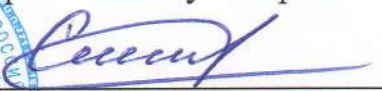


«Утверждаю»

проректор по исследовательской
и проектной деятельности
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Ивановский государственный университет»




доц. Смирнова И.Н.
« 18 » июня 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Ивановский государственный университет»
(выписка из протокола № 5 заседания Научно-исследовательского института
наноматериалов Ивановского государственного университета
от «17» июня 2024 года)

Присутствовали:

Сотрудники НИИН ИвГУ: д.х.н., ст.н.с. Аكوпова О.Б., директор НИИН проф., д.х.н.
Усольцева Н.В., н.с., к.х.н. Бумбина Н.В., ст.н.с., к.х.н. Жарникова Н.В., вед. н.с., к.ф.-м.н.
Смирнова А.И., к.т.н., доц. Шилов М.А., к.ф.-м.н., доц. Минеев Л.И., соискатель Столбов
Д.Н.

Всего присутствовало на заседании 8 человек.

Повестка дня

Предварительное рассмотрение диссертационной работы «Синтез, структура и функциональные свойства модифицированных малослойных графитовых фрагментов», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Диссертация выполнена в Научно-исследовательском институте наноматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный университет».

В период подготовки диссертации соискатель Столбов Дмитрий Николаевич с 2018 года обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный университет».

В 2022 году завершил обучение в аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный университет по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (профиль образовательной программы «Физическая химия».

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Усольцева Надежда Васильевна работает директором Научно-исследовательского института наноматериалов в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный университет».

Рецензенты по работе: доктор химических наук, ст.н.с. Аكوпова Ольга Борисовна и кандидат химических наук, ст.н.с. НИИН Жарникова Наталия Валерьевна.

Слушали: доклад соискателя Столбова Д.Н. по диссертационной работе «Синтез, структура и функциональные свойства модифицированных малослойных графитовых фрагментов».

В своем выступлении соискатель Столбов Д.Н. сформулировал цель и задачи диссертационной работы, ее актуальность, научную новизну и практическую значимость, изложил основные положения диссертации и итоги выполненного исследования, а также перспективы научной разработки темы.

При обсуждении диссертации были заданы следующие вопросы.

1. Д.х.н., ст.н.с. Аكوпова О.Б.

Вопрос: Производили ли Вы оценку строения Ваших катализаторов, какие элементы присутствовали? Снимали ли соответствующие спектры?

Ответ: Исследовались как сами углеродные наноматериалы, так и в составе каталитических систем. Для оценки содержания элементов и состояния, в котором находились атомы, снимались рентгенофотоэлектронные спектры. Дополнительно проводился рентгенофазовый анализ.

Вопрос: «Графитовый пик» – что это такое? И там же на этом слайде «аморфное гало». Это устойчивые общепринятые выражения?

Ответ: Это характерный рефлекс для графита и ему подобных материалов. Значительное уширение рефлекса связано с большой аморфной составляющей материала. Такое уширение называют «аморфное «гало»».

Вопрос: Сам процесс получения малослойных графитовых фрагментов – Вы брали известные методики, или оригинальные, или модифицированные? Если оригинальные, то защищены ли они патентом?

Ответ: В основном методики являются модифицированными версиями известных синтезов., но есть и оригинальные. Да, есть патент, посвященный синтезу новых углеродных наноматериалов.

Вопрос: При исследовании трибохимических процессов в каких условиях Вы проводили испытания? В условиях граничного трения, или при каких-то других условиях?

Ответ: Трение исследовалось в режиме гидродинамической смазки.

Вопрос: Какие реагенты Вы использовали при синтезе кремниевых МГФ?

Ответ: В качестве источника атомов кремния был выбран прекурсор тетраметилсилан, поскольку в нем отсутствует связь кремний – кислород.

Вопрос: Насколько технологичен синтез этих новых модифицированных МГФ, чтобы их наработать в достаточном количестве. Какова простота синтеза, доступность исходных веществ?

Ответ: Сам синтез не является сложным. Все необходимые компоненты доступны и продаются. Однако, наработка требует времени.

2. К ф.-м.н., в.н.с. Смирнова А.И.

Вопрос: В автореферате и в диссертации указано, что наряду с МГФ, Вы синтезировали и исследовали гетерозамещенные и функционализированные углеродные нанотрубки. С какой целью были проведены эти эксперименты? Что получилось? Трубки синтезировали по известным, или модифицированным методикам?

