

УТВЕРЖДАЮ  
Первый проректор - проректор  
по научной деятельности  
ФГАОУ ВО «Казанский  
(Приволжский)  
федеральный университет»,  
доктор физико-математических  
наук, профессор

Горский Д.А.  
(подпись) (ФИО)  
«13» июня 2023г.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**  
**ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»**

г. Казань

«11» мая 2023 г.

Диссертация Кучкаева Айдара Маратовича «Химическая и электрохимическая функционализация малослойного черного фосфора» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ФГАОУ ВО «КФУ»), а также в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).

Кучкаев Айдар Маратович в 2018 году окончил Казанский (Приволжский) федеральный университет по специальности/направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В 2022г. Кучкаев А.М. окончил очную аспирантуру Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «КФУ» Минобрнауки РФ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки.

Кандидатские экзамены сданы: №0.1.1.81.1.21-16/150/22 от 12 октября 2022 г.

С 2018 г. по н.в. Кучкаев А.М. работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. С 2022 г. по н.в. работает в должности младшего научного сотрудника в Секторе новых гомогенных катализаторов НИЛ «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом» Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «КФУ»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН Яхваров Дмитрий Григорьевич.

Диссертационная работа обсуждалась на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ 11 мая 2023 года (протокол № 14). На заседании присутствовали 27 чел., из них 7 докторов наук, 16 кандидатов наук.

По результатам обсуждения диссертационной работы принято следующее **Заключение:**

**Актуальность работы.** После открытия в 2004 году графена всё большее внимание ученых и исследователей уделяется получению новых двумерных (2D) материалов с уникальными физическими и химическими свойствами и созданию на их основе различных устройств микроэлектроники. Так, на настоящий момент широкое распространение получили двумерные структуры на основе гексагонального нитрида бора и дихалькогенидов переходных металлов. Кроме этого, проводятся исследования и разрабатываются новые способы синтеза других графеноподобных материалов, таких как силицен, германен и станен. Среди таких материалов наибольший интерес представляет фосфорный аналог графена – фосфорен. Фосфорен получают из чёрного фосфора (ЧФ), который по своей структуре подобен графиту: слои ЧФ удерживаются за счет ван дер Ваальсовых взаимодействий. Поэтому, используя определенные методы, можно расслоить ЧФ на отдельные двумерные листы. Однако получить монослойный фосфорен – это достаточно трудная задача, поэтому в работах зачастую используют малослойный чёрный фосфор (МЧФ) – частицы ЧФ толщиной от 1 до нескольких десятков слоёв. Фосфорен и МЧФ были впервые экспериментально получены в 2014



году, и с тех пор направление физики и химии двумерных материалов на основе ЧФ переживает своё бурное развитие. Повышенный интерес учёных и исследователей к МЧФ обусловлен уникальными физическими и физико-химическими свойствами материала. Благодаря необычной складчатой и анизотропной структуре, уникальным полупроводниковым свойствам, высокой подвижности носителей заряда и хорошей биосовместимости 2D материалы на основе ЧФ находят применение в различных отраслях, таких как электро- и фотокатализ, литий-ионные и натрий-ионные батареи, полевые транзисторы, лазеры, солнечные батареи, биомедицинские материалы и др.

Основным недостатком МЧФ является чувствительность данного материала к кислороду и влаге воздуха, что накладывает определенные ограничения к его использованию в условиях окружающей среды. В связи с этим в настоящее время разрабатываются способы защиты поверхности МЧФ от окисления, основанные на химической функционализации или модификации структуры материала. Во многих случаях подобные модификации приводят не только к увеличению стабильности к окислению, но также могут способствовать улучшению собственных свойств или даже приобретению новых свойств материала. Функционализация МЧФ органическими субстратами является наиболее удобным и простым способом конструирования материалов на основе МЧФ с заданными свойствами. Показано, что такая функционализация позволяет повысить устойчивость МЧФ к окислению, значительно улучшить его диспергируемость в различных растворителях, а также может изменять электронные, фотофизические, химические и каталитические свойства материала.

