

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу

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

Диссертация Д. Н. Столбова посвящена разработке новых методов синтеза гетерозамещенных и поверхностно модифицированных (функционализированных) малослойных графитовых фрагментов (МГФ) и установлению взаимосвязи состава, структуры и поверхностных свойств этих наноматериалов. Изменение физико-химических свойств наноуглерода путем легирования замещающими углерод элементами, прививки азот-, кислородсодержащих групп и пост-допирования расширяет сферы применения МГФ и их композитов в современных технологиях.

Поставленные цель и задачи исследования **актуальны**, в связи с тем, что направленный синтез модифицированных форм МГФ позволяет регулировать свойства 2D наноматериала и использовать его в процессах на границе раздела фаз, учитывая выявленные закономерности «состав-структура-свойство».

В диссертационной работе влияние модификации МГФ проверено на важных направлениях применения: в виде носителя катализаторов, присадок в пластичных смазках и электродов на основе Si-МГФ в литий-ионных аккумуляторах. Проверка полифункциональности синтезированных малослойных графитовых фрагментов с гетерозамещением и функционализацией поверхности является особенностью диссертации и её сильной стороной.

Детализацию свойств изучаемых систем и достоверность результатов обеспечивает использование комплекса независимых, современных, периодических тестируемых инструментальных методов и процессов с их участием (рентгенофазовый анализ, просвечивающая и сканирующая

электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, газовая хроматография, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, реометрия, гальваностатическое циклирование).

**Научная новизна работы** в диссертации и в автореферате представлена в трех пунктах (перечислим кратко): 1) автором впервые получены и комплексно исследованы производные МГФ, 2) впервые установлена взаимосвязь между их структурой и свойствами, влияющая на каталитические, трибохимические и электрохимические свойства, 3) впервые с применением темплатного пиролиза синтезированы МГФ с атомами кремния, что позволило увеличить удельную емкость литий-ионных аккумуляторов.

**Теоретическая и практическая значимость работы связана с**

- разработкой и оптимизацией состава МГФ-носителя для 12 систем с гетерозамещенными и функционализированными МГФ, для которых выявлены закономерности между составом и активностью/селективностью в процессах Фишера-Тропша и окислительного дегидрирования пропана;

- результатами изучения стабильности и трансформации азотсодержащих групп при отжиге и восстановлении катализаторов с МГФ-носителем;

- установлением влияния гетерозамещения азотом на трибохимические процессы с присадками МГФ в промышленных и модельных (вазелин) смазках;

- введением кремния в структуру МГФ получена удельную емкость в источниках тока выше 600 мА·ч/г, что лучше, чем у графита и МГФ; в зависимости от локализации атомов кремния в МГФ изменяется емкость и поведение электрода при различных токовых нагрузках.

- результаты исследования являются основой дизайна новых полифункциональных наноуглеродных материалов с заданными свойствами.

Диссертация Д. Н. Столбова объемом 152 страницы, включая 61 рисунок и 13 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений перед введением и списка литературы, содержащего 257 источников.

Структура рукописи диссертации традиционная – литературный обзор (глава 1), экспериментальная часть (глава 2), результаты и их обсуждение (глава 3).

В главе 3 (стр.71-129) четыре раздела.

Раздел 3.1 включает результаты анализа структурно-морфологических характеристик МГФ с окислительной функционализацией и гетероатомами азота в сравнении с немодифицированными МГФ и аналогичным способом модифицированными многостенными УНТ. Линейки образцов обозначены МГФ, N-МГФ, N-МГФ-ох (дополнительное окисление N-МГФ кипячением в концентрированной азотной кислоте), О-МГФ, NO-МГФ (пост-допирорование азотом термообработкой О-МГФ в токе аммиака) и УНТ, N-УНТ, O-УНТ. По данным ПЭМВР установлена деструкция МГФ по краям чешуек, рост дефектов после окисления и гетерозамещения, изменение морфологии у МУНТ («бамбуковая структура», увеличение удельной поверхности S<sub>уд</sub>). Значение S<sub>уд</sub> немодифицированных МГФ существенно выше, чем МУНТ (1500 м<sup>2</sup>/г против 192 и уменьшается при гетерозамещении атомами О и N и окислении. Методом РФА выявлены различия между контрольными и гетерозамещенными МГФ и МУНТ, у которых степень графитизации больше (рис.3.7 на стр.79). Разложением на компоненты линии N1s спектра РФЭС и КР спектров автор выделил четыре типа азота, определил влияние окисления и пост-допирования на их содержание. Получен, на наш взгляд, важный результат – содержание атомов азота по отношению к углероду существенно выше у МГФ по сравнению с МУНТ. Структурные различия и разные формы углерода в аморфной и графитоподобной части образцов показал анализ в области 800-200 см<sup>-1</sup> КР спектров окисленных и замещенных азотом МГФ и МУНТ с использованием разложения D1 и G линий на 4 компоненты. Из диаграмм рис.39 на стр.81 диссертации (рис.4 в автореферате) следует увеличение в случае азота степени структурированности аморфной и графитоподобной части МГФ. Что такое структурированность аморфной части, хотелось бы уточнить. Связаны ли эти различия с удельной поверхностью?

