

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ивановой Марии Николаевны «Халькогениды ванадия, ниобия и молибдена с цепочечной и слоистой структурами: ультразвуковое жидкофазное диспергирование объемных образцов, получение пленок и нанокомпозитов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Работа М.Н. Ивановой посвящена разработке методов получения 2 D материалов из объемных образцов халькогенидов ванадия, ниобия и молибдена путем их ультразвукового жидкофазного диспергирования, а также изучению их свойств. Особенностью работы является то, что автор ставит своей задачей получение наноструктурированных образцов сниженной размерности не только из соединений, имеющих слоистую структуру со сравнительно слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между слоями, что является обычным, хорошо разработанным в литературе подходом, но пытается подобрать условия диспергирования трехмерных материалов, не обладающих слоистыми фрагментами, а имеющими, в частности, цепочечную структуру, используя более слабые связи между цепочками. В литературе присутствует лишь незначительное количество исследований, направленных на расщепление неслоистых соединений.

Актуальность исследования, прежде всего, обусловлена потенциальной возможностью применения нанолayers халькогенидов ванадия, ниобия и молибдена в электронике, оптике, для создания материалов для хранения и преобразования энергии, а также различных сенсоров. Недавнее открытие гигантской оптической анизотропии в кристаллах сульфида молибдена позволяет предполагать, что халькогениды переходных металлов могут прийти на смену кремнию в фотонике, на их основе могут быть созданы быстродействующие и при этом миниатюрные оптические устройства.

Научная новизна работы заключается в том, что автор расширил возможности метода УЗ жидкофазного диспергирования применительно к 3D халькогенидам переходных металлов цепочечной и псевдослоистой структуры. Для  $VS_4$  и  $Mo_2S_3$  процессы жидкофазного диспергирования изучены впервые. Кроме того, полученные коллоидные системы впервые были использованы для получения нанокомпозитов, содержащих наночастицы золота и серебра.

Практическая значимость работы состоит в том, что автором показаны перспективы применения полученных материалов для получения газочувствительных элементов, а синтезированные композиты, инкрустированные наночастицами золота и серебра, могут быть использованы в качестве катализаторов, обладающих высокими значениями площади поверхности при сравнительно небольших количествах использованного благородного металла. Кроме того, разработанные автором методики жидкофазного УЗ-диспергирования могут быть применены и к другим неслоистым 3D материалам.

Достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена использованием современных физических методов и обширным набором экспериментальных данных, полученных в ходе выполнения работы. В этой связи основные выводы работы не вызывают сомнения.

Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста, включая список литературы из 231 наименований. Диссертация содержит 45 рисунков и 7 таблиц. Структура работы традиционна: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, описание полученных результатов и их обсуждение, заключение, выводы, список цитируемой литературы.

Во введение сформулированы актуальность, цель работы и её методология, обсуждаются степень разработанности темы исследования в научной литературе, формулируются задачи диссертационной работы, изложены положения, выносимые на защиту, научная новизна работы и ее практическая значимость, обоснована достоверность полученных результатов, представлены результаты апробации и публикации по теме диссертации.

В подробном литературном обзоре (первая глава работы) проведен критический анализ научной литературы по теме синтеза исследования, обоснована актуальность цели работы и сформулированы основные задачи исследования. Следует отметить, что литобзор логично выстроен, тщательно проработан и очень хорошо написан.

Во второй главе представлены методы и методики получения и изучения веществ. Представлены использованные в работе физические методы (XRD, SEM, TEM, АСМ, TGA, ИК-Фурье-, UV-Vis-NIR-, РФЭС, ФКС и др.).

В третьей главе описываются результаты экспериментальных исследований, а также проводится их всестороннее обсуждение. Автором были проведены квантово-химические расчеты с использованием теории функционала электронной плотности для установления преимущественных направлений расщепления халькогенидов молибдена и ниобия, полученные результаты были подтверждены экспериментально. Все синтезированные материалы были охарактеризованы с помощью широкого арсенала современных физических методов. Обсуждается получение, характеристика и изучение свойств нескольких новых материалов, включая композиты и пленки, причины сходства и различий в свойствах родственных соединений, предлагаются варианты практического использования полученных продуктов.

