

«УТВЕРЖДАЮ»

Проектор по науке и инновациям

ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

д.т.н.

Комаров И.И.

« 17 » 09 2024 г .

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
"Национальный исследовательский университет "МЭИ"
на диссертационную работу Столбова Дмитрия Николаевича
«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)

Углеродные наноструктуры (УНС) являются одним из наиболее перспективных классов материалов, привлекающих внимание ученых из разных областей благодаря своим уникальным свойствам и широкой сфере применения. Особую актуальность сегодня приобретают графеноподобные наноструктуры, которые обладают высокой удельной поверхностью, теплопроводностью и электропроводностью. Однако, помимо этих уникальных характеристик, ключевым преимуществом УНС является их способность к функционализации и гетерозамещению, что позволяет настраивать их свойства в зависимости от поставленных задач. Это делает УНС полифункциональными материалами, которые могут быть адаптированы для конкретных целей — от создания высокоэффективных сенсоров до разработки материалов для хранения энергии и катализа.

Вариабельность химической структуры УНС предоставляет уникальные

возможности для инженерии материалов с требуемыми характеристиками. В результате можно создавать покрытия с антакоррозийными свойствами, улучшать проводимость в микроэлектронике, или повышать селективность в адсорбционных процессах, что открывает новые горизонты для внедрения этих материалов в передовые технологии. Современные тенденции ресурсосбережения и экологичности подчеркивают важность такой инженерии, делая исследования в области УНС особенно актуальными в контексте перехода к устойчивым и эффективным технологиям будущего.

Диссертация Столбова Д.Н., посвящена разработке подходов для направленного синтеза гетерозамещенных и поверхностно функционализированных малослойных графитовых фрагментов, а также влиянию изменения их состава, структуры и свойств на процессы, протекающие на границе раздела фаз, при использовании в соответствующих композициях.

Актуальность темы диссертации подтверждается ее выполнением в рамках проектов Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований, а также тем, что ее результаты опубликованы в высокорейтинговых научных изданиях и приняты научным сообществом.

Диссертация выполнена в соответствии с требованиями ВАК РФ и состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературных источников, включающего 257 наименований. Общий объем работы составляет 152 страницы текста и включает 61 рисунок и 13 таблиц.

Во введении автором обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследований, показаны научная новизна, достоверность и практическая значимость полученных результатов, представлены данные о личном вкладе автора и апробации работы.

В первой главе содержится аналитический обзор литературных источников по углеродным наноматериалам, в частности по графенам и их производным, способам их модификации и их применению в различных областях (катализ, трибология, накопление энергии). Д.Н. Столбовым

проанализировано современное состояние исследований в области получения функционализированных графеновых структур и влияния различного рода функциональных центров на итоговые химические и физические характеристики получаемого наноматериала. В заключение обзора литературы Д.Н. Столбовым сделан вывод, что несмотря на проведенные исследования по влиянию на структуру и химические свойства окислительной функционализации и внедрения гетероатомов в углеродные графеноподобные материалы, из-за большого разнообразия получаемых новых углеродных наноструктур, в частности малослойные графитовые фрагменты (МГФ), данные работы не дают достаточного экспериментального материала для установления закономерностей взаимосвязи «химический состав – структура – свойства» у этих УНС, а также о влиянии химической модификации при практическом применении синтезированных УНС, особенно при протекании процессов на границе раздела фаз. Всесторонний и детальный анализ литературных данных обусловил четкую постановку задач и цельность всей диссертационной работы.

Во второй главе содержатся сведения о реагентах и использованном оборудовании. Наряду с этим описаны экспериментальные методики темплатного синтеза малослойных графитовых фрагментов и их шести производных, содержащих атомы азота, кислорода и кремния. Представлены методики синтеза и испытания полученных композиций в процессах, протекающих на границе раздела фаз. Для характеризации синтезированных материалов автор применил методы электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, низкотемпературной адсорбции азота, температурно-программируемого восстановления, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Грамотный выбор и умелое использование Д.Н. Столбовым комплекса современных независимых методов, не оставляют сомнения в достоверности и надежности полученных результатов и в обоснованности сделанных выводов.

Третья глава содержит результаты экспериментальных исследований и обсуждение взаимосвязи «химическое строение – структура – свойства» для всех модифицированных малослойных графитовых фрагментов в аспекте влияния вариации их строения и структуры на химические процессы, протекающие на границе раздела фаз. Также для сравнения представлены результаты функционализации многостенных углеродных нанотрубок.

