

ОТЗЫВ

На автореферат диссертации Кучкаева Айдара Маратовича

«ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МАЛОСЛОЙНОГО ЧЕРНОГО ФОСФОРА»

представленного на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Первая четверть XXI века ознаменовалась открытием нового класса неорганических материалов, обладающих двумерным строением. С момента открытия графена обнаружено множество представителей двумерных материалов, включая нитрид бора и нитрид углерода, двумерные халькогениды металлов, силицен, германен и фосфорен. Эти материалы отличаются рядом уникальных физических и химических свойств, позволяющих им занять важное место в области микроэлектроники, фото - и электрокатализа, специальных композиционных материалов. В то же время можно считать, что изучение и внедрение этих материалов по сей день находится на начальном этапе. Так, фосфорен был открыт в 2014 году, методы его получения совершенствуются по настоящее время, а способы применения изучены еще в незначительной степени. Изучение физических и химических свойств данного материала осложнено его высокой химической активностью, приводящей к быстрому окислению и разрушению двумерной структуры. В связи с этим изучение способов модификации поверхности фосфорена с целью увеличения его химической стойкости и получения иных практически полезных свойств является актуальной научной задачей.

Диссертационная работа Кучкаева А.М. посвящена разработке способов химической и электрохимической функционализации малослойного черного фосфора – материала, состоящего из одного или нескольких слоев фосфорена, с использованием высокореакционных частиц, таких как карбены, катодно-генерируемые алкильные радикалы и арильные катионы, образующиеся при разложении диазосоединений.

В ходе исследования автором уточнена лабораторная методика синтеза черного фосфора и способы его расслоения до малослойных флейков; установлено, что наиболее эффективным способом является электрохимическая эксфолиация. Показана возможность химической функционализации поверхности слоев фосфорена с помощью дихлоркарбена. На основе полученного продукта создан новый электродный материал для

процесса электрохимического выделения водорода. Разработан электрохимический подход к алкилированию малослойного черного фосфора, заключающийся в восстановлении алкилгалогенидов на его поверхности в процессе электрохимической эксфолиации. Разработан подход к иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности слоев черного фосфора, заключающийся в их ковалентной функционализации органическими лигандами на примере 1,10-фенантролина. Установлено влияние подложки из малослойного черного фосфора на окислительно-восстановительные свойства слоя электрохимически осажденных частиц никеля.

Автором работы предложены механизмы процессов, происходящих в ходе выполненных экспериментов и обосновывающих их результаты. Результаты подтверждаются использованием большого перечня инструментальных методов исследования, включающих электрохимические методы, УФ, ИК, КР – спектроскопию, ЯМР, ЭПР – спектрометрические методы, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, атомно-силовую и просвечивающую электронную микроскопию.

К работе имеются следующие замечания:

1. Таблица 1 малоинформативна. Почему в идентичных условиях (эксп. 1 и 3) выход продукта может быть и 0 и 91%? При этом эксперимент 3 никак не обсуждается, а оптимальным объявляется эксперимент 8, хотя выход продукта (84 %) в этом эксперименте ниже.
2. Для более надежной идентификации продукта реакции с дихлоркарбеном было бы желательно дополнить набор характеристик данным РФЭС на хлоре.
3. При обсуждении реакций метилирования неясно, откуда возникают связи C=O и C-O (рис. 11с).
4. Реакция фосфинов с солями диазония, использованная для закрепления фенантролина, может давать и продукты типа $(R_3P-N=N-Ar)^+$ без отщепления азота. Поэтому желательна более полная характеристика продукта, например, с помощью РФЭС на азоте.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на высокую оценку диссертационной работы.

Кучкаевым А.М. произведено продуманное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Материал диссертации последователен и обоснован, результаты получены с использованием современного оборудования и грамотно интерпретированы исследователем. Результаты исследования опубликованы в 4 научных статьях, индексируемых Scopus и Web of Science, соответствующих требованиям ВАК РФ. Работа

апробирована в ходе участия в 4 конференциях с российским и международным участием.

На основании вышеизложенного можно заключить, что работа Кучкаева Айдара Маратовича «Химическая и электрохимическая функционализация малослойного черного фосфора» по поставленным задачам, уровню их решения и новизне полученных результатов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842), а ее автор - Кучкаев Айдар Маратович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Г.н.с. лаб. синтеза комплексных соединений, д. х. н. (специальность 02.00.01 – неорганическая химия), профессор РАН

e-mail: caesar@niic.nsc.ru

Соколов Максим Наильевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН),

Проспект Академика Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск, тел. (383) 316-58-31

26.09.2023