

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А. Федянин
А.А. Федянин

«16» *Мая* 2021 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу **Ивановой Марии Николаевны** на тему **«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

Диссертационная работа Ивановой М.Н. посвящена весьма актуальному направлению современной неорганической химии. Центральным объектом работы являются вещества и композиты нанометровых размеров, полученные в результате жидкофазного диспергирования халькогенидов с низкоразмерными структурами под действием ультразвука и с последующим выделением из жидкой фазы в виде пленок и поверхностей. Такого рода объекты неорганической химии вызывают интерес своими фундаментальными свойствами и потенциальными приложениями. К числу фундаментальных свойств относятся особенности электронной структуры, вызванные наноструктурированием, в том числе, переходы металл-полупроводник, формирование волн зарядовой плотности, различные корреляционные эффекты, приводящие, например, к спиновым упорядочениям. Областей приложения также

немало, к ним относятся применение наноструктурированных веществ в качестве катализаторов, матриц для создания сенсоров, термоэлектрических генераторов и разнообразных биомедицинских материалов.

Новизна работы Ивановой М.Н. определяется природой выбранных объектов. В первую очередь, к ним относятся халькогениды VS_4 и Mo_2S_3 , для которых жидкофазное диспергирование ранее не было известно. Во-вторых, новизна заключается в получении композитов, состоящих из осажденных из дисперсий халькогенидных пленок и благородных металлов – серебра и золота. Полученные результаты вызывают доверие, поскольку их достоверность обеспечена применением совокупности методов исследования, которые позволили надежно установить концентрацию дисперсий, состав получаемых пленок, их некоторые физические свойства, а также состав и строение нанокompозитов с благородными металлами. Для достижения целей в работе применялись разнообразные методы синтеза и исследования, включающие высокотемпературный синтез, ультразвуковое жидкофазное диспергирование, рентгенофазовый анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, КР-спектроскопию, просвечивающую и атомно-силовую микроскопию и фотокорреляционную спектроскопию. Все полученные результаты опубликованы в 7 статьях и тезисах 10 докладов и прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях.

По постановке задачи, выбору объектов и методов исследования, значимости полученных результатов и перспективам их применения работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по классификации ВАК в соответствии с пунктами 1 (Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе), 4 (Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях) и 5 (Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы). Вместе с тем работа имеет признаки междисциплинарного исследования, которое включает подходы физической и коллоидной химии, что

расширяет возможности синтетических и аналитических подходов к решению поставленных задач.

Диссертация построена по классическому типу и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 7 таблиц, иллюстрирована 45 рисунками, список цитированной литературы включает 231 наименование. Диссертация написана хорошим и понятным языком, материал четко изложен, научный стиль соблюден, а число опечаток минимально.

Среди полученных и обсужденных результатов выделяются своей оригинальностью и значимостью сразу несколько достижений. Во-первых, впервые получены стабильные коллоидные растворы сульфидов ванадия и молибдена – VS_4 и Mo_2S_3 . Первое соединение представляет собой полисульфид, имеющий цепочечное строение в виде одномерной структуры, ограниченной ван-дер-Ваальсовыми связями. Второе соединение, по мнению авторов, относится к псевдослоистым, и для его перевода в стабильную коллоидную дисперсию авторам удалось нарушать небольшую долю ковалентных связей, что подчеркивает богатые возможности предложенного синтетического метода. Во-вторых, авторами надежно установлено, что при создании нанокompозитов с серебром и золотом очень велика роль полисульфидных фрагментов, которые способны окислить серебро, переводя его в Ag_2S , но не воздействуют на химически более инертное золото. Полученный результат необычайно важен, поскольку показывает возможности химической модификации при формировании композитов, следовательно, служит новым методом получения нанокompозитов с заданными свойствами.

По работе имеется несколько частных замечаний, относящихся к различным разделам диссертации:

1. Авторы применили квантово-механические расчеты уровня теории функционала плотности для предсказания того, что расслоение структуры Mo_2S_3 будет происходить по направлению $(-1\ 0\ 1)$, а не по направлению $(0\ 0\ 1)$. На наш взгляд, этот вывод очевиден, поскольку

анализ кристаллической структуры без применения каких-либо расчетов показывает, что при расслоении по направлению $(-1\ 0\ 1)$ рвется меньшее число ковалентных связей Mo-S, чем при расслоении по направлению $(0\ 0\ 1)$. Кроме того, длина связей, рвущихся при расслоении вдоль $(-1\ 0\ 1)$, наибольшая из всех связей Mo-S, присутствующих в кристаллической структуре Mo_2S_3 . Следовательно, нет оснований ожидать иного направления расслоения при экспериментах с Mo_2S_3 . Более того, разрыв связей Mo-S означает, что при моделировании слоев требуется учет компенсации открывшихся координационных мест атомов молибдена и серы за счет молекул растворителя, что приводит к неопределенности в интерпретации результатов из-за разного числа компенсированных связей при расслоении по разным направлениям.

2. В анализе результатов экспериментов по измерению размера частиц с помощью фотокорреляционной спектроскопии авторы оперируют понятием гидродинамического диаметра частиц. Этот параметр редко применяется в неорганической химии, поэтому в диссертации следовало кратко изложить основные научные принципы и описать метод определения величины этого параметра в проведенных экспериментах, чего не было сделано. Соответствующие материалы приведены в статье автора, указанной под номером 3 в списке публикаций автора в автореферате, но не в самой диссертации, где лишь кратко упомянуты сам параметр и рабочая методика.
3. В диссертационной работе применены два метода получения пленок из стабильных коллоидных дисперсий – фильтрование через мембраны под пониженным давлением и напыление на разогретые кремниевые подложки. Следовало указать преимущества и недостатки обоих методов и сравнить качество получаемых пленок.
4. Вывод 1 справедлив только в отношении установленных причин фазовых превращений в Nb_2Se_3 , которые не позволяют получать стабильные дисперсии этого халькогенида. Утверждения о том, что уточнены методы синтеза объемных образцов некоторых халькогенидов являются лишь

констатацией факта, поскольку работы по оптимизации метода синтеза объемных фаз проведено не было.

Замечания носят частный характер, они никак не могут повлиять на общее хорошее впечатление, которое оставляет диссертационная работа. Очевидно, 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 псевдо-двумерных халькогенидов переходных металлов и формирования пленок на их основе, в том числе, нанокompозитных. Автореферат диссертации полно отражает суть проведенного исследования и сделанных заключений. 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 подготовил:

Шевельков Андрей Владимирович

12.03.2021

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, заслуженный профессор МГУ, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы д.1 стр. 3

Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии

Телефон: +7-495-939-20-74

Электронная почта: shev@inorg.chem.msu.ru

Диссертация Ивановой М.Н. заслушана и обсуждена на заседании научного коллоквиума лаборатории направленного неорганического синтеза кафедры неорганической химии МГУ имени М.В. Ломоносова в режиме зум-конференции 10.03.2021. Отзыв на диссертацию заслушан и утвержден на дистанционном заседании кафедры неорганической химии 15.03.2021, протокол № 7 .

Ученый секретарь кафедры
неорганической химии, к.х.н



М.Н. Маркелова

Зам. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе,
д.х.н., проф.



М.Э. Зверева

