

Заключение диссертационного совета ИОНХ РАН 01.4.015.094

по диссертации на соискание ученой степени доктора наук
Решение диссертационного совета от «17» октября 2024 г. № 94.16
о присуждении Столбову Дмитрию Николаевичу, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, структура и функциональные свойства модифицированных малослойных графитовых фрагментов» по специальности 1.4.15 Химия твердого тела принята к защите диссертационным советом «27» июня 2024 г., протокол № 94.15.

Соискатель Столбов Дмитрий Николаевич, 1993 года рождения, окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности «Физическая химия» в 2018 г. В 2022 г. Столбов Д.Н. окончил очную аспирантуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный университет» по направлению 04.06.01 Химические науки (профиль подготовки – «Физическая химия») с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь». В настоящее время соискатель работает в лаборатории катализа и газовой электрохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в должности научного сотрудника.

Диссертация выполнена в НИИ Наноматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Усольцева Надежда Васильевна, директор НИИ Наноматериалов

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный университет».

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН, доктор химических наук Гудилин Евгений Алексеевич, заместитель декана, заведующий кафедрой наноматериалов факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

доктор химических наук, профессор Михаленко Ирина Ивановна, 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»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ" (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ») в своем положительном заключении, подписанном профессором, и.о. заведующего кафедры Химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» Кулешовым Николаем Васильевичем и утвержденным проректором по науке и инновациям ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» Комаровым Иваном Игоревичем, указала, что диссертация по актуальности решаемых проблем, объему проведенных исследований, научной и практической значимости соответствует паспорту специальности 1.4.15 Химия твердого тела, отвечает критериям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней в редакции Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335 и пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и

неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук от 29 марта 2024, а ее автор достоин присуждения искомой степени.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации был продиктован профилем их специализации, близкой к тематике диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

На автореферат поступило **6** отзывов от следующих организаций:

1. Тамбовский государственный технический университет (Туголуков Е.Н., д.т.н., профессор);
2. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (Зайков Ю.П., д.х.н., профессор, научный руководитель ИВТЭ УрО РАН);
3. Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (Вацадзе С.З., д.х.н., профессор, зав. лабораторией);
4. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (Десятов А.В., д.т.н., профессор);
5. Ивановский Государственный энергетический университет им. В.И. Ленина (Шилов М.А., д.т.н., доцент)
6. Санкт-Петербургский Государственный Университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетики (Дубовый В.К., д.т.н., профессор.)

Все отзывы имеют положительный характер. В поступивших отзывах отмечены новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость полученных результатов диссертационной работы. Вопросы и замечания носят частный и дискуссионный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы, а также на ее соответствие критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата наук.

Соискатель имеет 35 опубликованных работ. По тематике работы опубликовано 8 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень утвержденных Ученым советом ИОНХ РАН изданий, глава монографии, патент, 7 тезисов международных конференций.

Статьи

1. Shilov M. A. Influence of Two Types of Few-Layer Graphite Fragments on Viscoelastic Properties of Plastic Lubricants / M. A. Shilov, A. A. Burkov, **D. N. Stolbov**, S. V. Savilov, A. I. Smirnova, N. V. Usol'tseva // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2023. – Vol. 14. – № 4. – P. 911-920.

2. **Stolbov D. N.** Silicon-doped graphene nanoflakes with tunable structure: Flexible pyrolytic synthesis and application for lithium-ion batteries / D. N. Stolbov, S. A. Chernyak, A. S. Ivanov, K. I. Maslakov, E. Tveritina, V. Ordonsky, M. Ni, S. V. Savilov, H. Xia // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 592. – P. 153268.

3. **Столбов Д. Н.** Пиролитический синтез малослойных графитовых фрагментов, допированных азотом и кремнием / Д. Н. Столбов, С. А. Черняк, К. И. Маслаков, Н. Н. Кузнецова, С. В. Савилов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2022. – Т. 71. – № 4. – С. 680-685.

4. **Chernyak S. A.** Chromium catalysts supported on carbon nanotubes and graphene nanoflakes for CO₂-assisted oxidative dehydrogenation of propane / S. A. Chernyak, A. L. Kustov, D. N. Stolbov, M. A. Tedeeva, O. Y. Isaikina, K. I. Maslakov, N. V. Usol'tseva, S. V. Savilov // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 578. – P. 152099.

5. Chernyak S. A. Consolidated Co- and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts supported on jellyfish-like graphene nanoflake framework / S. A. Chernyak, **D. N. Stolbov**, K. I. Maslakov, S. V. Maksimov, R. V. Kazantsev, O. L. Eliseev, D. O. Moskovskikh, S. V. Savilov // *Catalysis Today*. – 2022. – Vols. 397-399. – P. 296-307.