На сегодняшний день наиболее широко распространённым методом модификации поверхности МЧФ является функционализация высокореакционноспособными интермедиатами. Так, были разработаны подходы к функционализации поверхности МЧФ свободными радикалами при использовании различных диазосоединений и солей иодония, а также функционализации нитренами, образующимися при разложении органических азидов. Однако стоит заметить, что на данный момент ещё нет успешных подходов к функционализации МЧФ карбенами, которые широко используются для функционализации углеродных материалов. Также стоит отметить большой потенциал применения солей диазония в качестве функционализирующих агентов, которые могут быть легко получены из ароматических аминов и позволяют использовать ароматические фрагменты различного состава для функционализации поверхности



материала. Большой интерес представляет применение данного подхода для функционализации МЧФ различными лигандами с целью иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности материала. Данные наноконкомпозиты могут быть широко востребованы в различных отраслях науки, начиная от биомедицины, заканчивая гетерогенизацией гомогенных каталитических систем. В связи с этим использование других прекурсоров высокоактивных частиц, а также применение новых методов их генерирования для модификации МЧФ, безусловно, является актуальной фундаментальной и практической задачей.

**Новизна полученных результатов.** На примере дихлоркарбена показана принципиальная возможность функционализации МЧФ карбеновыми интермедиами. Разработана методика электрохимического метилирования МЧФ. Показано, что проведение катодного расслоения ЧФ в присутствии иодметана приводит к образованию МЧФ, функционализированного метильными группами. Предложен новый подход к иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности МЧФ, заключающийся в ковалентной функционализации МЧФ органическими лигандами и последующей его координацией к металлическим центрам. Исследовано влияние МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) в растворе и установлен характер взаимодействия между МЧФ и восстановленными формами никеля. На основе МЧФ, функционализированного дихлоркарбеном, разработан неметаллический катализатор процесса электрохимического выделения водорода. Установлено влияние функционализирующего агента на каталитические свойства МЧФ в данном процессе.

**Теоретическая и практическая значимость.** В ходе работы были разработаны новые подходы к химической и электрохимической функционализации МЧФ высокореакционноспособными интермедиами. Данные подходы могут применяться для введения органических субстратов на поверхности материала, которые могут значительно расширить области потенциального применения МЧФ в различных устройствах. Разработанный в ходе данного исследования метод функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами был использован для получения неметаллического катализатора реакции выделения водорода. Предложенная методика алкилирования МЧФ может быть использована для получения различных функциональных материалов на основе МЧФ. Варьирование функционализирующего агента позволит тонко настраивать основные электронные свойства материала. Кроме этого, разработанный



подход к иммобилизации комплексов переходных металлов может найти применение в различных устройствах микроэлектроники, биомедицины или каталитических системах. Выявленные в ходе работы закономерности влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) позволяют оценить характер взаимодействия между МЧФ и восстановленными формами никеля, в частности наноразмерными частицами металлического никеля, в нанокompозитах на их основе.

**Личный вклад автора.** Автором диссертации самостоятельно проведен анализ литературных данных, экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физико-химических методов исследования. Также соискатель принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертации.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физико-химических методов анализа.

**Основные результаты работы достаточно полно изложены в следующих публикациях:**

1. Kuchkaev, A.M. Chemical Functionalization of 2D Black Phosphorus toward Its Applications in Energy Devices and Catalysis: A Review / A.M. Kuchkaev, S. Lavate, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, R. Srivastava, D.G. Yakhvarov // *Energy Technol.* — 2021. — V. 9. — № 12. — P. 1–36.
2. Kuchkaev, A.M. Covalent Functionalization of Black Phosphorus Nanosheets with Dichlorocarbenes for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, S. V. Sapparina, O.I. Gnezdilov, A.E. Klimovitskii, S.A. Ziganshina, I.R. Nizameev, I.R. Vakhitov, A.B. Dobrynin, D.I. Stoikov, G.A. Evtugyn, O.G. Sinyashin, X. Kang, D.G. Yakhvarov // *Nanomaterials.* — 2023. — V. 13. — № 5. — P. 826–839.
3. Kuchkaev, A.M. In-Situ Electrochemical Exfoliation and Methylation of Black Phosphorus into Functionalized Phosphorene Nanosheets / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, S. V. Sapparina, O.I. Gnezdilov, A.E. Klimovitskii, S.A. Ziganshina, I.R. Nizameev, I.P. Asanov, K.A. Brylev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Int. J. Mol. Sci.* — 2023. — V. 24. — № 4. — P. 3095.