В Разделе 3.1 проведенные Д.Н. Столбовым исследования показали изменение структурно-морфологических характеристик малослойных графитовых фрагментов при их окислительной функционализации и допировании гетероатомами азота, а также выполнено сравнение данных изменений с многостенными углеродными нанотрубками. Автором установлено, что при введении азота в УНТ и МГФ не изменяется слоистая структура материалов, но возникает уменьшение межслоевого расстояния, особенно выраженное для МГФ. Внутри слоев формируется множество дефектов, которые изменяют углы и длины связи, образуя отверстия. Структурные различия производных МГФ и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) наглядно отражаются в их КР-спектрах. Проведенные Д.Н. Столбовым исследования показали, что большая доступная площадь поверхности МГФ, обусловленная их структурой и небольшим размером частиц, а также высокая концентрация функциональных групп и гетероатомов по отношению к атомам углерода, делают производные МГФ перспективными для дальнейшего развития тематики исследований, представленной в диссертации.

В разделе 3.2 автор диссертации исследовал ряд каталитических систем с использованием МГФ и их производных в качестве носителей металлов-катализаторов на границе раздела фаз «углеродный наноматериал – металлокатализатор». Д.Н. Столбовым продемонстрировано, что окислительная функционализация поверхности МГФ и введение атомов азота в структуру нанослоев при приготовлении катализаторов позволяют варьировать размер нанесенных частиц металла-катализатора и, тем самым, их каталитическую

активность и селективность. Рассмотрена химическая основа такой вариации. В диссертации в качестве примера показано, что, варьируя структуру МГФ, для кобальтового катализатора можно добиться или высокой конверсии СО, или высокой селективности жидких углеводородов.

В разделе главы 3.3., связанном с трибохимическими процессами на границе раздела фаз «металл трибопары – пластичный смазочный материал с присадкой МГФ/ N-МГФ», автором показано, что использование в качестве присадки производных МГФ с атомами азота, введенными в структуру их углеродных нанослоев, позволяет значительно снизить коэффициент трения пластичных смазочных материалов. Автор впервые указывает на то, что при кажущемся различии изучаемых в диссертации процессов катализа и трибохимии, основой их оптимизации является общность химических процессов, протекающих на границе раздела фаз «металл – углеродная наноструктура».

Раздел главы 3.4. содержит результаты исследования Д.Н. Столбовым зависимости электрохимических характеристик литий-ионных сборок и процессов, протекающих на границе раздела фаз «электрод – электролит» от структуры электродных материалов на основе гетерозамещенных МГФ.

Кремний-замещенные МГФ имели разную структуру, поскольку были впервые синтезированы автором диссертации различными путями: в одну и в две стадии (Si-МГФ и PD-Si-МГФ). Содержание кремния в первом случае составляло 9 %, во втором – 3,5 %. Д.Н. Столбовым показано, что большая разница в атомных радиусах С и Si нарушает планарность графеновых слоев и приводит к формированию электронодефицитных центров. Различия в укладке слоев и дефектности двух кремний-замещенных образцов приводят к разным ёмкостным показателям этих материалов в зависимости от плотности тока. PD-Si-МГФ содержит графитовое ядро и аморфную оболочку, а у Si-МГФ – слои дефектны «равномерно». В целом оба материала имеют удельную емкость свыше 600 мАч/г, что превышает значения для МГФ и графита. Разница в

свойствах проявляется при различных скоростях заряда-разряда электрохимических сборок.

В разделе «**Заключение**» в сжатой форме сформулированы основные результаты выполненных исследований.

По выбору цели исследования, постановке задач и полученным результатам диссертационная работа отличается **новизной, научной и практической значимостью**.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

- предложены оригинальные методы синтеза и модификации малослойных графитовых фрагментов, а также получены результаты комплексного исследования;
- установлена взаимосвязь между структурой синтезированных углеродных наноматериалов с их свойствами, влияющими на каталитические, трибохимические и электрохимические процессы, протекающие на границе раздела фаз;
- с применением темплатного пиролиза двумя способами (объемным и пост-синтетическим) синтезированы МГФ, замещенные атомами кремния, что привело к структурным изменениям и существенно увеличило удельную емкость литий-ионных аккумуляторов на их основе.

Практическую значимость работы можно сформулировать следующим образом:

- созданы подходы к получению функциональных малослойных графитовых фрагментов;
- выполненные исследования создают основу для новых полифункциональных углеродных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами;
- на примере трех типов процессов, протекающих на границах раздела фаз установлена взаимосвязь «состав – структура – свойства» для малослойных графитовых фрагментов, существенно дополняющая ранее полученные научные данные.

