





лабораториях мира разрабатывается широкий спектр подходов элиминирования окисления фосфорена, которые можно условно разделить на два типа: физическая защита и химическая функционализация. В последнем случае за счет синергетических эффектов допирования или функционализации фосфора может быть дополнительно усилена электрокаталитическая активность МЧФ. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы Кучкаева А. М. посвященной разработке подходов к функционализации малослойного чёрного фосфора высокореакционноспособными интермедиатами для получения наноматериалов, потенциально обладающих каталитической активностью не вызывает сомнения, а сама работа находится в мейнстриме современных исследований по этой проблематике. **Новизна** работы заключается в выборе автором наименее изученных способов модификации поверхности МЧФ в том числе карбеновыми интермедиатами при использовании дихлоркарбенов и путём иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности материала.

Диссертантом получены обширные и достоверные **новые** данные и установлены неизвестные ранее **закономерности** из которых наиболее значимыми представляются следующие:

Разработана методология создания катализатора реакции выделения водорода на основе МЧФ, функционализированного дихлоркарбенами и выявлено влияние функционализирующего агента на его электрокаталитические характеристики.

Показано, что проведение катодного расслоения ЧФ в присутствии иодметана приводит к образованию МЧФ, функционализированного метильными группами.

Установлен характер взаимодействия между МЧФ и восстановленными формами никеля.

Результаты работы вносят **существенный вклад** в развитие технологий получения и функционализации малослойных фосфореновых структур обладающих электрокаталитической активностью.

**Положения, выносимые на защиту**, полностью согласуются со сформулированными задачами, содержанием диссертации и публикаций. **Вклад диссертанта** в работу значим и не вызывает сомнений.

### **Публикации.**

Работа прошла тщательную апробацию, материалы обсуждались на всероссийских и международных конференциях в качестве устных и стендовых докладов. Результаты исследования отражены в 4х публикациях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 3х тезисах докладов на международных конференциях.

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, содержит 157 страниц, а также включает 47 рисунков, 7 таблиц и библиографический список из 214 литературных ссылок. Более 50% цитируемых публикаций появились за последние 5 лет.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.



Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия: 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.

В диссертационной работе помимо традиционных электрохимических методик использован широкий спектр информативных методов физико-химического исследования: рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая, просвечивающая электронная и атомно-силовой микроскопия, УФ, ИК, ЯМР, РФЭ спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, элементный анализ. В плане решения поставленных в диссертационной работе задач, такое сочетание абсолютно **достаточно и информативно**, что является несомненным достоинством работы, обеспечившим **новизну, достоверность и обоснованность** результатов. Полученные данные находятся в согласии с имеющейся в научной литературе информацией.

### **Анализ содержания работы.**

**В разделе ВВЕДЕНИЕ** автором поставлены цели и задачи исследования, сформулирована актуальность диссертационной работы, описывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

**Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР** (стр. 12-65) содержит практически полную информацию о современных представлениях касательно физико-химических характеристик ЧФ и МЧФ. Подробно описываются наличествующие в научной литературе различные подходы к синтезу малослойных фосфореновых структур, способы их функционализации и модификации наряду с описанием электрокаталитических параметров электродных материалов на их основе. Анализ литературы, проведенный автором подводит к выводу, что, по современным представлениям, фосфореновые структуры являются перспективным компонентом катализаторов практически значимых электродных реакций, а их электрокаталитические характеристики в значительной степени могут быть усилены при их модификации путём допирования, функционализации и гибридизации с другими материалами.

**Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ** (стр. 66-109). В главе приведено подробное описание разработанной автором методики получения ЧФ из красного фосфора при протекании высокотемпературной газотранспортной реакции в замкнутом объёме. Важно отметить, что эта методика заметно отличалась от описанной в литературе и достижение оптимальных условий синтеза ЧФ потребовало проведения многочисленных и трудоёмких экспериментов.



Далее в главе описан разработанный автором подход к функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами. В качестве модельного функционализирующего агента был выбран дихлоркарбен. Функционализация МЧФ дихлоркарбеном проводилась при *in situ* генерировании дихлоркарбена из хлороформа при его реакции с *трет*-бутоксидом калия в присутствии малослойных фосфорена. Структура полученного функционализированного материала МЧФ-CCl<sub>2</sub> была тщательно охарактеризована различными микроскопическими и спектроскопическими методами. На примере дихлоркарбена показана принципиальная возможность проведения функционализации МЧФ карбеновыми интермедиатами, что может быть использовано для создания новых функциональных материалов на основе МЧФ.