4. Кучкаев, А.М. Электрохимические свойства ионов никеля(II) в присутствии малослойного черного фосфора / А.М. Кучкаев, А.В. Сухов, А.М. Кучкаев, С.А. Зиганшина, В.М. Бабаев, А.Т. Губайдуллин, А.Б. Добрынин, И.Р. Низамеев, Р. Шривастава, С. Лавате, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // Электрохимия. — 2022. — Т. 58. — № 8. — С. 480–488.
5. Kuchkaev, A.M. Simultaneous electrochemical exfoliation and methylation of black phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, D.G. Yakhvarov // Тезисы докладов III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. Казань, 12-15 сентября 2022 г. — Казань. — 2022. — С. 50.
6. Kuchkaev, A.M. Immobilization of [NiBr<sub>2</sub>phen] complex on the surface of few-layer black phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, D.G. Yakhvarov // Тезисы докладов, III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. Казань, 12–15 сентября 2022 г. — Казань. — 2022. — С. 136.
7. Yakhvarov, D.G. From white to black: important intermediates and new materials based on element phosphorus / D.G. Yakhvarov, A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, E.V. Gorbachuk, O.G. Sinyashin // Book of abstracts, The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». Moscow, 26–30 September 2022. — Москва. — 2022. — С. 63.
8. Kuchkaev, A.M. *One-pot* electrochemical exfoliation and methylation of black phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, D.G. Yakhvarov // Книга тезисов. Book of abstracts. VI Северо-Кавказский симпозиум по органической химии. Ставрополь, 12–22 апреля 2022 г. — Ставрополь. — 2022. — С. 180.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Федерального исследовательского центра Казанского Научного Центра Российской Академии Наук (2020, 2021 и 2023, г. Казань), на VI Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (NCOCS-2022) (2022, г. Ставрополь), на



III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (2022, г. Казань) и VI Международной научной конференции «Advances in Synthesis and Complexing» (2022, г. Москва).

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

**Соответствие п. 14 «Положения о присуждении учёных степеней».** Диссертация Кучкаева А.М. удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. и может быть представлена в диссертационный совет по специальности 1.4.4. Физическая химия.

**С рецензией на работу выступил к.х.н. Хризанфоров М.Н.:**

Диссертационная работа Кучкаева Айдара Маратовича посвящена исследованию **актуальной** проблемы современной физической химии: созданию функциональных материалов на основе малослойного черного фосфора для каталитического применения. Малослойный черный фосфор (МЧФ) — это один из наиболее перспективных материалов для создания новых функциональных материалов, так как он обладает уникальными свойствами, которые позволяют использовать его в различных областях науки и техники. Однако, для того чтобы использовать его в качестве катализатора, необходимо провести функционализацию этого материала.

В данной работе автором были разработаны подходы к функционализации малослойного черного фосфора высокорекреакционноспособными интермедиатами для получения наноматериалов, обладающих каталитической активностью в различных процессах. Для достижения этой цели были решены следующие задачи, результаты которых отличаются высокой **новизной**: проведена оптимизация методики синтеза малослойного черного фосфора и охарактеризован полученный продукт физико-химическими методами анализа; проведена функционализация малослойного черного фосфора карбеновыми интермедиатами и охарактеризованы полученные структуры комплексом физико-химических методов.

Разработанный в ходе исследования метод функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами был использован для получения неметаллического катализатора реакции выделения водорода. Предложенная методика алкилирования МЧФ может быть использована для получения различных функциональных материалов на основе МЧФ. Таким образом, данная работа имеет **теоретическую и практическую значимость**.