Раздел 3.2 (стр. 82-105) содержит данные о каталитической активности суммарно 16 каталитических систем:

- 10%-ных кобальтовых катализаторов Фишера-Тропша (ФТ), приготовленных пропиткой МГФ, N-МГФ, O-МГФ, NO-МГФ N-МГФ-ох в сравнении с  $10\text{Co}/\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{O}$  на основе промышленного носителя (3.2.1);
- 10%-ных кобальтовых и железных катализаторов Фишера-Тропша, обозначенные CoGNF или FeGNF, полученных методом искрового плазменного спекания (ИПС) после пропитки МГФ нитратами Co, Fe и последующей термообработки при  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  4 ч. (3.2.2);
- 5%-ных хромовых катализаторов для окислительного дегидрирования пропана (ОДП), приготовленных пропиткой нитратом хрома носителей УНТок, N-УНТ, МГФ, N-МГФ, O-МГФ (3.2.3);
- безметалльный (термин автора) катализатор Si-МГФ был протестирован в реакциях дегидрирования и дегидратации бутанола-2 (3.4.2).

Автор справедливо отмечает в литературном обзоре, что углеродные носители редко исследуются и не используются для процессов ФТ и ОДП, поэтому полученные автором результаты каталитических испытаний уникальны и открывают новое направление «МГФ для катализа». Отдельно отметим проверку стабильности разных типов азота в носителях N-МГФ и NO-МГФ после отжига и восстановления, проводимых перед катализом (рис.3.15).

В разделе 3.3 приведены результаты изучения трибохимических свойств трех промышленных смазок и вазелинового масла с добавлением малослойных графитовых фрагментов от 0,1 до 1,5 масс.%. Низкий эффект получен для иностранных ПСМ. В модельных дисперсиях ВМ/МГФ и ВМ/N-МГФ и отечественной смазке при 1,5% снижение коэффициента от 10 до 25%. Реологические характеристики смазок (зависимости динамической вязкости от напряжения сдвига) также приведены и обсуждены в этом разделе.

В раздел 3.4 автор оценивает перспективы использования Si-МГФ в литий-ионных системах хранения энергии (электрохимических сборках).

Методом РФЭС проанализировано состояние кремния в образцах, синтезированных двумя способами (без и с пост-допированием), а методом БЭТ изучены текстурные свойства. У электродов из МГФ хорошие результаты по сохранению емкости с разницей свойств электродов в зависимости от скорости заряда/разряда электрохимических сборок.

Автореферат отражает содержание диссертации.

По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 8 статей в журналах Перечня ВАК и баз Wos, Scopus (Q 1-3), один Патент и глава в монографии. Работа проводилась при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзаданий Ивановскому госуниверситету, Гранта РФФИ и Гранта Президента РФ.

Работа выполнена на высоком уровне, соискателем синтезировано и изучено большое количество систем с модифицированными малослойными графитовыми фрагментами как перспективными компонентами катализаторов, смазок и литий-ионных сборок.

Текст рукописи построен логично, написан кратко, легко читается. Опечаток мало. Смысловой опечаткой можно считать ошибку в подписи легенды рис.3.24 на стр.104. Недостатком по оформлению рукописи можно назвать отсутствие общего списка (таблицы) полученных и исследованных в разных процессах образцов, демонстрирующего большой объем работы. Также, в качестве пожелания, можно было бы указать *doi* статей автора в списке литературы, для быстрого уточнения возникающих вопросов.

### **Замечания и вопросы.**

1. В Заключении пункты 2 и 3 носят общий характер. Нет четких примеров «установленных закономерностей влияния гетерозамещения и окислительной функционализации МГФ как носителей .....». Большие по результатам разделы 3.1, 3.2, к сожалению, не заканчиваются промежуточными выводами с конкретизацией связи «состав-структура-свойство».

2. Высокие температуры и реакционная среда в катализитических реакциях изменяет химический состав, дисперсность, поверхностную концентрацию активной фазы, состояние носителя (эволюция катализатора). Как и в случае хромовых катализаторов, целесообразно сравнить характеристики кобальтовых и железных катализаторов до и после катализа.

3. Полученные плазменным спеканием Со- и Fe катализаторы ФТ уже графитизированы, активная фаза закрыта углеродом, но конверсия CO высокая, высокая и селективность по  $C_{5+}$  (табл.3.9), особенно для FeGNT с активацией в реакционной среде. Какая причина этого, несомненно, важного результата?

4. Добавление МГФ в промышленные смазки I и II не уменьшил коэффициента трения (табл.3.10, 3.11). Это очевидно, так как в них уже есть эффективные присадки. Для «работающей» МГФ присадки мы ожидаем уменьшения коэффициента трения с ростом концентрации МГФ. Этого нет, нет и объяснения. Хаотическое чередование знаков относительного изменения коэффициентов трения в табл.3.11 при увеличении нагрузки требует пояснения. Может эти значения не значимые?

