

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета **24.1.225.01**, созданного на базе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 18 октября 2023 г., протокол № 21
о присуждении Кучкаеву Айдару Маратовичу, гражданину Российской
Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Химическая и электрохимическая функционализация малослойного черного фосфора» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 16 августа 2023 года, протокол № 14, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Кучкаев Айдар Маратович**, 18.01.1995 года рождения, в 2018 г. окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации соискатель **Кучкаев Айдар Маратович** являлся аспирантом очной формы обучения кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки 02.00.04 Физическая химия, а также работал в должности младшего научного сотрудника в лаборатории металлоорганических и координационных

соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ, а также в лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

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

Официальные оппоненты:

Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва;

Козлова Екатерина Александровна, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск дали положительные отзывы на диссертацию. В отзывах имеются следующие замечания:

Вацадзе С.З.: 1) В обзоре литературы представлено недостаточное количество демонстрационного материала; 2) Имеются замечания по оформлению текста диссертации.

Козлова Е.А.: 1) Термины «проведение» и «изучение» не совсем корректно использовать при формулировке положений, выносимых на защиту; 2) В работе не приведены значения удельных площадей для исследуемых материалов, хотя отмечается перспективность их использования для создания электро- и фотокаталитических систем; 3) В диссертации не рассмотрены полупроводниковые свойства малослойного черного фосфора

(МЧФ), важность которых отмечена в литературном обзоре; 4) Имеются замечания по интерпретации спектров РФЭС.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «**Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук**», г. Черноголовка, в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором физико-математических наук, заведующим лабораторией лазерной электрохимии Кривенко Александром Георгиевичем, отметила следующие замечания: 1) *электрокаталитические характеристики были исследованы не для всех электродных материалов на основе МЧФ*; 2) *В работе не приведено исследование зависимости тока от загрузки катализатора*; 3) *в ряде случаев отсутствует оценка экспериментальных ошибок*. В отзыве также указано, что «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. Диссертационная работа Кучкаева А.М. выполнена на высоком научном и методическом уровне, является завершенной научноквалификационной работой. Таким образом, Кучкаев Айдар Маратович заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в областях физической химии, электрохимии, материаловедения, в особенности в области исследования физико-химических свойств наноразмерных структур и создания каталитических систем на их основе, обосновывался их публикационной активностью в соответствующей области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

На автореферат диссертации поступило 8 отзывов, все положительные. Отзывы получены от:

- 1) д.х.н. Корниенко В.Л. (Институт химии и химической технологии СО РАН), *без замечаний*;
- 2) д.х.н. Соколова М.Н. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН), *отзыв содержит замечания по оформлению таблицы 1, а также вопросы, касающиеся интерпретации спектров РФЭС исследуемых материалов*;
- 3) к.х.н. Еняшина А.Н. (Институт химии твердого тела УрО РАН), *отзыв содержит вопросы относительно стабильности полученных соединений к окислению, а также возможности образования фосфидов никеля при взаимодействии малослойного черного фосфора и электрохимически генерируемых восстановленных форм никеля*;
- 4) д.х.н. Артемьева А.В. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН), *отзыв содержит вопрос по интерпретации РФЭС спектров функционализированных материалов на основе малослойного черного фосфора*;
- 5) д.х.н. Волкова П.А. (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН), *без замечаний*;
- 6) д.х.н. Постникова П.С. (Национальный исследовательский Томский политехнический университет), *без замечаний*;
- 7) д.т.н. Куригановой А.Б. (Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова), *отзыв содержит замечания по оформлению таблицы 1, а также по оформлению выводов диссертационной работы*;
- 8) к.х.н. Ларионова В.А. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), *отзыв содержит вопрос о низкой функционализации МЧФ диклокарбеном*.

Соискатель является соавтором 13 статей, из них 4 статьи по теме диссертации, которые опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, анализе литературных данных, обобщении полученных результатов и

подготовке текста публикаций. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Основные результаты диссертации 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. Saparina, 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. Saparina, 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.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Подобраны оптимальные условия получения чёрного фосфора (ЧФ) в ходе газотранспортной реакции из красного фосфора и кристаллизующих

агентов олова и иодида олова(IV): температура синтеза 650 °С, массовое соотношение реагентов $P_{кр}:Sn:SnI_4$ равное 250:12:6.

2. Впервые продемонстрирована возможность функционализации малослойного черного фосфора (МЧФ) карбеновыми интермедиатами при использовании дихлоркарбенов в качестве модельных субстратов.
3. Разработан новый подход метилирования МЧФ при одновременном катодном расслоении ЧФ и восстановлении CH_3I .
4. Показана возможность применения химии диазония для функционализации МЧФ органическими лигандами. Впервые проведена модификация поверхности МЧФ комплексом никеля путём иммобилизации лиганда 1,10-фенантролина на поверхности материала с последующей его координацией к соли $NiBr_2$.
5. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что взаимодействие электрохимически генерируемых восстановленных форм никеля с МЧФ приводит к увеличению электронной плотности на атомах никеля, а также показано, что присутствие МЧФ в растворе приводит к стабилизации восстановленных форм никеля в гомогенном состоянии.
6. Установлено, что функционализация МЧФ дихлоркарбенами приводит к повышению каталитической активности материала в процессе электрохимического выделения водорода.

Теоретическая значимость работы заключается в фундаментальных исследованиях реакционной способности МЧФ по отношению к различным высокоактивным органическим интермедиатам. В работе предложены новые подходы к функционализации МЧФ органическими субстратами с образованием ковалентной связи P–C. В частности, на примере дихлоркарбена показана возможность функционализации МЧФ карбеновыми интермедиатами, что открывает новые пути к функционализации материала органическими фрагментами. Кроме этого, предложенная методика электрохимического алкилирования и расслоения ЧФ является не только более простой и безопасной альтернативой существующему методу алкилирования МЧФ, но также может стать универсальным подходом к

проведению функционализации материала различными высокореакционноспособными интермедиатами, образующимися в ходе электрохимического восстановления органических субстратов. 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.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработанные методики функционализации МЧФ органическими субстратами открывают новые возможности для создания функциональных материалов на основе МЧФ. Варьирование функционализирующего агента позволит тонко настраивать основные физические и химические свойства материала. В частности, в работе установлено, что модификация структуры МЧФ дихлоркарбенами приводит к изменению каталитических свойств материала в процессе электрохимического выделения водорода, что может быть использовано для создания новых каталитических систем на основе МЧФ. Кроме этого, разработанный подход к иммобилизации комплексов переходных металлов может найти применение в различных устройствах микроэлектроники, биомедицины или каталитических системах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

достоверность результатов подтверждается обоснованным использованием экспериментальных данных, полученных с применением комплекса физико-химических и физических методов исследования. Данные, полученные разными методами, не противоречат друг другу, взаимно согласованы и соответствуют литературным данным.

Личный вклад соискателя заключается в сборе, анализе и обработке литературных данных; проведении экспериментов; обработке экспериментальных результатов; подготовке публикаций по теме диссертационного исследования и апробации работы.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответил на все заданные вопросы.

На заседании 18 октября 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Кучкаеву Айдару Маратовичу ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, заключающейся в разработке новых подходов к ковалентной функционализации малослойного черного фосфора высокореакционноспособными органическими интермедиатами.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель совета
академик РАН

Олег Герольдович Синяшин

Ученый секретарь совета
к.х.н.

Асия Васильевна Торопчина

18.10.2023