6. Черняк С. А. Влияние условий синтеза малослойных графитовых фрагментов на их морфологию, структуру и дефектность / С. А. Черняк, **Д. Н. Столбов**, К. И. Маслаков, С. В. Максимов, О. Я. Исайкина, С. В. Савилов // *Журнал Физической Химии*. – 2021. – Т. 95. – № 3. – С. 452-458.

7. Chernyak S. A. Effect of type and localization of nitrogen in graphene nanoflake support on structure and catalytic performance of Co-based Fischer-Tropsch catalysts / S. A. Chernyak, **D. N. Stolbov**, A. S. Ivanov, S. V. Klokov, T. B. Egorova, K. I. Maslakov, O. L. Eliseev, V. V. Maximov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 357. – P. 193-202.

8. Chernyak S. A. N-doping and oxidation of carbon nanotubes and jellyfish-like graphene nanoflakes through the prism of Raman spectroscopy / S. A. Chernyak, A. S. Ivanov, **D. N. Stolbov**, T. B. Egorova, K. I. Maslakov, Z. Shen,

V. V. Lunin, S. V. Savilov // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 488. – P. 51-60.

Глава в монографии

9. Шилов, М. А. Углеродные наномодификаторы сдвигового течения пластичных смазочных материалов / М. А. Шилов, А. И. Смирнова, А. А. Бурков, **Д. Н. Столбов**, Т. П. Дьячкова, Н. В. Усольцева // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2023. – 404 с. –Глава 9. – С. 337-369. ISBN 978-5-7807-1432-3.

Патент

10. Черняк С.А. Азот-кремний содопированный слоистый углеродный наноматериал и способ его получения /Черняк С.А., **Столбов Д.Н.**, Викторова А.С. Иванов А.С., Савилов С.В. Патент № 2807804, выдан 21.11 2023 г.

Тезисы конференций

11. **Столбов Д.Н.** Исследование легированных кремнием малослойных графитовых фрагментов и их применение в литий-ионных аккумуляторах / Д. Н. Столбов, А. С. Викторова, С. А. Черняк, К. И. Маслаков, С. В. Максимов, С. В. Савилов // Кластер конференций–2021. XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения. Тезисы докладов.» – Иваново.– 2021. – С. 265

12. **Stolbov D. N.** New Chromium-Carbon Catalytic Systems for Oxidative Propane Dehydrogenation in Presence of CO₂ / D. N. Stolbov, S. A. Chernyak, A. L. Kustov, N. V. Usol'tseva, S. V. Savilov // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level : 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstract, VIC, Novosibirsk. – 2021. – P. 104-105.

13. **Столбов Д.Н.** Синтез и структура кремний-замещенных малослойных графитовых фрагментов / Д. Н. Столбов, С. А. Черняк, С. В. Максимов, К. И. Маслаков, С. В. Савилов // 12-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. – Москва, Троицк. – 2020. – С. 180–181.

14. **Столбов Д.Н.** Малослойные графеновые фрагменты и их азотсодержащие аналоги в качестве наноуглеродных присадок для смазочных материалов / Д. Н. Столбов, А. И. Смирнова, А. С. Парфенов, Е. В. Березина, С. В. Максимов, С. В. Савилов, Н. В. Усольцева // Трибология – Машиностроению: Труды XIII Международной научно-технической конференции. – М.: ИМАШ РАН. – 2020. – С. 276-280.

15. **Столбов Д.Н.** Малослойный графен и его функционализированный аналог как наноклеродные присадки в трибологических процессах / Д. Н. Столбов, А. И. Смирнова, А. С. Парфенов, С. В. Савилов, Н. В. Усольцева // Научно-исследовательская деятельность в классическом университете – 2020: Тезисы докладов научных конференций Международного научно-практического фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых – 2020. – С. 134.

16. **Столбов Д.Н.** Исследование окисленных и азот-замещенных малослойных графитовых фрагментов методом спектроскопии комбинационного рассеивания / Д. Н. Столбов, С. А. Черняк, А. С. Иванов, Н. В. Усольцева, Т. Б. Егорова, К. И. Маслаков, С. В. Савилов, В. В. Лунин // Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов. Сборник тезисов докладов. – Москва, Троицк. – 2019. – С. 259-260.

17. **Stolbov D.N.** Heterosubstituted Graphene Nanoflakes – Novel Supports for Co-Based Fischer-Tropsch Catalysts / D. N. Stolbov, S. A. Chernyak, A. A. Burtsev, E. A. Arkhipova, A. S. Ivanov, K. I. Maslakov, T. B. Egorova, S. V. Savilov, V. V. Lunin // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists: Abstracts. – Moscow. – 2018. – P. 269-270.