Указанные замечания не снижают значимости полученных соискателем результатов и выводов диссертационного исследования, представляющего законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится ряд решений в части методики синтеза получения катализаторов, смазок и компонентов электрохимических устройств с использованием модифицированных малослойных графитовых фрагментов.

Диссертация Столбова Д.Н. соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела (Химические науки) в пунктах 1, 3, 7, 8, 10.

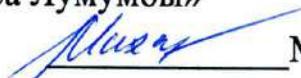
### **Заключение.**

По актуальности темы, достоверности экспериментальных результатов, обоснованности выводов, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Столбова Дмитрия Николаевича «Синтез структура и функциональные свойства модифицированных малослойных графитовых

фрагментов» соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», 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, а её автор Столбов Дмитрий Николаевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (Химические науки).

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор  
профессор кафедры физической и коллоидной химии,  
факультета физико-математических и естественных наук  
Федерального государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Российский университет  
дружбы народов имени Патриса Лумумбы»



Михаленко Ирина Ивановна

04.10.2024

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена  
диссертация: 1.4.4 - Физическая химия

Адрес места работы: ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6  
тел: 8 (495)-955-0896, +7(926)-315-0617  
e-mail: [mikhalenko\\_ii@pfur.ru](mailto:mikhalenko_ii@pfur.ru)

*Согласна на обработку моих персональных данных*

Подпись Михаленко И.И. заверяю

Ученый секретарь Ученого совета Российской Федерации университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы д.и.н.

К.П. Курылев



**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)

<b>Фамилия Имя Отчество оппонента</b>	Михаленко Ирина Ивановна
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	1.4.4. Физическая химия (кандидатская диссертация) 1.4.4. Физическая химия (докторская диссертация)
Учёная степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы"
Занимаемая должность	Профессор
Почтовый индекс, адрес	117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6
Телефон	+7 (495) 955-08-96
Адрес электронной почты	mikhalenko-ii@rudn.ru
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Zhukova A., Chuklina S., Fionov Yu., Vakhrushev N., Sazonova A., <b>Mikhaleko I.</b>, Zhukov D., Isaikina O., Fionov A., Il'icheva A. Enhanced ethanol dehydrogenation over Ni-containing zirconia-alumina catalysts with microwave-assisted synthesis. Research on Chemical Intermediatesd. 2024. Vol. 50. P. 1331–1354. DOI:10.1007/s11164-023-05174-5</p> <p>2. Zhukova A., Fionov Y., Chuklina S., <b>Mikhaleko I.</b>, Fionov A. V., Isaikina O., Zhukov D. Y., de Lima A. M. CO<sub>2</sub> Reforming of Ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Zr-Yb)O<sub>2</sub> Catalysts: The Effect of Zr:Al Ratio on Nickel Activity and Carbon Formation. Energy and Fuels. 2024. Vol. 38(1). P.482–498. DOI:10.1021/acs.energyfuels.3c03421</p> <p>3. Chuklina S., Zhukova A., Fionov Y., Kadyko M., Fionov A., Zhukov D., Il'icheva A., Podzorova L., <b>Mikhaleko I.</b> Selectivity of Ethanol Conversion on Al/Zr/Ce Mixed Oxides: Dehydration and Dehydrogenation Pathways Based on Surface</p>

- Acidity Properties. ChemistrySelect. 2022. Vol. 7(45). P.e202203031 DOI:10.1002/slct.202203031
4. Mikhaleko I.I., Pylinina A.I., Knyazeva E.I. NASICON Catalysts with Composition  $\text{Na}(\text{Cs})_{1-2x}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  for Transformations of Aliphatic Alcohols. Petroleum Chemistry. 2020. Vol. 60. P. 1176–1183. DOI:10.1134/S0965544120100096
5. Князева Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ  $\text{Bi}_4\text{Zr}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_{11-\delta}$  В РАЗЛОЖЕНИИ ИЗОБУТАНОЛА. Журнал физической химии. 2020. Т. 94. №9. С.1343-1347. DOI:10.31857/S0044453720090137
6. Knyazeva E.I., Pylinina A.I., Mikhaleko I.I. RELATIONSHIP BETWEEN THE CRYSTAL STRUCTURE, CONDUCTIVE AND CATALYTIC PROPERTIES OF PEROVSKITES  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_{11-\delta}$ . Mendeleev Communications. 2019. Vol. 29(5). P.541-543. DOI:10.1016/j.mencom.2019.09.021
7. Князева Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ КАРКАСНЫХ ФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ ТИПА NASICON, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ. Цветные металлы. 2019. Т. 10. С.28-33. DOI:10.17580/tsm.2019.10.04

Профессор кафедры физической и коллоидной химии  
факультета физико-математических и естественных наук  
ФГАОУ ВО РУДН, доктор химических наук  
Михаленко Ирина Ивановна

  
Михаленко И.И.  
«04» октябрь 2024 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы"  
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Тел.: +7 (495) 955-08-96; E-mail: mikhaleko-i.i@rudn.ru

Подпись Михаленко И.И. заверяю

Ученый секретарь Ученого совета РУДН, д.и.н.

Курылев К.П.