

## 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

Функциональные материалы, построенные на основе халькогенидов металлов переходных групп и, в частности, дисульфида молибдена,  $\text{MoS}_2$ , активно исследуются на протяжении десятилетия. Еще более расширило потенциал этих слоистых соединений комбинирование в них свойств органических и неорганических компонент. С этого момента исследование их строения и свойств получило новый скачок - согласно данным Scopus только в нынешнем году уже опубликовано более 1700 статей, посвященных этой тематике. В попытке установления корреляций структура – свойство в семействе подобных материалов (в большинстве своем представляющих собой поликристаллические или аморфно-кристаллические системы) используются различные физико-химические методы анализа, среди которых несомненно высокой потенциальной информативностью обладает метод порошковой рентгеновской дифракции, позволяющий, в принципе, оценить объемные характеристики веществ на уровне точности, близкой к методу монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Однако, применительно к изучению слоистых систем (к которым можно также отнести некоторые типы жидкокристаллических систем, глин, слюд, комплексные соединения на основе сульфидов и гидридов металлов) исторически сложилась оценка их структуры практически только по двум параметрам – межслоевому расстоянию и размерам кристаллитов. Такое занижение возможностей метода явно несправедливо и попытки установления тонких деталей структуры на основе рентгенодифракционных данных предпринимались неоднократно, однако взаимная разупорядоченность слоев, как правило присутствующая в таких системах, сводила на минимум подобные усилия. В связи с этим разработка новых методических приемов установления молекулярной структуры и тонких деталей кристаллической структуры слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими молекулярными гетерокомпонентами, выявление структурообразующих факторов и изучение возможности и эффективности стабилизации в данных соединениях каталитически активной модификации  $\text{MoS}_2$ , безусловно, **являются актуальными** задачами физикохимии и кристаллохимии подобных систем.

Эффективные методические приемы, полученные в результате развития подходов, предложенных группой К. Уфера, внесли заметную **научную новизну** и **значимость** в данные исследования. **Научная новизна** заключается в получении новых ранее неизвестных представителей данного класса мультикомпонентных систем - слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими катионами, их тщательной характеристике комплексом физико-химических методов, а также в разработке теоретических основ методологии установления

молекулярной и кристаллической структуры по данным порошковой дифракции с привлечением квантово-химических расчетов. Применение данного подхода позволило впервые установить атомную структуру 10 гетерослоистых соединений  $\text{MoS}_2$  и впервые изучить структурообразующую роль различных невалентных взаимодействий  $\text{MoS}_2$  с органическими молекулами и оценить энергии этих взаимодействий.

**Практическая значимость** диссертации заключается в разработанном и апробированном автором способе расчета и оценки энергии когезии слоев гетерослоистых соединений  $\text{MoS}_2$ . Не менее важным с этой точки зрения является оценка каталитических свойств и термостабильности полученных систем для целей получения водорода из воды. Установлено, что ряд катализаторов на основе гетерослоистых соединений  $\text{MoS}_2$  обладают повышенной устойчивостью к температурному воздействию, значительно превосходя в этом чистый 1T- $\text{MoS}_2$ . Эти данные представляют интерес для разработки на основе таких соединений новых катализаторов с улучшенными характеристиками.

Диссертация изложена на 173 страницах, содержит 89 рисунков, 24 таблицы, (включая 9 таблиц и 17 рисунков приложений), и состоит из Введения, Литературного обзора – гл. 2, Обсуждения результатов – гл.3, Экспериментальной части – гл.4, перечня основных результатов и выводов, а также списка литературы, включающего 192 наименования ссылок на оригинальные статьи, обзоры и монографии.

Во введении автор обосновывает актуальность тематики диссертационной работы, кратко описывает объекты исследования, области применения и возникающие проблемы при их изучении, таким образом формулируя цель данного исследования и комплекс задач, требующих решения.

Литературный обзор состоит из трех частей и посвящен обзору сведений о структурных формах дисульфида молибдена, особенностях их строения, способах синтеза, наиболее важных их характеристиках и областях применения. Автор достаточно четко позиционирует собственную работу и ее цели во всем обилии информации и исследований, выполненных в данной области. Во второй части обзора автором подробно анализируются физико-химические методы, используемые для анализа строения и свойств наночастиц  $\text{MoS}_2$  и гетерослоистых соединений на его основе, обсуждаются полученные результаты для ряда исследованных слоистых систем. Наибольший акцент при этом сделан на обзор применения и применимости рентгенодифракционных методов к изучению кристаллического строения подобных слоистых систем, проведен анализ методов моделирования порошковых дифрактограмм разупорядоченных слоистых систем. Приведенные данные, в совокупности, вполне убедительно показывают существующие пробелы и проблемы, касающиеся интерпретации данных порошковой рентгеновской дифракции слоистых систем дисульфида молибдена и многокомпонентных структур на его основе. Становится понятно, что наличие разупорядоченности как положения гостевых молекул в межслоевом пространстве, так и соседних слоев  $\text{MoS}_2$  оказываются серьезным препятствием, ограничивающим применимость данного метода. Как альтернативный путь анализа автор предлагает адаптировать подходы, использованные группой исследователей

во главе с Уфером для изучения строения глин рентгеновскими методами. Автор кратко оценивает методологические приемы, дает анонс развиваемого им подхода к изучению тонкой структуры соединений данного класса. В заключительной части обзора приведены области применения наносистем на основе  $\text{MoS}_2$ , особое внимание уделено использованию дисульфида молибдена в качестве катализатора электрохимического получения водорода из воды.