Общее число цитирований публикаций согласно базам данных Web of Science - 113, Scopus -100, РИНЦ - 125. Индекс Хирша Web of Science - 8, Scopus -9, РИНЦ - 9

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Разработаны и внедрены новые методы синтеза и модификации малослойных графитовых фрагментов (МГФ), включая их гетерозамещение атомами азота и кремния, что позволило получить материалы с уникальными физико-химическими и электрохимическими свойствами.
2. Впервые исследовано влияние гетерозамещения и функционализации МГФ на их взаимодействие с металлами и их поведение в составе катализаторов для процессов Фишера-Тропша и окислительного дегидрирования пропана.

3. Показано, что гетерозамещение азотом в малослойных графитовых фрагментах оказывает влияние на их трибохимические свойства, что привело к снижению коэффициента трения в составе пластичных смазочных материалов.
4. Впервые исследованы электрохимические характеристики кремний-содержащих МГФ в литиевых полужайках, что показало перспективы их применения в качестве электродных материалов с высокой удельной емкостью.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется разработкой новых методов синтеза и функционализации малослойных графитовых фрагментов, включая гетерозамещение атомами азота и кремния. Эти разработки заложили основу для прогнозирования и целенаправленного изменения структуры и свойств углеродных наноматериалов. Результаты работы позволяют расширить существующие представления о взаимосвязи между составом, структурой и функциональностью материалов, что открывает перспективы их применения в различных областях. В экспериментальной части работы были впервые определены условия синтеза малослойных графитовых фрагментов с гетероатомами в их структуре, что позволило получить материалы с улучшенными характеристиками, такими как дисперсия металлических частиц и повышенная стабильность. Разработанные методики функционализации МГФ привели к улучшению их свойств в составе каталитических систем, трибологических материалов и электродных компонентов. Разработанные подходы к гетерозамещению углеродных материалов азотом и кремнием дают возможность управлять их структурой и электронными свойствами, что особенно важно для создания носителей для катализаторов и материалов для систем накопления энергии. Экспериментально доказано, что такие материалы обладают перспективными свойствами для применения в катализе, трибохимических

процессах и электрохимических устройствах. Эта работа вносит значительный вклад в создание и модификацию полифункциональных углеродных наноматериалов, перспективных для использования в современной химической и энергетической промышленности.

Достоверность полученных результатов определяется использованием современного высокоточного оборудования для физико-химических исследований. Надежность экспериментальных данных подтверждается воспроизводимостью результатов и их согласованностью с теоретическими моделями и данными научной литературы. Публикации в рецензируемых изданиях и апробация результатов на научных конференциях дополнительно подтверждают их научную обоснованность и достоверность.

Личный вклад автора заключается в проведении анализа научной и технической литературы по теме диссертационного исследования. Автор принимал активное участие в разработке задач исследования, синтезе новых углеродных наноматериалов, а также в изучении их физико-химических характеристик. В рамках исследования автор принимал участие в использовании синтезированных наноматериалов для изучения влияния функционализации и гетерозамещения углеродных наноструктур в каталитических системах, литий-ионных аккумуляторах и трибохимических процессах. Кроме того, автор участвовал в обработке и интерпретации экспериментальных данных, а также в подготовке текстов научных статей и докладов для представления на конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15 Химия твердого тела в пунктах:

П.1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов;

П.7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов;

П.10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Столбова Дмитрия Николаевича на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная проблема современной химии твердого тела, связанная с разработкой методов синтеза и функционализации малослойных графитовых фрагментов с гетерозамещением атомами азота и кремния, а также изучением их физико-химических свойств для применения в каталитических системах, литий-ионных аккумуляторах и трибохимических процессах.

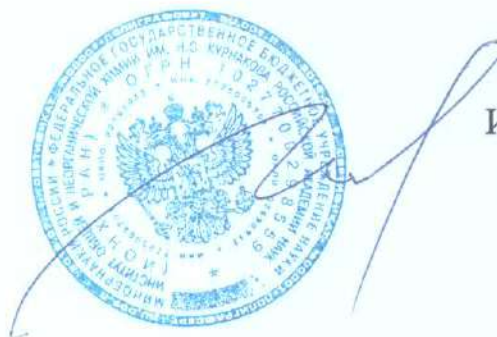
В диссертации Столбова Дмитрия Николаевича соблюдены установленные пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции) и пп. 2.1–2.5 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 29 марта 2024 г. критерии, которым должна соответствовать диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Столбов Дмитрий Николаевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

На заседании 17 октября 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Столбову Дмитрию Николаевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 человек, из них 10 докторов наук, участвовавших в заседании, из 12 человек, входящих в состав совета (дополнительно введены на

разовую защиту 0 человек), проголосовали: за 11, против 0,
недействительных бюллетеней 0. Протокол счетной комиссии № 94.16 а.

Председатель
Чл.-корр. РАН, д.х.н.



Иванов Владимир
Константинович

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Ryumin", is written below the text of the secretary.

Рюмин Михаил
Александрович

17.10.2024