Ответ: Модифицированные УНТ использовались для сравнения изменений строения и структуры, которые происходят при их гетерозамещении и функционализации, с изменениями при аналогичных процессах у МГФ.

Мы сами синтезировали УНТ по известным методикам. Было установлено, что МГФ обладают большей удельной площадью поверхности, а при их гетерозамещении или функциональном окислении количество гетероатомов-заместителей и функциональных групп по отношению к атомам углерода больше, чем у УНТ. Это показывает большую перспективность МГФ при использовании в исследованиях по теме диссертации.

3. К.т.н. Шилов М.А.

Вопрос: Слайд про удельную емкость, левый верхний график: удельная емкость растет непрерывно линейно до какого-то момента, а потом обрывается. Что потом происходит?

Ответ: на данном графике приведена не удельная емкость, а кривые для первого цикла заряда-разряда. Ограничены они условиями тестирования, которое выполнялось в диапазоне напряжений от 0 до 3 В.

При обсуждении работы было задано девять вопросов, на которые были даны исчерпывающие ответы.

При обсуждении работы выступили:

Научный руководитель, д.х.н., проф. Н.В. Усольцева.

Усольцева Н.В. охарактеризовала соискателя как сформировавшегося, самостоятельного, компетентного ученого. Она отметила научную новизну исследования, которая определяется малой разработанностью темы малослойных графитовых фрагментов и их функционализированных аналогов в аспекте «химическое строение – структура – свойства», особенно при использовании на границе раздела фаз. При этом автор обратился к трем процессам (каталитическим, трибохимическим и запасания энергии), которые играют важную роль в ресурсосбережении и охране окружающей среды. Это определило не только научную новизну и актуальность, но также практическую значимость работы. Для эффективного выполнения части исследований соискатель ИвГУ Столбов Д.Н. был направлен на стажировку на кафедру физической химии химического факультета МГУ в лабораторию Катализа и газовой электрохимии, что позволило выполнить экспериментальные исследования на высоком уровне. В период после завершения в 2022 г. аспирантуры несколько изменились паспорта специальностей ВАК. Выполненная Д.Н. Столбовым работа стала больше соответствовать паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела. В этой связи соискатель успешно сдал аспирантский экзамен по Химии твердого тела и планирует представить диссертацию в диссертационный совет по этой специальности.

Рецензент д.х.н., ст.н.с. Аكوпова О.Б. дала положительный отзыв о диссертации. В числе сильных сторон работы она отметила большой объем, новизну и актуальность выполненных исследований по изучению взаимосвязи строения, структуры и свойств гетерозамещенных и функционализированных малослойных графитовых фрагментов. Автор имеет 8 публикаций в журналах списка ВАК, из них 3 – в журналах квартиля Q1 и

2 – Q2, а также Патент. Однако, в тексте диссертации имеются отдельные опечатки и ошибки, которые необходимо устранить.

Рецензент к.х.н. Жарникова Н.В. также в целом отметила положительные стороны диссертации, высокую практическую значимость хорошую апробированность материала на научных конференциях различного ранга и высокую опубликованность материалов в статьях, относящихся к базам WoS и Scopus.

Рецензенты рекомендовали работу к представлению к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки).

По результатам рассмотрения диссертации Столбова Д.Н. на тему «Синтез, структура и функциональные свойства модифицированных малослойных графитовых фрагментов» принято следующее **заключение**:

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Столбова Д.Н. на тему «Синтез, структура и функциональные свойства модифицированных малослойных графитовых фрагментов» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. В работе достигнута цель: определение влияния гетерозамещения и функционализации на строение, структуру и свойства малослойных графитовых фрагментов, а также их влияния на процессы, протекающие на границах раздела фаз.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Автор провел анализ научной и технической литературы по теме диссертационного исследования. Принимал активное участие в разработке задач, в проведении синтеза новых углеродных наноматериалов, исследовании их химических и физических, характеристик, в использовании синтезированных углеродных наноматериалов для изучения влияния гетерозамещения и функционализации в каталитических системах, в литий-ионных аккумуляторах и трибологических процессах, в обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных, в подготовке текстов статей и докладов на конференциях.

Отсутствие в диссертации заимствований материала без ссылки на автора.

Все заимствованные (цитируемые из литературы) сведения в диссертационной работе сопровождаются ссылками на первоисточник. В работе указаны также ссылки на соответствующие публикации с соавторами.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Все экспериментальные данные получены на современном оборудовании, проходящем периодическое тестирование, обеспечивающем надежные и достоверные результаты. Количественные характеристики обработаны статистически. Достоверность результатов работы опирается на выбор комплексов адекватных независимых методов исследований и подтверждаются воспроизводимостью экспериментальных данных.