В ходе исследований было обнаружено, что процессы восстановления иодметана и солей тетрабутиламмония могут протекать одновременно в условиях электрохимического расслоения ЧФ при высоких катодных потенциалах в ДМСО, содержащем 0.01 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> с добавками CH<sub>3</sub>I. Этот результат позволил автору продемонстрировать возможность одностадийного получения малослойных фосфореновых структур, алкилированных метильными группами, в ходе электрохимического процесса путем одновременного расслоения ЧФ и использовании йодметана CH<sub>3</sub>I в качестве алкилирующего реагента. Факт алкилирования синтезированных МЧФ с образованием ковалентной связи Р-С был с 100% достоверностью установлен по результатам характеристики полученных структур всеми находящимися в распоряжении автора методами анализа.

Для иммобилизации комплекса Ni(II) на поверхности малослойного чёрного фосфора рамках данной работы было использовано *in situ* генерирование соли диазония и функционализации МЧФ при добавлении изопентилнитрита к смеси МЧФ и аминопроизводного 1,10-фенантролина. Первоначальная функционализация МЧФ проводилась при добавлении изопентилнитрита к смеси phen-NH<sub>2</sub> и электрохимически полученному МЧФ в ДМФА и перемешивании суспензии в течение 8 ч при 80 °С. Образование частиц МЧФ-phen было подтверждено совокупностью физико-химических методов. Далее при продолжительном перемешивании смеси МЧФ-phen и NiBr<sub>2</sub> в ДМФА были получены частицы МЧФ-phenNiBr<sub>2</sub>. Таким образом, в ходе работы была показана возможность иммобилизации комплекса [NiBr<sub>2</sub>phen] на поверхности МЧФ путём ковалентной функционализации МЧФ лигандом с последующей координацией последнего к соли NiBr<sub>2</sub>.

В главе также представлено тестирование каталитической активности электродного материала на основе МЧФ-CCl<sub>2</sub> в процессе электрохимического выделения водорода. Показано, что наличие на поверхности МЧФ дихлоркарбенов =CCl<sub>2</sub> с образованием ковалентной связи Р-С приводит к формированию новых активных центров адсорбции водорода, что в свою очередь существенно повышает каталитическую активность материала по сравнению с нефункционализированными МЧФ. В частности для МЧФ-CCl<sub>2</sub> значение перенапряжения в реакции выделения водорода оказалось на 150 мВ меньше, чем в случае использования МЧФ



**Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ** (стр. 110-120) представляет собой раздел, в котором детализируются характеристики использованных химикатов, методики синтеза МЧФ, их модифицирования и методы физико-химического анализа их строения и свойств.

**В разделе ЗАКЛЮЧЕНИЕ** (стр. 121) по существу представляет выводы, сформулированные исходя из результатов анализа всей совокупности полученных диссертантом данных.

Основные результаты работы, имеющие важное научное и практическое значение, **следующие:**

1. Разработаны методики - получения чёрного фосфора из красного фосфора в ходе газотранспортной реакции в присутствии солей олова; функционализации малослойного чёрного фосфора дихлоркарбенами; модификации поверхности МЧФ комплексом никеля путём иммобилизации лиганда 1,10-фенантролина на поверхности фосфорена с последующей его координацией к соли  $NiBr_2$ .
2. Доказана возможность проведения одностадийного синтеза фосфореновых структур ковалентно функционализированных метильными радикалами путем электрохимического катодного расслоения ЧФ, сопряженного с восстановлением  $CH_3I$ .
3. Показано, что функционализация МЧФ дихлоркарбенами приводит к повышению каталитической активности материала в процессе электрохимического выделения водорода.