Третья глава, посвященная обсуждению результатов, состоит из пяти разделов. **В первом** описаны условия синтеза слоевых структур на основе дисульфида молибдена и ряда органических азотсодержащих соединений. Описаны основные характеристики и структурные формулы соединений, стехиометрия составов, приведены и обсуждаются результаты анализа их строения, в частности межслоевые расстояния. Интересно отметить, что автору удалось получить для интеркалированной системы на основе 1-аминонафталина три полиморфные модификации с различным содержанием гостевых молекул и заметно отличающимися межслоевыми расстояниями. В результате анализа совокупности данных автор приходит к заключению, что при получении слоистых соединений структура слоев исходного 2H-  $\text{MoS}_2$  перестраивается в проводящую метастабильную форму 1T-  $\text{MoS}_2$ , причем встроенные органические молекулы находятся в протонированном состоянии. **Во втором разделе** предложенная методика определения атомной структуры слоистых соединений по данным порошковой дифракции была **апробирована** на серии с тетра-алкиламмонийными катионами с небольшими заместителями (Me, Et), сведения о которых есть в литературе, но атомная структура которых оставалась до данных работ неизвестной. Для уточнения методом Ритвельда положения атомов в изучаемой структуре использовали модифицированный вариант сверхячейки Уфера. Результаты апробации и разработанная методология были применены к изучению серии гетерослоистых соединений с различными органическими катионами. Предложенный подход позволил установить атомную структуру органических катионов, что далее позволило путем оптимизации их структуры и квантово-химических расчетов определить структурообразующие взаимодействия между дисульфидными слоями и органическими молекулами, оценить и ранжировать их в иерархии взаимодействий различного типа. При этом оптимизация структур потребовала перехода к упорядоченной кристаллической структуре с единичной, а не дробной заселенностью органических катионов.

Предложенный автором в предыдущем разделе подход использован для определения атомной структуры всех синтезированных в работе новых гетерослоистых соединений  $\text{MoS}_2$ , данные результаты представлены в **третьем разделе** главы. При этом особое внимание уделено установлению положения органических фрагментов различной природы, способных взаимодействовать с сульфидными слоями, образуя короткие контакты с атомами серы. Для большей части соединений проведен топологический анализ распределения электронной плотности в моделях упорядоченных кристаллов, что позволило выявить связывающие взаимодействия гость- $\text{MoS}_2$  и оценить энергии этих взаимодействий.

**Четвертая часть** главы посвящена моделированию структурных трансформаций полученных моделей атомного строения с целью расчета и оценки

энергии когезии слоев. В частности, сопоставление энергий когезии для исходных структур и гипотетических моделей позволило объяснить закономерности образования нескольких фаз в слоистых соединениях на основе ароматических протонированных аминов. Особое место в работе занимает изучение электрокаталитических свойств полученных слоистых соединений  $\text{MoS}_2$  с органическими катионами в реакции выделения водорода из воды и сопоставление с активностью нанодисперсных частиц  $\text{MoS}_2$  различных структурных модификаций, которому посвящен **пятый раздел** главы 3. Главным итогом здесь является впервые установленный факт, что ряд из исследованных гетерослоистых систем обладают повышенной устойчивостью к термовоздействию, значительно превосходя в этом чистый 1Т- $\text{MoS}_2$ . Эти данные представляют интерес для разработки на основе таких соединений новых катализаторов с улучшенными характеристиками.

В экспериментальной части приведены условия синтеза исследуемых слоевых структур, методики получения монослоевых дисперсий, перечислены методы анализа соединений, описаны детали спектральных, рентгенодифракционных измерений, квантово-химических расчетов и электрохимических исследований. В заключение приведены выводы, которые сформулированы достаточно четко и целиком базируются на содержании работы. Диссертация грамотно написана и качественно оформлена.

