

ОТЗЫВ

официального оппонента Козловой Екатерины Александровны
на диссертацию **Кучкаева Айдара Маратовича «Химическая и электрохимическая
функционализация малослойного черного фосфора»**,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 Физическая химия

Диссертационная работа Кучкаева Айдара Маратовича посвящена химической и электрохимической функционализации малослойного чёрного фосфора (МЧФ). Фосфорен и МЧФ были впервые экспериментально получены в 2014 году, и с тех пор направление физики и химии двумерных материалов на основе черного фосфора переживает своё бурное развитие. Данный слоистый материал обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым может находить применение в различных областях, начиная от электроники и заканчивая фото- и электрокатализом. Однако МЧФ обладает низкой стабильностью, что весьма существенно ограничивает его практическое применение. В связи с этим в настоящее время разрабатываются способы защиты поверхности МЧФ от окисления, основанные на химической функционализации или модификации структуры материала. Функционализация слоистых материалов позволяет существенно улучшить их стабильность, а также может способствовать приобретению новых полезных свойств, поэтому разработка методов функционализации МЧФ является важной и **актуальной** задачей современной физической химии и материаловедения.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа имеет классическую **структуру** и состоит из введения, трех глав, заключения, списка обозначений и сокращений и списка литературы из 214 наименований. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, включает 7 таблиц и 47 рисунков.

Во введении автор демонстрирует актуальность исследуемой темы и представляет степень ее разработанности, осуществляет постановку цели и задач, дает краткую характеристику выполненной научной работы и перечисляет положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором автор последовательно дает представление об основных особенностях и важных свойствах черного фосфора и МЧФ, критически анализирует разнообразные подходы к синтезу МЧФ, описывает известные в литературе способы функционализации МЧФ и выбирает из них наиболее перспективные, рассматривает возможные области применения синтезированных

материалов. Следует отметить правильное построение обзора литературы: приведены данные от классических пионерских работ до самых современных публикаций.

Вторая глава является основной частью диссертационной работы. В ней автор описывает оптимизацию метода синтеза МЧФ и подтверждает структуру и основные физико-химические свойства полученного материала. Далее автор применяет наиболее перспективные (в соответствии с представленным литературным обзором) методы функционализации МЧФ, включая функционализацию дихлоркарбенами, электрохимическое метилирование и иммобилизацию комплекса никеля, и предлагает новые методы, продемонстрировавшие успешную функционализацию слоистого материала. Представлены данные по характеристике синтезированных материалов комплексом физико-химических методов, таких как РФА, РФЭС, ЯМР, СЭМ и АСМ, ИК-спектроскопия. Наконец, автор демонстрирует возможность применения МЧФ в реакции электрохимического выделения водорода, проводит сравнение полученных электрокаталитических параметров с литературными данными.

В третьей главе содержатся описания экспериментальной части работы, включая перечень приборов и условий характеристики физико-химических свойств полученных образцов, список исходных веществ и степень их чистоты, методики синтеза органических соединений, используемых в работе, и способы получения и функционализации МЧФ.

Полученные автором научные результаты работы обладают **высокой степенью значимости для науки и практики**. На примере дихлоркарбена показана возможность функционализации МЧФ карбеновыми интермедиатами. Автор разработал и продемонстрировал успешное применение методов алкилирования МЧФ и подхода к иммобилизации комплексных соединений на МЧФ. Данные подходы расширяют имеющуюся научную базу в области синтеза и модификации МЧФ, могут быть использованы в материаловедении при разработке методов получения модифицированных двумерных структур похожего строения. Наибольшую практическую значимость демонстрируют результаты по разработке катализаторов электрохимического выделения водорода.

Научная новизна работы. Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимыми из которых являются разработка оригинального подхода к проведению алкилирования МЧФ в условиях электрохимической реакции, а также разработка нового подхода к иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности МЧФ, заключающегося в ковалентной функционализации МЧФ органическими лигандами с последующей координацией к металлическим центрам. Кроме того, была показана принципиальная возможность функционализации МЧФ карбеновыми

интермедиатами при использовании дихлоркарбенов в качестве модельных субстратов, исследовано влияние МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) в растворе и установлен характер взаимодействия между МЧФ и восстановленными формами никеля. Высокой научной новизной обладают результаты по разработке катализатора процесса электрохимического выделения водорода на основе МЧФ.

Степень достоверности и обоснованности научных положений, основных выводов и результатов, сформулированных в работе. Полученные в работе результаты являются достоверными, поскольку автор диссертации использует современное научное оборудование, результаты различных физико-химических исследований согласуются между собой. Описанные автором данные обладают воспроизводимостью. Кроме того, достоверность полученных данных и их интерпретация подтверждается публикациями результатов в международных рецензируемых изданиях и представлением их на научных конференциях различного уровня. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК (соискатель является первым автором во всех статьях), и тезисы докладов 4 конференций.

Автореферат соответствует основным положениям диссертационной работы и составлен с соблюдением всех установленных требований.

В целом, диссертационное исследование логично структурировано и грамотно изложено.

Вместе с тем, по тексту диссертации следует высказать ряд **вопросов и замечаний**:

1. Термины «проведение» и «изучение» не совсем корректно использовать при формулировке положений, выносимых на защиту.

2. На стр. 59 автор диссертации указывает, что благодаря высоким значениям удельной поверхности МЧФ является перспективным материалом для создания электро- и фотокаталитических систем. Однако в работе не приводятся значения площадей удельных поверхностей каких-либо соединений. Каковы типичные значения этой величины, описываемые в литературе? Какими текстурными свойствами обладают образцы МЧФ, синтезированные автором диссертации? Также на стр. 59 указано, что модифицированные листы МЧФ проявили высокую активность в фотокаталитическом расщеплении воды. Однако в указанной ссылке [105] описан процесс фотокаталитического получения водорода из водного раствора триэаноламина. Кроме того, не ясно, что означает термин «квантовые выходы водорода» (стр. 59).