Так как представленные в диссертационной работе Столбова Д.Н. результаты имеют не только научное, так и прикладное значение, они могут быть рекомендованы к использованию на предприятиях АО "ЗАВКОМ", ООО «Глобал СО» и ООО «РЭНЕРА» при организации производства углеродных наноматериалов с различным набором функциональных центров для достижения наилучших характеристик в требуемой области применения, в частности, для создания передовых литиевых источников энергии.

Разработанные в диссертации положения и экспериментальные методики целесообразно включить в учебные программы по профилям «Физическая химия», «Химия твердого тела», «Нанотехнологии и наноматериалы» и «Материаловедение».

Материал диссертационной работы неоднократно представлялся автором на конференциях различного ранга, опубликованы тезисы 7 докладов. Автореферат и опубликованные работы (8 статей, глава в монографии и 1 патент) полностью отражают содержание диссертации.

Несмотря на очевидные достоинства диссертации, представленной к защите, необходимо сделать следующие замечания:

1. Диссертант отождествляет понятия «Литиевый аккумулятор» и «Литий-ионный аккумулятор», что неверно. Так в литературном обзоре в главе «1.5.2 Литиевые аккумуляторы» по сути речь идет о литий-ионных аккумуляторах.

2. При формулировке новизны исследования сделан вывод, что «.... синтезированы МГФ, замещенные атомами кремния, что привело к структурным изменениям и существенно увеличило удельную емкость литий-ионных аккумуляторов на их основе», однако литий-ионные аккумуляторы в рамках данной работы не собирались и не испытывались. Исследования МГФ были проведены в полужачеках с литиевым противоэлектродом.

3. В главе 3.4.1 «Характеризация кремний-замещенных МГФ» написано, что «Более высокая концентрация кремния наблюдалась в образце Si-МГФ», однако никакие цифры по процентному содержанию кремния не

указанны. Это делает невозможным оценить теоретическую удельную емкость синтезированных кремний-замещенных МГФ при внедрении лития и сравнить с полученными в диссертационной работе экспериментальными величинами.

4. Как справедливо отмечено в литературном обзоре (стр. 44–45), «Важными параметрами аккумулятора являются его емкость и кулоновская эффективность». Однако кулоновская эффективность кремниевых МФГ при взаимодействии с литием оказалась крайне низкой, что безусловно является препятствием для использования данного материала в качестве отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора несмотря на более высокую удельную разрядную емкость по сравнению с удельной емкостью графита.

5. В тексте диссертации имеются некоторые опечатки.

Заключение:

Несмотря на высказанные замечания, диссертационная работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.15 Химия твердого тела (Химические науки) и является актуальной и законченной научной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. Диссертация Столбова Д.Н. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема создания полифункциональных углеродных наноматериалов. Основные материалы работы в полном объеме отражены в научных публикациях, представленных соискателем ученой степени.

Диссертация полностью соответствует критериям, указанным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и требованиям 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., предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук.

Автор, Столбов Дмитрий Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

Диссертация, автореферат и отзыв ведущей организации обсуждены и одобрены на расширенном заседании кафедры Химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» от 13.09.2024 г., протокол № 02/09.

Кулешов Николай Васильевич

профессор, д.т.н., профессор

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

*и.о. заведующего кафедры Химии и
электрохимической энергетики*

*111250, Россия, г. Москва, вн. тер. г.
муниципальный округ Лефортово, ул
Красноказарменная, д.14, стр.1*

+7916541-20-28

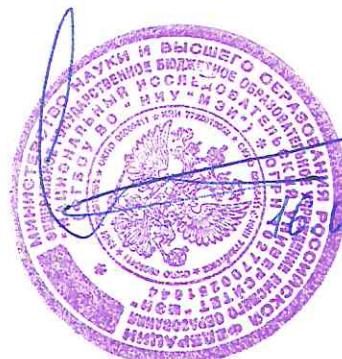
KuleshovNV@mpei.ru

*Подпись Кулешова Николая Васильевича
удостоверяю*

*Ученый секретарь федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный
исследовательский университет «МЭИ»*

доцент, к.т.н.

