

Утверждаю

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук



д.х.н.

К.А. Брылев

«14» мая 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Диссертационная работа А.С. Головешкина посвящена высокоактуальной проблеме материаловедения, связанной со стабилизацией метастабильной фазы дисульфида молибдена 1T-MoS₂, которая является активной в заряд-транспортных и электрокаталитических процессах.

Известно, что 1T-модификация образуется при переносе заряда от интеркалированных в межслоевое пространство атомов или молекул на слои MoS₂. При этом переход от тригонально-призматической координации атомов молибдена (2H-MoS₂) к октаэдрической (1T-MoS₂) сопровождается изменением типа проводимости с полупроводникового на металлический и появлением ряда многообещающих свойств, в том числе активности в электрокатализе реакции образования водорода в водном растворе. Поэтому **актуальность** данной работы не вызывает сомнений.

В диссертационной работе синтезированы интеркаляты MoS₂ при самосборке монослоёв MoS₂ в присутствии органических азотсодержащих катионов. На состав этих соединений (отношение катиона к числу формульных единиц MoS₂) автор ориентировался при моделировании порошковых дифрактограмм и квантовых расчетов слоистых структур. Полученные соединения оказались турбостратно-разупорядоченными, что определило выбор методов моделирования порошковых дифрактограмм. Методом

рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что хотя бы часть дисульфида молибдена в этих соединениях относится к модификации 1T-MoS₂. Используя существующее программное обеспечение, автор разработал методику установления атомных структур интеркалятов на основе порошковых дифрактограмм интеркалятов. Полученные результаты были поддержаны квантовыми расчетами методом топологического анализа функции распределения электронной плотности $\rho(r)$ в рамках квантовой теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах», который позволил выявить связывающие взаимодействия в структурах интеркалятов “(Катион)_xMoS₂”. Моделирование порошковых дифрактограмм и теоретические расчеты явились центральным сюжетом этой работы, т.к. они впервые дали информацию по атомным структурам обсуждаемых интеркалятов. Но эти результаты моделирования и расчетов также были гармонично дополнены экспериментальной работой по изучению устойчивости полученных интеркалятов и их электрокаталитических свойств. Конкретно, обсуждение этих экспериментов содержит явную связку «наличие активных центров фазы 1T-MoS₂ / её влияние на электрокаталитический процесс выделения водорода». Это обстоятельство придаёт диссертационной работе характер междисциплинарного исследования.

Выбор широкого ряда интеркалантов – органических катионов – позволил провести систематическое исследование, отвечающее общему направлению поиска наиболее стабильных соединений, проявляющих наилучшие электрокаталитические свойства. Всесторонняя характеристика серии объектов, детальное исследование их свойств и разработка подхода к определению атомной структуры соединений такого рода позволяет рассматривать работу как комплексное исследование, содержащее элементы **новизны**.

Диссертационная работа А.С. Головешкина изложена на 173 страницах, содержит 89 рисунков и 24 таблицы (часть рисунков и таблиц вынесены в приложение). Список цитируемой литературы включает 192 наименования и достаточно полно отражает успехи, достигнутые в данной области другими исследователями.

Диссертационная работа Александра Сергеевича Головешкина написана в традиционном стиле и состоит из следующих глав: *введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть*, необычно вынесенная после обсуждения результатов, *выводы, список использованной литературы и приложение*. Во *введении* автор обосновывает актуальность научного исследования и определяет цели и задачи работы. В *литературном обзоре* приведен подробный анализ основных публикаций, относящихся к теме работы. Отдельного внимания заслуживает часть

литературного обзора, посвященная методам характеристики структуры интеркалированных соединений на основе MoS_2 , после знакомства с которой читателю становится очевидным, что задача разработки нового подхода для установления атомной структуры таких объектов крайне важна и ее достижение необходимо для установления контроля над свойствами материалов. *Обсуждение результатов* разделено на следующие части: (1) получение и первичная характеристика образцов, (2) разработка метода определения атомной структуры соединений исследуемого типа, (3) обсуждение структуры полученных соединений на основе данных различных методов, (4) моделирование структурных трансформаций и (5) изучение электрокаталитических свойств. Последняя часть, безусловно, представляет собой «венец» работы и демонстрирует ее несомненную практическую значимость.

