

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертационную работу
Головешкина Александра Сергеевича
«Слоистые соединения дисульфида молибдена
с азотсодержащими органическими молекулами:
строение и электрокаталитические свойства», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Диссертация А.С. Головешкина посвящена исследованию органо-неорганических соединений дисульфида молибдена. В данных системах слои MoS_2 , пожалуй, самого известного из неуглеродных 2D материалов, обладают проводящими свойствами, что не является типичным для этого вещества. За последнее десятилетие перспективность применения проводящей модификации дисульфида молибдена (1T-MoS_2) в различных областях (катализе, наноэлектронике и др.) стала очевидной, благодаря многочисленным исследованиям. Из них, в частности, известно, что среди катализаторов электрохимического разложения воды, не содержащих благородные металлы, 1T-MoS_2 имеет один из лучших показателей активности. Эта модификация, однако, нестабильна, при нагревании она переходит в более стабильную, 2H-MoS_2 , с полупроводящими свойствами, чья активность в упомянутом выше процессе гораздо ниже. Несмотря на множество работ, посвященных способам получения и использованию 1T-MoS_2 , проблема его стабилизации изучена слабо. Диссертация А.С. Головешкина направлена на решение этой проблемы, и в качестве способа стабилизации 1T -структуры в ней предложено встраивание анионных слоев дисульфида молибдена в гетерослоистые соединения, в которых они чередуются с «прослойками» из органических катионных гостей. Данный класс соединений известен достаточно давно, однако данные об их структуре были недостаточно глубокими. Это обусловлено разупорядоченностью их структуры и, соответственно, невозможностью вырастить их монокристаллы и провести классическое структурное исследование методом РСА. Эта разупорядоченность также является причиной сложного вида порошковых

дифрактограмм, из-за чего метод порошковой дифракции применялся в основном только для оценки их межслоевых расстояний. Таким образом, для того, чтобы установить структуру органо-неорганических систем на основе дисульфида молибдена и в итоге выявить, за счет чего в таких системах может стабилизироваться 1Т-форма MoS_2 , требовалось разработать новый подход к интерпретации порошковых дифракционных данных для таких систем.

С учётом всего выше указанного тему диссертации, представленную к защите Головешкиным А.С., следует признать **актуальной**.

В работе получено 6 новых соединений дисульфида молибдена с органическими катионами, а также изучено строение некоторых известных ранее соединений этого типа.

Разработанный диссертантом новый подход к моделированию дифрактограмм слоистых систем основан на методологии Уфера, ранее использованной им для описания порошковых турбостратно-разупорядоченных глин. Если в случае глин структура слоев была известна и не уточнялась, то в диссертационной работе метод был модифицирован для уточнения атомной структуры органо-неорганических слоев. Полученные в результате модели структур позволили автору провести квантовохимические расчеты и охарактеризовать связывающие взаимодействия в изученных соединениях. Можно отметить, что топологический анализ электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах», использованный в диссертации для изучения связывающих взаимодействий, ранее не применялся для слоистых соединений дисульфида молибдена. В работе также предложен новый подход к оценке энергии когезии слоистой системы расчетными методами. Впервые изучены электрокаталитические свойства полученных соединений. Таким образом, **научная новизна** диссертационной работы А.С. Головешкина заключается в получении новых слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими молекулами, разработке нового подхода, открывающего возможность определить их структуру по данным порошковой рентгеновской дифракции, выявлении структурообразующих факторов, проведении комплексной оценки эффективности стабилизации 1Т-

модификации MoS_2 , включая ее влияние на электрокаталитические свойства материалов.

С **практической точки зрения** данная диссертационная работа имеет большое значение как образец систематического исследования состава и структуры слоистых гетеросоединений. Полученные результаты могут быть значимы для разработки на основе слоистых соединений дисульфида молибдена новых катализаторов реакции электрохимического выделения водорода из воды. Также необходимо отметить, что в ходе работы был разработан новый подход к моделированию рентгеновских порошковых дифрактограмм слоистых соединений на основе MoS_2 , который может быть использован для исследования кристаллических структур других слоистых соединений.

Диссертационная работа Головешкина А.С. написана по традиционному плану, она изложена на 173 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (192 наименования) и приложения. Диссертация включает 24 таблиц и 90 рисунков.