Кузовлев Игорь Валентинович



16.09.2024

Сведения о ведущей организации

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ"

Адрес: 111250, Россия, г. Москва, вн.тер.г. муниципальный округ Лефортово, ул Красноказарменная, д.14, стр.1

Телефон: +7 495 362-70-01 (ректор), +7 495 362-75-60 (справочная)

Адрес электронной почты: universe@mpei.ac.ru

Сайт подразделения: <https://mpei.ru>

Пункт	Сведения о ведущей организации
Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ"
Сокращенное наименование организации	ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»
Место нахождения	111250, Россия, г. Москва, ВН.ТЕР.Г. МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ОКРУГ ЛЕФОРТОВО, УЛ КРАСНОКАЗАРМЕННАЯ, Д.14, СТР.1
Почтовый адрес	111250, Россия, г. Москва, ВН.ТЕР.Г. МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ОКРУГ ЛЕФОРТОВО, УЛ КРАСНОКАЗАРМЕННАЯ, Д.14, СТР.1
Телефон	+7 495 362-75-60
Адрес электронной почты; адрес официального сайта организации	universe@mpei.ac.ru https://mpei.ru
Список основных публикаций работников ведущей организации (за последние 5 лет)	<p>1. С.Е.Смирнов, И.А.Пуцылов, М.А.Бешкарев, А.А.Зацепин. Влияние различных факторов на параметры литий-ионных аккумуляторов// Промышленная энергетика. 2023. №5. С.35-45.</p> <p>2. A.G. Kartushin, A. A. Zatsepin, I. A. Putsylov, V. A. Zhорин,, S. E. Smirnov. Investigation of Properties of Solid-Phase Electrode Materials Based on Lithium–Vanadium Phosphate // Inorganic Materials: Applied Research.2023. Vol.14.No.2.pp.261-265.</p> <p>3. A.G. Kartushin, A. A. Zatsepin, I. A. Putsylov, V. A. Zhорин,, S. E. Smirnov. Investigation of Properties of Solid-Phase Electrode Materials Based on Lithium–Vanadium Phosphate // Inorganic Materials: Applied Research.2023. Vol.14. № 2. pp.261-265.</p> <p>4. Polysulfone-Based Anion-Exchange Membranes for Alkaline Water Electrolyzers, V. N. Kuleshova, N. V. Kuleshova, S. V. Kurochkina, A. A. Gavriluka, M. A. Klimovaa, and O. Yu. Grigor'evaa, ISSN 1023-1935, Russian Journal of Electrochemistry, 2024, Vol. 60, No. 8, pp. 613–622.</p> <p>5. Kuleshov, V.N., Kurochkin, S.V., Kuleshov, N.V., Klimova, M.A., Grigor'eva, O.Y., Alkaline Water Electrolysis with Anion-Exchange Membranes and Nickel-Based Catalysts, Russian Journal of Electrochemistry, 2023, 59(11), 915–929</p> <p>6. Кулешов В. Н., Курочкин С.В., Кулешов Н.В., Гаврилюк А.А., Климова М.А., Григорьева О.Ю. Диафрагма и мембрана для щелочного электролиза воды с гидрогелем гидроксида циркония в качестве гидрофильтрного наполнителя. Перспективные материалы, 2024, № 3, с. 13–22. DOI: 10.30791/1028-978X-2024-3-13-22</p> <p>7. Grigor'ev S.A., Klimova M.A. “Strategies of the Cold Start of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells” Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2024, Vol. 97, No. 1, pp. 82-91.</p> <p>8. New Electrochemical Systems for Sodium-Ion Batteries, Kulova T.L., Gavrilin I.M., Skundin A.M., Kovtushenko E.V., Kudryashova Yu O, журнал Russian Journal of Physical Chemistry</p>

	<p>А, издательство Pleiades Publishing, Ltd (Road Town, United Kingdom), 2024, том 98, № 4, с. 771-776</p> <p>9. The Effect of the Positive Electrode Properties on the Activation Time of the Lead–Perchloric Acid–Lead Dioxide-Based Reserved Chemical Power Sources, Shcheglov P.A., Samsonov D.A., Pavlenkov A.B., Kulova T.L., Rychagov A.Yu, Nikolskaya N.F., Shiryaev A.A., Skundin A.M., журнал Russian Journal of Electrochemistry, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2023, том 59, № 12, с. 824-833</p> <p>10. Проблемы развития литий-ионных аккумуляторов в мире и России, Кулова Т.Л., Скундин А.М., журнал Электрохимическая энергетика, 2023, том 23, № 3, с. 111-120/</p>
--	---

Ученый секретарь федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

доцент, к.т.н..

Кузовлев Игорь Валентинович