Выводы диссертационной работы являются достоверными и обоснованными. Результаты получены с использованием современных экспериментальных методов.

По тексту диссертации имеются замечания:

1. По тексту диссертационной работы исправить мелкие ошибки. В частности, стр. 3 строка 20 («обуславливается» на «обусловлен»); стр. 7 строка 13 (диска заменить на дискового электрода); стр. 10 строка 2 («входя» заменить на «поскольку входит»); стр. 30, строка 4 (водороды должны быть курсивом); стр. 32 строка 13 (убрать лишнюю точку); стр. 43, строка 26 (гидрированные вакансии фосфора); стр. 53, строка 7 (этил с маленькой буквы); стр. 61, строка 26 (опечатка в слове функционализации); стр. 71, строка 10 и строка 17 (трет- должен быть курсивом); стр. 73 (фононной моде – возможно нужно написать фононном моде); стр. 84 (опечатка в слове «различными»); стр. 91, строка 6 (нанотрубок – опечатка);
2. Рекомендуется переформулировать цели работы. Фигурируют повторы – физико-химическими методами (возможно, следует написать общей фразой);
3. Рекомендуется переформулировать предложение на стр. 98, строка 5 («нам было интересно» не является аргументом для исследовательской цели – необходимо пояснение причины);
4. Кривые ЦВА имеют разные подписи, необходимо привести к единому виду, где фигурирует на оси Y «сила тока», где-то I;
5. На стр. 102, последняя строка – не согласен с выводом, поскольку приведённые кривые ЦВА на рисунке 46 говорят о том, что восстановленные формы никеля ведут себя одинаково в присутствии и в отсутствие МЧФ. Следует переформулировать.

В целом автором проделана большая работа, в том числе и экспериментальная.



Диссертационная работа написана на 151 странице, содержит введение, 3 главы с литературным обзором, экспериментальной частью и обсуждением результатов, заключение, список использованных сокращений, 7 таблиц, 47 рисунков, список цитируемой литературы с 214 ссылками на литературные источники и публикации автора по теме диссертации.

Кучкаевым А.М. опубликовано по теме диссертации 4 статьи в рецензируемых международных научных журналах с высоким рейтингом, индексируемых в WoS и Scopus. Работа апробирована на международных и российских научных конференциях.

Диссертационная работы Кучкаева Айдара Маратовича по своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам отвечает требованиям, установленным в пп.9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача современной физической химии, имеющая практическое и теоретическое значение: разработанный в ходе исследования метод функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами был использован для получения неметаллического катализатора реакции выделения водорода. Предложенная методика алкилирования МЧФ может быть использована для получения различных функциональных материалов на основе МЧФ. Диссертационная работа рекомендуется к представлению в диссертационный совет на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. физическая химия.

#### **Выводы:**

Диссертация «Химическая и электрохимическая функционализация малослойного черного фосфора» Кучкаева Айдара Маратовича отвечает критериям, установленным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.

Диссертация «Химическая и электрохимическая функционализация малослойного черного фосфора» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по разработке подходов к функционализации малослойного чёрного фосфора высокорекреакционноспособными интермедиатами для получения наноматериалов, обладающих каталитической активностью в различных процессах, что соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней.

Диссертация «Химическая и электрохимическая функционализация малослойного черного фосфора», представленная соискателем ученой степени кандидата химических наук Кучкаевым Айдаром Маратовичем, рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Присутствовало на заседании 27 чел., в том числе 7 докторов наук, 16 кандидатов наук.

Результаты голосования: за – 27чел., против – 0 чел., воздержались – 0 чел., протокол от «11» мая 2023 г. № 14

Председательствующий на заседании  
Директор химического института, д.х.н.,  
доцент

\_\_\_\_\_ Зиганшин М.А.

Секретарь заседания  
Инженер кафедры физической химии

\_\_\_\_\_ Хабибуллина А.Р.

Заместитель руководителя основного  
структурного подразделения, в  
полномочия которого входят вопросы по  
научной деятельности, к.х.н., доцент

\_\_\_\_\_ Челнокова И.А.