Представленные в диссертации **основные выводы и положения** согласуются с сутью поставленных задач, результатами анализа литературных данных, емким набором экспериментальных данных и, несомненно, **являются обоснованными и взвешенными.**

Хотя диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, тем не менее, её содержание вызывает ряд **вопросов и замечаний:**

1. Неясно, по какой причине из трёх вариантов функционализации малослойных фосфореновых структур, синтез которых был осуществлён в рамках диссертационной работы, электрокаталитические характеристики были исследованы только для электродного материала на основе МЧФ- $CCl_2$  и только в щелочной среде?
2. Вызывает вопрос и объяснение, используемое автором, уменьшения перенапряжения реакции выделения водорода при переходе от МЧФ к МЧФ- $CCl_2$  увеличением числа активных центров. По определению перенапряжение является качественной, а не количественной характеристикой, т.к. определяется термодинамикой электродной реакции на данном активном центре, а не их количеством. Величина тока, отнесённая к ЭАП, действительно зависит в определённых пределах от плотности активных центров до тех пор, пока диффузионные радиусы этих центров не начнут пересекаться, но это не имеет никакого отношения к перенапряжению. Представляется,



что в данном случае естественным объяснением полученных результатов является появление на поверхности МЧФ- $\text{CCl}_2$  активных центров другой природы, по сравнению с МЧФ, на которых и происходит восстановление воды.

3. Для определения ЭАП используется произвольно выбранная, но постоянная для МЧФ к МЧФ- $\text{CCl}_2$  величина удельной ёмкости ДЭС, однако в процессе модификации МЧФ эта величина может сильно измениться. Кроме этого, для ВДЭ определение ЭАП не имеет смысла, т.к. при корректном использовании этого метода в любом случае работает только геометрическая площадь электрода.
4. Обычно при исследовании электрокаталитической активности измеряется зависимость тока от загрузки катализатора и величина последней выбирается из условия независимости тока от её дальнейшего увеличения. К сожалению, в данной работе такие измерения не были проведены.
5. Вызывает сомнение и корректность утверждения автора о значительном уширении РФЭ-спектра  $\text{C1s}$  высокого разрешения сигнала для функционализированного материала МЧФ- $\text{CCl}_2$  по сравнению с МЧФ. Из вида зашумлённых спектров приведенных на рис. 26в следует, что незначительное (на уровне шумов) вертикальное смещение любого из них по оси относительной интенсивности приведёт к практически полному совпадению.
6. Аналогичные сомнения возникают при трактовке автором УФ-спектров. Ни на рис. 26 (сравнение спектров МЧФ-phen и 1,10-фенантролина), ни на рис. 41 (сравнение спектров МЧФ-phenNiBr<sub>2</sub> и комплекса [NiBr<sub>2</sub>phen]) не наблюдается очевидного совпадения полос поглощения модифицирующего агента и продукта модификации.
7. Для ЦВА кривых рис. 45б отсутствует трактовка катодного пика  $\text{C}_2$  характерного для Au-электрода. Кроме этого, для данных, приведенных в таблице 5, не дана оценка экспериментальных ошибок, учёт которых может перекрыть незначительное (12%) уменьшение величины  $Q_1/Q_2$ .

Вместе с тем, достоинства работы существенно превышают отмеченные недостатки. Диссертационная работа Кучкаева А. М. выполнена на высоком научном и методическом уровне, является **завершённой научноквалификационной работой**, в которой содержится ясное и аргументированное решение комплексной фундаментальной задачи по **Материалам диссертации представляют несомненный научный и практический интерес** и могут быть использованы в организациях, занимающихся фундаментальными и прикладными проблемами электрокатализа: Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова и других.

Таким образом, **Кучкаев Айдар Маратович** заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Кучкаева А. М. заслушана и одобрена на заседании секции №6 Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук 22 сентября 2023 г. протокол № 17.

Отзыв подготовил доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией лазерной электрохимии ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Кривенко Александр Георгиевич (7(903)5714000, e-mail: [krivenko@icp.ac.ru](mailto:krivenko@icp.ac.ru)), специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Кривенко А.Г.

Председатель Секции №6 Ученого совета  
ФИЦ ПХФ и МХ РАН к. х. н.

Лысков Н.А.

Почтовый адрес: 142432, (Моск. область), г. Черноголовка, пр. Семёнова, д. 1, ФГБУН ИПХФ РАН, отдел «Функциональных материалов для химических источников энергии».

Телефон: 8 (496)5221614; e-mail: [office@icp.ac.ru](mailto:office@icp.ac.ru).

Подписи Кривенко А.Г. и Лыскова Н.А. «ЗАВЕРЯЮ»  
Учёный секретарь ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН, к. х. н.

Психа Б.Л.