3. В литературном обзоре автор неоднократно упоминает о полупроводниковых свойствах МЧФ. Тем не менее, эти свойства, важные для практического применения в

катализе, оказались не рассмотренными в диссертации. К какому типу полупроводников относится синтезированный автором МЧФ? Какова ширина его запрещенной зоны?

4. На стр. 68 в таблице 4 автор диссертации приводит экспериментальные условия синтеза чёрного фосфора. Из таблицы осталось неясным, чем отличаются между собой условия проведения экспериментов 1 и 2, 8 и 9, 10-12. При этом на стр. 69 автор диссертации пишет о результатах исследования образцов чёрного фосфора различными физико-химическими методами. В каких условиях (из упомянутых в таблице 4) был синтезирован изучаемый образец?

5. Интерпретация спектров РФЭС вызывает некоторые вопросы. Автор использует некорректные термины при описании спектров РФЭС, например, «два пика при энергиях связи 130.8 эВ и 130.0 эВ, связанные с сигналами ядер Р ЧФ в состояниях $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ соответственно» (стр. 70). Как известно, метод РФЭС изучает энергии связи электронов, и дублетная структура спектров р-уровня обусловлена спин-орбитальным расщеплением, а не состоянием ядер. Более того, интенсивность (площадь) пиков дублета $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ соотносится как 2:1, однако при описании спектра Р2р (рис. 20 б) видно, что площадь пика, соответствующего уровню $2p_{1/2}$, превышает площадь пика, соответствующего уровню $2p_{3/2}$, что, вероятно, вызвано некорректностью используемого покомпонентного разложения спектра. Стоит отметить, что при покомпонентном разложении спектра Р2р-МЧФ (рис. 26 а), автор использовал модель дублета $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ с корректным соотношением интенсивностей пиков.

6. Авторы наблюдают уширение спектров С1s и Р2р в случае функционализированного образца (рис. 26 б и 26 в) по сравнению с МЧФ, а также появление дополнительного пика в районе 284.0 эВ на спектре С1s образца МЧФ-CCl₂. Однако при сравнении спектров С1s и Р2р образцов МЧФ и МЧФ-CCl₂ можно предположить, что наличие асимметрии в районе меньших энергий связи обусловлено дифференциальной зарядкой образца. Данный вопрос никак не обсуждается в диссертации. Более того, пик С-Р (284.0 эВ) отсутствует в спектре С1s образца МЧФ-CH₃ (рис. 32 в), хотя относительная интенсивность пика Р-С (133.7 эВ) в спектре Р2р образца МЧФ-CH₃ (рис. 32 б), выше, чем относительная интенсивность пика Р-С (133.7 эВ) в спектре Р2р образца МЧФ-CCl₂ (рис. 26 б).

7. На стр. 78 автор упоминает об «уширении дуплета». Данный факт, действительно, может быть связан с нарушением порядка, но никак не свидетельствует об «увеличении концентрации электронов» (каких?) или об окислении. Об окислении свидетельствует увеличение энергии связи пика (РO_x). Кроме того, стоит отметить, что в случае интерпретации спектров РФЭС некорректно использовать термины, относящиеся к

другим спектральным методам, например, «полоса», «линия», а также «дуплет» вместо дублета (стр. 78).

8. На стр. 101 автор диссертации утверждает, что «отношение $|Q_2/Q_1|$ уменьшается при возрастании количества МЧФ в исследуемом растворе». Полученные отношения, как показано в таблице 5, равны 0.26, 0.25 и 0.22, соответственно. В связи с этим возникает вопрос об ошибках измерения Q_1 , Q_2 и их отношения. Действительно ли различается $|Q_2/Q_1|$ с учетом погрешности в рассматриваемых случаях?

9. Как именно меняется поверхность изучаемых материалов после проведения 1000 циклов циклической вольтамперометрии? Проводились ли исследования текстурных характеристик материала до и после циклических тестов?

10. В тексте работы присутствуют опечатки: «полученную суспензию затем перенесли смеситель сдвига» (стр. 19), «Благодаря высоким удельной поверхности» (стр. 59), «были использован в качестве реагента» (стр. 92), «С точки зрения создания новых функциональных материалов на основе МЧФ» (стр. 92). На стр. 16 словосочетание «данный метод» употребляется практически в каждом предложении.

Тем не менее, высказанные замечания носят дискуссионный либо рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертации. Работа по совокупности и степени обоснованности научных положений, основных результатов и выводов представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, содержащую ценные в теоретическом и практическом плане сведения о химии малослойного черного фосфора. Диссертационная работа выполнена с применением современных физико-химических методов исследования, а сделанные выводы не противоречат результатам исследования и являются вполне обоснованными.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует пунктам 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение

Диссертационная работа Кучкаева Айдара Маратовича «Химическая и электрохимическая функционализация малослойного черного фосфора», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является законченным исследованием и по актуальности, научной новизне, значимости результатов, степени обоснованности научных положений и выводов, а также объему, уровню и количеству публикаций полностью удовлетворяет требованиям

пунктам 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Кучкаев А.М., вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Козлова Екатерина Александровна

доктор химических наук, специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (ИК СО РАН)

Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 5.

Телефон: +7(913)7266922

Электронная почта: kozlova@catalysis.ru

25.09.2023 г.