

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Ивановой Марии Николаевны**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 14 апреля 2021 года № 6

О присуждении *Ивановой Марии Николаевне*, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Халькогениды ванадия, ниобия и молибдена с цепочечной и слоистой структурами: ультразвуковое жидкофазное диспергирование объемных образцов, получение пленок и нанокмполитов*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 10 февраля 2021 г., протокол № 1 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк).

Соискатель Иванова Мария Николаевна, 1993 года рождения, в 2015 году окончила обучение в ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Химия». В период подготовки диссертации с 1 августа 2015 г. по 31 июля 2019 г. обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В настоящее время соискатель работает младшим научным сотрудником в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Фёдоров Владимир Ефимович, работает в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

– *Фурсова Елена Юрьевна*, гражданка Российской Федерации, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск;

– *Сайкова Светлана Васильевна*, гражданка Российской Федерации, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической и неорганической химии ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (МГУ), в своем **положительном заключении**, утверждённом проректором д.ф.-м.н., профессором РАН Федяниным Андреем Анатольевичем, составленном заведующим кафедрой неорганической химии

Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова д.х.н., заслуженным профессором МГУ Шевельковым Андреем Владимировичем, указала, что «...исходя из актуальности, новизны, объема и достоверности проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что рассматриваемая работа представляет собой цельное и законченное исследование. В ней решена задача получения стабильных коллоидных дисперсий на основе одномерных и псевдодвумерных халькогенидов переходных металлов и формирования пленок на их основе, в том числе, нанокompозитных. ... Таким образом, представленная диссертация соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Иванова Мария Николаевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия».

Отзыв заслушан и утвержден на дистанционном заседании кафедры неорганической химии МГУ, протокол № 7 от 15 марта 2021 г.

По теме диссертации соискатель имеет 7 публикаций (6 – в рецензируемых зарубежных и 1 – в российском рецензируемом журнале). Все журналы входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 77 стр. (9,63 печ. л.), 10 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Kozlova (Ivanova) M.N., Mironov Y.V., Grayfer E.D., Smolentsev A.I., Zaikovskii V.I., Nebogatikova N.A., Podlipskaya T.Y., Fedorov V.E. Synthesis, crystal structure, and colloidal dispersions of vanadium tetrasulfide (VS₄) // Chem. Eur. J. – 2015. – V. 21. – N. 12. – P. 4639–4645.

2. Grayfer E.D., Kozlova (Ivanova) M.N., Fedorov V.E., Colloidal 2D nanosheets of MoS₂ and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation // Adv. Colloid Interface Sci. – 2017. – V. 245. – P. 40-61.

3. Козлова (Иванова) М.Н., Артемкина С.Б., Подлипская Т.Ю., Небогатикова Н.А., Дас М.Р., Федоров В.Е. Коллоидные дисперсии дисульфида молибдена с узким распределением размеров частиц // Изв. АН: Сер. Хим. – 2017. – Т. 6. – С. 963 – 968.

4. Kozlova (Ivanova) M.N., Enyashin A.N., Grayfer E.D., Kuznetsov V.A., Plyusnin P.E., Nebogatikova N.A., Zaikovskii V.I., Fedorov V.E. DFT study and experimental evidence for the sonication-induced cleavage of molybdenum sulfide Mo₂S₃ in liquids // J. Mater. Chem. C. – 2017. – V. 5. – P. 6601-6610.

5. Kozlova (Ivanova) M.N., Grayfer E.D., Poltarak P.A., Artemkina S.B., Cherkov A.G., Kibis L.S., Boronin A.I., Fedorov V.E. Oxidizing properties of the polysulfide surfaces of patronite VS₄ and NbS₃ induced by (S₂)²⁻ groups: Unusual formation of Ag₂S nanoparticles // Adv. Mater. Interfaces. – 2017. – V. 4. – N. 23. – P. 1700999.