Полученные результаты изложены логично и последовательно, научные выводы сделаны на основе тщательного анализа данных различных методов и представляются **достоверными**.

Практическую значимость работы составляет новый подход к моделированию порошковых дифрактограмм интеркалятов MoS_2 с турбостратным строением, в результате чего получены атомные структуры этих соединений; результаты подробно описаны в диссертационной работе и соответствующих публикациях; разработанный подход может быть использован при изучении других слоистых соединений. Используя квантовохимические расчеты, автор обобщил структурообразующую роль невалентных взаимодействий слоёв MoS_2 с органическими молекулами. Изученная электрокаталитическая активность соединений “(Катион) $_x\text{MoS}_2$ ” также подтвердила стабилизацию 1T- MoS_2 при интеркаляции и также, несомненно, составляет практическую значимость работы.

В диссертационной работе А.С. Головешкина решен ряд важных **научных задач**, имеющих существенное значение для развития *физической* химии и материаловедения: стабилизация модификации 1T- MoS_2 в интеркалятах с органическими катионами; изучение электрокаталитической активности полученных соединений; разработка метода исследования структуры интеркалированных соединений с турбостратным строением, для которых получение монокристаллов и установление структуры методом рентгеноструктурного анализа оказывается невозможным. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием достаточного набора методов исследования, что подтверждает достоверность результатов.

Диссертация А.С. Головешкина, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, оформлена в соответствии со всеми требованиями,

предъявляемыми ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Текст диссертации содержит подробное описание разных аспектов работы, а автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Полученные результаты достаточно полно опубликованы в восьми статьях в высокорейтинговых международных и российских журналах из списка рекомендованных ВАК РФ. Работа также прошла апробацию на конференциях различного уровня.

Работа производит положительное впечатление, однако возникает ряд вопросов и замечаний:

1) Вопрос об использованной терминологии. Можно ли было заменить термины «слоистое соединение MoS_2 с ...», «слоистое соединение», «гетерослоистое соединение», термином «интеркалят»? Дисульфид молибдена в индивидуальном виде является слоистым соединением (атомы в слоях связаны ковалентными связями, а между слоями ван-дер-ваальсовы контакты S...S), а при интеркалировании MoS_2 органическими (или другими) катионами наблюдается изменение физико-химических свойств. Автор используют термин «интеркалирование» по отношению к процессу внедрения катионов в межслоевое пространство MoS_2 , но как будто сознательно избегает термина «интеркалят» для продукта. В случае, если на то были причины, следовало бы их изложить.

2) Вопрос о полноте представления полученных результатов. Диссертационная работа является разноплановой, т.к. сочетает синтетическую (препаративную) часть, расчеты и моделирование, а также изучение каталитических свойств интеркалятов и слоистых материалов с содержанием фазы 1T- MoS_2 . В этой связи понятно, что объем результатов в работе велик, и требуются усилия по их представлению в диссертации. Возникает впечатление, что результаты характеристики (например, РФЭС, где можно различить 2H- и 1T- MoS_2) полученных интеркалятов представлены выборочно; координаты атомов после моделирования порошковых дифрактограмм вовсе отсутствуют в диссертации. Несмотря на то, что полученные координаты атомов визуализированы рисунками структур, мы ожидали найти их в тексте диссертации.

3) О выборе объектов исследования. По нашему мнению, следовало бы прокомментировать выбор молекул для внедрения между слоями MoS_2 . Какими факторами (ожиданиями) был обусловлен выбор молекул для получения интеркалятов MoS_2 ?

Указанные выше замечания и вопросы носят частный характер и не снижают значимости диссертационной работы и общей положительной оценки.

Диссертационная работа А.С. Головешкина является законченным научно-квалификационным исследованием; оценка актуальности, новизны, значимости, объема и достоверности работы полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно пунктам 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 в действующей редакции) и паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: п. 1 Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ, п. 10 Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Диссертация полностью соответствует всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор **Головешкин Александр Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

Отзыв заслушан и одобрен на семинаре Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного Бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, протокол № 247 от 14 мая 2021 г.

Отзыв подготовил:

Фёдоров Владимир Ефимович

14.05.2021 г.

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, профессор, главный научный сотрудник лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Почтовый адрес: 630090 Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3

Телефон: +7(383)330-92-53

Электронная почта: fed@niic.nsc.ru

Согласен на обработку персональных данных