По представленной работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1. К сожалению, в диссертации не приводится какой-либо аргументации, объясняющей выбор данных органических соединений при получении гетерослоевых структур, что приводит к определенной их бессистемности.
2. Многие рисунки (П1-П10) вынесены в Приложение, что затрудняет восприятие материала, тогда как не столь существенные примеры в литературном обзоре внесены в основной текст.
3. В ряде случаев говорится о дополнительно проведенных исследованиях (стр.85-89, 92-98), но их документального оформления в тексте диссертации нет. Несколько сумбурно использовался комплекс физико-химических методов, в частности ДСК, ТГА, УФ и ИК-спектроскопии. Какие-то из образцов изучались всем комплексом методов, о каких-то практически не упоминается.
4. В тексте диссертации отсутствуют ссылки на опубликованные автором собственные работы, хотя согласно требований «Положения о присуждении ученых степеней», соискатель ученой степени обязан отметить в диссертации собственные публикации. В автореферате список опубликованных соискателем работ имеется. Для ссылок 54 и 172 в списке литературы приведены неполные выходные данные статей.
5. В тексте имеется небольшое количество опечаток: (стр. 19, 25, 28, 29, 50, 60, 85, 118 ); В тексте можно увидеть некорректные обозначения (например, «металлы IVB-VIB группы» на с. 10 диссертации, и обозначения, приведенные без объяснений: («AbABaB» на стр.10, «AbC» на стр.11; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> стр.29, ITO стр.31, M-MoS<sub>2</sub> и S-MoS<sub>2</sub> на рис.16) , ошибочная ссылка на рис.26 на стр.50, размеры слоя на стр. 74 3.6А и здесь же 3.6 нм.

6. Автор подчеркивает, что рассматриваемые слоистые системы – турбостратные, однако моделирование разупорядоченности слоев берется только для сдвигов в двух направлениях двух соседних слоев, без учета возможного их разворота в плоскости, т.е. заметно упрощается.
7. В диссертации отмечается, что наличие гофрированной поверхности оказывает определяющее влияние на ориентацию катионов на их поверхности. В чем же причина возникновения турбостратности в данных слоевых структурах?
8. В работе показано, что практически для всех исследуемых соединений характерно присутствие на дифрактограммах двух симметричных пиков, не относящихся к  $hk0$  или  $00l$  линиям. Их присутствие соотносится с  $hkl$  рефлексами, но не указывается, с какими именно. Означает ли это, что для всех исследованных соединений характер и степень разупорядоченности слоев одинаковы и не зависят от природы органических катионов?

Указанные замечания не носят принципиальный характер и не затрагивают сути диссертационной работы и положений, выносимых на защиту. Диссертация в целом производит очень хорошее впечатление, выполнено большое и нужное исследование с большим теоретическим и практическим потенциалом. Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов обеспечиваются использованием в работе современных экспериментальных и теоретических методов исследования и не вызывают сомнений.

Прогностический потенциал диссертации А.С. Головешкина весьма велик. Например, можно рассуждать о возможности создания программного комплекса для оценки способности к образованию интеркаляционных соединений, их стабильности, некоторых свойств и основных структурных параметров. Учитывая, что один из компонентов – диоксид молибдена – постоянно присутствующий компонент в данных системах, это делает весьма вероятной подобную программную интерпретацию. По всей видимости, данная программа вполне может быть дополнена алгоритмом расчета электрокаталитической активности предполагаемых гетерослоевых структур, что позволило бы провести модельный скрининг структур.

По материалам диссертации опубликовано 8 статей в высокорейтинговых международных рецензируемых журналах, большинство из которых с импакт-фактором выше 2-х, что безусловно удовлетворяет требованиям ВАК о квалифицированной экспертизе результатов диссертационных работ. Результаты работы диссертанта неоднократно докладывались на конференциях различного уровня, включая международные. Автореферат по содержанию соответствует диссертации и дает полное представление о новизне и значимости основных результатов. Фактически полученные автором результаты обеспечивают качественный скачок в структурном анализе строения и межмолекулярных взаимодействий гетерослоевых систем на основе дисульфида молибдена и родственных слоистых материалов.

Разработанные методы и подходы могут найти применение в исследованиях, проводимых научными коллективами МГУ им М.В. Ломоносова, ИОХ им. Н.Д.

Зелинского РАН, ИНЭОС им А.Н. Несмеянова РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова Казанского ИЦ РАН и Химического института им А.М. Бутлерова («Казанский (Приволжский) Федеральный университет»).

Таким образом, на основании вышеизложенного можно считать, что диссертация А.С. Головешкина является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача выявления закономерностей образования активных в электрокатализе интеркалированных систем на основе диосульфида молибдена и азотсодержащих органических катионов, а также установления их атомной структуры методами порошковой рентгеновской дифракции, имеющая существенное значение для создания физико-химических основ применения новых наноматериалов, что соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Головешкин Александр Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук



Губайдуллин Айдар Тимергалиевич

« 12 » мая 2021 г.

Ведущий научный сотрудник лаборатории Дифракционных методов исследований 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», доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия),

420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8

Тел 8(843)2727394, электронная почта: [aidar@iopc.ru](mailto:aidar@iopc.ru)