Научная новизна

1. Впервые синтезированы и комплексно исследованы производные МГФ: функционализированные окислением (О-МГФ, N-МГФ-Ох), гетерозамещенные атомами азота (N-МГФ, NO-МГФ) и кремния (Si-МГФ, PD-Si-МГФ), и установлены закономерности влияния их химического строения на структурные особенности.

2. Впервые установлена взаимосвязь между структурой синтезированных углеродных наноматериалов с их свойствами, влияющими на каталитические, трибохимические и электрохимические процессы, протекающие на границе раздела различных фаз.

3. С применением темплатного пиролиза двумя способами (объемным и пост-синтетическим) впервые синтезированы МГФ, замещенные атомами кремния, что привело к структурным изменениям и существенно увеличило удельную емкость литий-ионных аккумуляторов на их основе.

Теоретическая и практическая значимость работы.

На основе создания и изучения 12-ти каталитических систем, содержащих МГФ и их функционализированные и гетерозамещенные аналоги, выявлены закономерности между функционализацией и активностью/селективностью катализаторов в процессах Фишера-Тропша и окислительного дегидрирования пропана. Изучена стабильность и трансформация азот-содержащих функциональных групп при отжиге и восстановлении каталитических систем с использованием МГФ в качестве носителя. Полученные данные открывают путь к экологичному получению как жидких углеводородов, так и сырья для производства полипропилена, соответственно. Впервые установлено влияние гетерозамещения МГФ атомами азота на трибохимические процессы, протекающие при их использовании в качестве присадок к промышленно выпускаемым и модельным пластичным смазочным материалам (ПСМ). Показано, что такие присадки изменяют реологические свойства смазочных материалов и могут приводить к снижению коэффициента трения в ПСМ по сравнению с базовой смазкой, открывая путь к созданию ПСМ с улучшенными характеристиками. Впервые установлено, что введение кремния в структуру МГФ позволяет достичь удельной емкости в источниках тока более 600 мАч/г, что превосходит результаты для графита и исходных МГФ. Установлено, что в зависимости от локализации атомов кремния изменяется емкость и поведение материала при различных токовых нагрузках. Это позволит конструировать системы хранения энергии с использованием литий-ионных аккумуляторов в зависимости от задач при их эксплуатации.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела по направлениям исследований:

- 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»

Ценность научных работ соискателя, полнота изложения материала диссертации в работах, опубликованных соискателем.

По теме диссертационного исследования опубликовано 17 печатных работ, в том числе 8 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК и относящихся к базам WoS и Scopus (Q1 – 3 статьи), патент, глава в монографии и тезисы 7-ми докладов на международных и российских конференциях.

Список публикаций соискателя:

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. Исаякина, 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.
9. **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
10. **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, BIC, Novosibirsk*. – 2021. – P. 104-105.
11. **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.
12. **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.
13. **Столбов, Д. Н.** Малослойный графен и его функционализированный аналог как наноуглеродные 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.

14. **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.

15. **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.

16. 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.

17. 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.

Таким образом, диссертация **Столбова Д.Н.** на тему «Синтез, структура и функциональные свойства модифицированных малослойных графитовых фрагментов» является самостоятельно выполненной соискателем структурно-целостной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям, предъявляемым Постановлением Правительства РФ от 24.09.13 года № 842 (ред. от 26.09.2022) «О порядке присуждения ученых степеней» к диссертации на присуждение степени кандидата химических наук.

Постановили: диссертация «Синтез, структура и функциональные свойства модифицированных малослойных графитовых фрагментов» **Столбова Дмитрия Николаевича** рекомендуется к представлению к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Заключение принято на заседании Научно-исследовательского института наноматериалов Ивановского государственного университета

Результаты голосования:


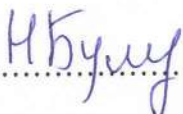
«за» – 7 человек (единогласно), против –нет, воздержалось– нет.
Протокол № 5 от «17» июня 2024 года.

Председатель заседания

в.н.с. НИИН к.ф-м.н.  Смирнова Антонина Игоревна

Секретарь заседания

н. с. НИИН к.х.н  Бумбина Наталья Вячеславовна

Подпись  подтверждаю
Ученый секретарь совета ИвГУ

« 17 » 06 2024 г.