В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справился с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получил результаты, имеющие значительную научную и практическую значимость. Большинство выводов автора хорошо аргументировано.

Результаты работы прошли апробацию на международных и всероссийских научных мероприятиях (10 докладов), опубликованы 7 статей в высокорейтинговых международных рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, а также в список изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Полученные результаты могут найти применение в научно-исследовательских институтах и высших учебных заведениях химического профиля при решении задач, связанных с химией халькогенидов переходных элементов, а также для разработки новых методик жидкофазного диспергирования объемных соединений с образованием стабильных коллоидных растворов, содержащих наночастицы пониженной размерности, и получения пленок данных материалов.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

По содержанию и оформлению диссертации имеются небольшие замечания, уточнения и пожелания.

1. Как указывалось выше, в работе проведено обширное теоретическое изучение возможных направлений расщепления полупроводников халькогенидов молибдена и ниобия методом DFT, однако ни в цели, ни в задачах, ни в положениях, выносимых на защиту, это исследование не упоминается.
2. На мой взгляд, работа бы выиграла, если бы в нее был включен раздел, посвященный описанию принципов выбора дисперсионной среды для расщепления указанных соединений, тем более эти вопросы обсуждаются в литературном обзоре, а также если бы в более явном виде были сделаны выводы о влиянии природы среды на процесс расщепления с объяснением причин этого влияния.
3. На с.57 диссертации автор сообщает, что частицы  $VS_4$  в изопропанольных дисперсиях имеют высокий отрицательный заряд ( $\zeta$ -потенциал равен -34 мВ). Чем обусловлено такое высокое значение  $\zeta$ -потенциала? И как оно меняется в других дисперсионных средах?
4. На с.77 указывается: «По-видимому, электронной конфигурации атома Nb в гипотетическом « $Nb_2S_3$ » недостаточно для стабилизации этой структуры». Что автор имел в виду? Поясните, пожалуйста. Также хотелось бы отметить, что для подтверждения предположения автора о переходе электронной плотности с Se на Nb можно было привлечь рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию.
5. Создается впечатление, что автор пытался сократить, в общем-то, не такой значительный объем диссертации, оставив за рамками работы часть полученных результатов. В некоторых случаях это представляется излишним, так как сжатое представление затрудняет понимание работы. Так, например, в разделе 3.1.3 (с.83) не хватает графического представления результатов АСМ. Осталось неясным, какая подложка использовалась при проведении этих исследований. Почему не использовались возможности ПЭМ? Также отсутствует статистическая обработка размеров полученных частиц.
6. Как удерживаются наночастицы золота на поверхности  $VS_4$  в составе композита? Каковы способы взаимодействия кластеров и матрицы?
7. В работе практически нет орфографических и пунктуационных ошибок (единственное замеченное исключение – на с.58), но иногда встречаются

неудачные формулировки подписей к рисункам (например, рис. 14 и 34). Есть небольшие проблемы с комплектацией диссертации: список литературы (с. 106-124) приведен дважды.

Высказанные замечания носят характер пожеланий и уточнений и не затрагивают существа выполненной работы. Полученные результаты отличаются новизной и оригинальностью, они вносят заметный вклад в развитие химии сульфидов и селенидов молибдена, ниобия и ванадия. Диссертационная работа «Халькогениды ванадия, ниобия и молибдена с цепочечной и слоистой структурами: ультразвуковое жидкофазное диспергирование объемных образцов, получение пленок и нанокмполитов» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Иванова Мария Николаевна заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Профессор кафедры физической и неорганической химии ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»  
доктор химических наук (05.17.01), доцент  
Сайкова Светлана Васильевна

«Отзыв С.В. Сайковой заверяю»  
Ученый секретарь СФУ,  
И. Ю. Макарчук

Федеральное государственное авт  
высшего образования «Сибирский федеральный университет»  
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79  
E-mail: office@sfu-kras.ru  
+7 (391) 244-86-25



Official stamp: ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АУТОНОМНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ «ФИЦ ХИМИИ СИБИРСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА»  
Ученый секретарь СФУ  
И. Ю. Макарчук

21.03.2021