6. Ivanova M.N., Enyashin A.N., Grayfer E.D., Fedorov V.E., Theoretical and experimental comparative study of stabilities and phase transformations of sesquichalcogenides M₂Q₃ (M = Nb, Mo; Q = S, Se) // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2019. – V. 21. – P. 1454 - 1463.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные, 7 – с замечаниями. Отзывы поступили от: **д.х.н., профессора Кирика Сергея Дмитриевича**, профессора кафедры физической и неорганической химии ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск; **д.х.н., профессора Дробота Дмитрия Васильевича**, профессора

кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, и *к.т.н. Чернышовой Оксаны Витальевны*, доцента кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, г. Москва; *д.х.н., профессора Булычева Бориса Михайловича*, главного научного сотрудника и заведующего лабораторией химии и физики высоких давлений Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, *д.х.н., профессора Михлина Юрия Леонидовича*, главного научного сотрудника Института химии и химической технологии СО РАН (обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ КНЦ СО РАН), г. Красноярск; *д.ф.-м.н., доцента Антоновой Ирины Вениаминовны*, ведущего научного сотрудника Лаборатории физики и технологии трехмерных наноструктур ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, г. Новосибирск; *д.х.н., доцента Бурдуковского Виталия Федоровича*, заместителя директора по научной работе ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН, и *к.х.н. Холхоева Бато Чингисовича*, старшего научного сотрудника лаборатории химии полимеров ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ; *д.х.н., доцента Грачевой Елены Валерьевны*, доцента кафедры общей и неорганической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», *к.х.н. Еняшина Андрея Николаевича*, ведущего научного сотрудника, заместителя директора по научной работе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург.

Замечания к автореферату носят уточняющий характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Ивановой Марии Николаевны **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор Иванова М.Н. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области химии координационных соединений переходных металлов и нанотехнологии. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *впервые показано*, что метод ультразвукового жидкофазного диспергирования объемных образцов применим для получения коллоидов VS_4 и Mo_2S_3 ; предложены методики получения коллоидов VS_4 и Mo_2S_3 , частицы которых имеют морфологию наностержней (длина 200-600 нм и толщина 10-100 нм) и наноллистов (размеры в плоскости 100-400 нм и толщина 5-30 нм), соответственно;
- на основании экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов *определено* предпочтительное направление разрезания структуры Mo_2S_3 вдоль кристаллографических плоскостей $(\bar{1}01)$, приводящее к получению наноллистов;
- экспериментально и с привлечением квантово-химических расчетов *установлено*, что между Nb_2Se_3 (со структурой типа Mo_2S_3) и изостехиометрическим соединением со структурой интеркалята атомов Nb в

структуре NbSe_2 осуществляется фазовый переход; *показано*, что путем закаливания ампул после проведения высокотемпературного синтеза могут быть выделены кристаллические образцы Nb_2Se_3 , однако переводение Nb_2Se_3 в наноструктурированное состояние методом ультразвукового жидкофазного диспергирования невозможно;

– на примере коллоидов MoS_2 в ДМФА (средний размер частиц в плоскости 250 нм, толщина 35 нм, границы распределения $\sim 100\text{--}400$ нм согласно ФКС) *показано*, что с помощью последовательного центрифугирования можно выделять узкие фракции частиц; *предложена* методика получения коллоидов, содержащих наноллисты MoS_2 со средними размерами в плоскости 160 нм и толщинами 8 нм;

– *впервые получены* пленки VS_4 и Mo_2S_3 на подложках из пористого Al_2O_3 , Si и др. методами фильтрования коллоидов через пористые мембранные фильтры или напыления на разогретые подложки; их состав *подтвержден* методом рентгенофазового анализа;

– *обнаружено*, что электросопротивление пленок Mo_2S_3 , полученных фильтрованием, проявляет чувствительность к изменению состава газовой среды (пары воды, ацетона, этанола и ДМСО); *предложено* объяснение этого явления, заключающееся в механическом расклинивании частиц, составляющих пленку, при конденсации в поры пленки молекул из газовой среды;

