.

Почтовый адрес: 119991, Москва, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 73, Факультет наук о материалах

Тел.: +7 (495) 939-4609, +7 (917) 500-7373, E-mail: goodilinea@my.msu.ru

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Столбова Дмитрия Николаевича** на тему:

«Синтез, структура и функциональные свойства модифицированных малослойных графитовых фрагментов»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. – Химия твердого тела (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Гудилин Евгений Алексеевич
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	1.4.15. / 02.00.21 Химия твердого тела (кандидатская диссертация) 1.4.15. / 02.00.21 Химия твердого тела (докторская диссертация)
Учёная степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (Факультет наук о материалах)
Занимаемая должность	Заведующий кафедрой
Почтовый индекс, адрес	119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 73
Телефон	+7 (495) 939-4609
Адрес электронной почты	goodilinea@my.msu.ru
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Eremina E. A., Matushkina A. D., Malakhova A. G., Kaplin A. V., Grigorieva A. V., Goodilin E. A. Aerogels based on reduced graphite oxide and cobalt oxide nanoparticles (rgo@co3o4) as sorbents of antibiotics and dyes from aqueous solutions. Mendeleev Communications, 34 (2024), 376–378 DOI:10.1016/j.mencom.2024.04.020</p> <p>2. Xu X., Jiao X., Zhou D., Yakovlev I. I., Evdokimov P. V., Liu Y., Volkov V. S., Goodilin E. A., Veselova I. A., Putlayev V. I., Kapitanova, O. O. Two-step sintering technique of latp ceramic electrolyte with enhanced key parameters. Journal of the European Ceramic Society 44, 10 (2024), 5774–5781. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.050</p> <p>3. Еремина Е. А., Каплин А. В., Рублева А. А., Гудилин Е. А., Ерёмин В. В. Магнитные аэрогели на основе оксида графита как сорбенты доксорубицина. Неорганические</p>

	<p>материалы 59, 3 (2023), 273–280. DOI:10.31857/S0002337X23030041</p> <p>4. Xu X., Kirianova A. V., Evdokimov P. V., Liu Y., Jiao X., Volkov V. S., Goodilin E. A., Veselova I. A., Putlayev V. I., Kapitanova O. O. Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ ceramic electrolyte fabricated from bimodal powder precursor. Journal of the European Ceramic Society 43, 14 (2023), 6170–6179. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.057</p> <p>5. Samodelova M. V., Kapitanova O. O., Evdokimov P. V., Eremina O. E., Goodilin E. A., Veselova I. A. Plasmonic features of free-standing chitosan nanocomposite film with silver and graphene oxide for sers applications. Nanotechnology 33, 33 (2022), 335501. DOI:10.1088/1361-6528/ac6c98</p> <p>6. Petukhov D. I., Kapitanova O. O., Eremina E. A., Goodilin E. A. Preparation, chemical features, structure and applications of membrane materials based on graphene oxide. Mendeleev Communications 31 (2021), 137–148. DOI:10.1016/j.mencom.2021.03.001</p> <p>7. Eremina E. A., Dobrovolskii A., Lemesh I. A., Eremin V. V., Grigorieva A. V., Goodilin E. A. 3d structures based on reduced graphite oxide and gold nanoparticles and their sorption properties. Nanotechnologies in Russia 14, 9-10 (2019), 427–434. DOI:10.1134/S1995078019050045</p>
--	--

Заведующий кафедры наноматериалов

Факультета наук о материалах

ФГБОУ ВО МГУ имени М.В.Ломоносова, Доктор химических наук

Гудилин Евгений Алексеевич



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

Тел.: +7 (495) 939-4609; E-mail: goodilinea@my.msu.ru