Во *введении* кратко, но ёмко, сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В *литературном обзоре* изложены опубликованные данные о синтезе наночастиц дисульфида молибдена, а также описаны известные методы получения слоистых соединений на его основе. Кроме того, литературный обзор содержит достаточно подробные сведения о свойствах и применении дисульфида молибдена и слоистых соединений на его основе, в частности, отдельный раздел посвящен использованию данных соединений в качестве катализаторов реакции выделения водорода из воды под действием электрического тока. Завершает литературный обзор описание методов характеристики структуры соединений на основе дисульфида молибдена, в том числе, дифракционных методов.

В третьей главе, которая состоит из пяти разделов, представлены основные результаты диссертационной работы и их обсуждение. В ней последовательно и детально описаны методы синтеза гетерослоистых соединений MoS_2 с органическими молекулами результаты их характеристики методами

элементного анализа, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей электронной микроскопии, оптической (в тексте диссертационной работы названа «спектроскопией поглощения»), ИК- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Подробно обсуждаются результаты исследования структуры полученных соединений методом рентгеновской дифракции порошка. Также в третьей главе представлены данные, полученные с помощью квантовохимических расчетов с использованием моделей упорядоченных кристаллов, охарактеризованы невалентные взаимодействия органических молекул со слоями дисульфида молибдена и подробно обсуждаются полученные в работе результаты моделирования структуры. Заключительный пятый раздел третьей главы посвящен изложению и обсуждению результатов исследования электрокаталитической активности полученных в диссертационной работе соединений в реакции выделения водорода из воды.

В *четвертой главе* приведен список использованных реагентов и растворителей, достаточно подробно описаны методики синтеза и экспериментальные методы и подходы, использованные в работе, приведена информация об использованных методах исследования структуры и состава соединений.

В *выводах* сформулированы основные итоги проделанной работы, которые сводятся к следующему:

Получен ряд слоистых соединений на основе дисульфида молибдена с органическими катионами, из которых 6 соединений синтезированы впервые.

Впервые установлена атомная структура 10 гетерослоистых соединений на основе дисульфида молибдена. Для этого в диссертационной работе разработан оригинальный подход для установления структуры турбостратно-разупорядоченных систем с использованием данных рентгенографии порошка и квантовохимической оптимизации структурных моделей.

Установлено, что в полученных слоистых соединениях с органическими катионами стабилизируется проводящая 1Т-модификация дисульфида молибдена, которая в обычных условиях нестабильна.

Полученные в диссертационной работе соединения продемонстрировали высокую каталитическую активность в электрохимической реакции выделения водорода из воды, которая оказалась сопоставима с каталитической активностью чистого 1Т дисульфида молибдена. При этом полученные слоистые соединения на основе дисульфида молибдена сохраняют каталитическую активность после термического воздействия.

В целом, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна существенных замечаний у оппонента не вызывают. Выводы основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющих в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 8 статьях в зарубежных изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК и 10 тезисах докладов.

К диссертационной работе Головешкина Александра Сергеевича имеется несколько замечаний и вопросов.

1. В таблице 1 приведены составы полученных соединений, однако содержание элементов, полученное по результатам рентгенофлуоресцентного и С,Н,N анализов в тексте диссертационной работы не приводятся, за исключением соединения с катионом триметилфениламмония (с.136).
2. При анализе данных ТГА и ДСК сделан вывод о выходе органических молекул из межслоевого пространства при температурах выше 150-200°C и высказано предположение о протекании при нагревании слоистых соединений необратимого фазового перехода 1Т-2Н в слоях MoS₂. Вместе с тем, в работе не приведены данные об анализе элементного и фазового составов продуктов разложения.
3. При обсуждении данных просвечивающей электронной микроскопии в диссертационной работе указано, что определенное по микрофотографиям межслоевое расстояние в полученных соединениях согласуется с расстоянием, полученным по рентгенодифракционным данным, однако не

приведены полученные указанными методами значения межплоскостных расстояний и ошибки их определения.

4. Каким образом при использовании программы VASP были получены данные о распределении электронной плотности? Насколько мне известно, полноэлектронное приближение не используется в данной программе, а учитываются только валентные электроны.
5. Какова реальная точность приведенных в таблице 4 рассчитанных значений средней энергии взаимодействия?

Указанные вопросы и замечания нисколько не умаляют значимости диссертационного исследования Головешкина Александра Сергеевича. По своей актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости полученных результатов, представленная работа соответствует требованиям п.п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Головешкин Александр Сергеевич, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук,
заведующий лабораторией пероксидных
соединений и материалов на их основе,
ФГБУН Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова, Российская
академия наук

18 мая 2021 г.

Приходченко П.В.

Почтовый адрес: 119991, Москва,
Ленинский проспект, 31
Тел.: +7 (495) 955-48-50
e-mail: prikhman@gmail.com