– наноструктурированные VS_4 , NbS_3 и Mo_2S_3 *впервые использованы* как носители наночастиц металлического золота;

– *установлено*, что при осаждении наночастиц серебра на поверхность полисульфидов, содержащих дисульфидные S_2^{2-} ионы (NbS_3 , VS_4), происходит окислительно-восстановительная реакция, и стабилизируются наночастицы сульфида серебра Ag_2S ; в то время как на поверхности носителей, содержащих только сульфидные S^{2-} ионы (MoS_2 , Mo_2S_3), закрепляются наночастицы Ag.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– *впервые установлена* способность к жидкофазному диспергированию тетрасульфида ванадия, имеющего цепочечную структуру, и полупорного сульфида молибдена, состоящего из ковалентно сшитых слоев; показана специфика диспергирования изучаемых объектов, заключающаяся в образовании наностержней и наноллистов, соответственно;

– *обнаружен* фазовый переход между полупорным селенидом ниобия и изостехиометрическим самоинтеркалятом;

– *обнаружение* чувствительности электросопротивления пленок Mo_2S_3 к изменению состава газовой среды вносит вклад в понимание природы взаимодействия частиц наноструктурированного Mo_2S_3 ;

– *показаны* специфические свойства полисульфидов переходных металлов (на примере NbS_3 и VS_4), заключающиеся в реакциях с наночастицами серебра с образованием сульфида серебра.

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

– *выявленные* закономерности диспергирования халькогенидов переходных металлов и получения пленочных и композитных материалов на их основе могут быть использованы при целенаправленном получении новых материалов с функциональными свойствами;

– *продемонстрированный* подход по выделению узкой фракции частиц методом последовательного центрифугирования может использоваться для расширения

возможностей использования коллоидов, полученных с помощью ультразвукового жидкофазного диспергирования;

– *показаны* возможности применения методов и подходов для получения газочувствительных пленочных элементов;

– *показаны* возможности применения методов и подходов для получения композитов как потенциально перспективных катализаторов и элементов сенсоров;

– *обнаруженная* высокая реакционная способность полихалькогенидов по отношению к наночастицам металлического серебра открывает новый путь к получению композитов с наночастицами сульфида серебра.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методологическим уровнем, на котором выполнена работа, применением комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования, таких как РФА, колебательная спектроскопия, РФЭС, ФКС, ПЭМ, АСМ и др., а также согласованностью экспериментальных данных с данными других исследований. Результаты работы были опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах, что говорит об информативности, значимости и признании мировым научным сообществом полученных результатов.

Личный вклад автора в работу заключается в анализе литературных данных, проведении синтезов порошков халькогенидов переходных металлов, экспериментов по получению коллоидов, пленок и нанокompозитов. Автор принимал участие в постановке целей и задач работы, исследованиях методами ПЭМ и АСМ и обсуждении всех полученных результатов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании *14 апреля 2021 г.*, протокол № 6 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», то есть представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой исследованы процессы перевода халькогенидов ванадия, ниобия и молибдена с цепочечной и слоистой структурами в наноструктурированное состояние, получены и исследованы свойства пленок и композитов с наночастицами золота, серебра и сульфида серебра, и принял решение присудить *Ивановой Марии Николаевне* ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 29 (двадцать девять) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 29 (*двадцать девять*), против присуждения ученой степени – 0 (*нет*), недействительных бюллетеней – 0 (*нет*).

Председатель диссертационного совета
чл.-к. РАН, д.х.н.

В.П. Федин

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент



А.С. Потапов

14 апреля 2021 г.

Подпись *В.П. Федина, А.С. Потапова*
заверяю *А.С. Потапов*
Ученый секретарь ИХ СО РАН
" 14 " 04 2021 г.