

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 нанокompозитов»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Бинарные соединения переходных металлов с халькогенами демонстрируют широкое разнообразие, что достигается как за счет различной стехиометрии, так и за счет строения твердых фаз, что непосредственно влияет на свойства образцов. Среди кристаллических структур таких халькогенидов, помимо огромного количества трехмерных фаз полимерного строения, можно выделить несколько типов структур, характеризующихся наличием слоев (или цепочек), связывание между которыми носит ван-дер-Ваальсовый характер. Несмотря на то, что основные физико-химические свойства таких соединений изучены достаточно давно, в последние несколько десятилетий они становятся объектами исследований уже в другом контексте, а именно в виде наноматериалов (наночастиц, пленок, компонентов композитов). Наиболее широко исследованными объектами являются слоистые дихалькогениды переходных металлов (MoS_2 , WS_2 и др.), в то время как некоторые другие соединения со слоистой и цепочечной структурами только начинают исследоваться в наноструктурированном состоянии.

Диссертационная работа Марии Николаевны Ивановой преследует цель расширить подход по ультразвуковому жидкофазному диспергированию (в англоязычной литературе этот метод обычно именуется liquid phase exfoliation), широко используемого для получения наноллистов слоистых веществ (графит, h-BN, MoS_2 и его аналоги), на другие родственные объекты. **Актуальность выбранной темы** заключается в том, что разработка единого подхода для получения наноматериалов на основе халькогенидов переходных металлов различного строения и свойств позволит значительно расширить доступность экспериментальных методик их получения, а также позволит получать новые, ранее недоступные составы и композиции.

Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 45 рисунков и 7 таблиц и имеет традиционное построение. Во *введении* к работе описаны актуальность темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы и изложены

положения, выносимые на защиту. В *первой главе* диссертационной работы (литературный обзор) проведен качественный анализ опубликованных данных, касающихся получения и исследования свойств наноматериалов на основе халькогенидов переходных металлов со слоистой и цепочечной структурами. Список цитируемой в работе литературы включает 231 наименование. *Вторая глава* (экспериментальная часть) посвящена исчерпывающему описанию приборов и материалов, а также экспериментальных методик, используемых в работе. Для достижения цели работы выбраны объекты, отдельные примеры наноматериалов на основе которых известны (и существует практический интерес), однако не было сообщений о том, что метод жидкофазного диспергирования применим для получения наноматериалов. В качестве объектов исследования выбраны VS_4 , имеющий цепочечное строение, и изоструктурные друг другу Mo_2S_3 и Nb_2Se_3 , имеющие в структуре ковалентно сшитые слои. Сравнение результатов проводится со слоистым MoS_2 , для которого процесс диспергирования изучен достаточно хорошо, а также слоисто-цепочечным NbS_3 , успешно апробированным ранее в данной области. Эти четыре типа структур (VS_4 , NbS_3 , MoS_2 и Mo_2S_3 (Nb_2Se_3)) демонстрируют разнообразие кристаллохимии халькогенидов. *Третья глава* диссертации посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению. В результате проведенной работы впервые продемонстрировано, что при ультразвуковом жидкофазном диспергировании VS_4 и Mo_2S_3 получаются стабильные коллоиды, содержащие наностержни (в случае VS_4) или наноленты (Mo_2S_3). Однако, для получения наноматериалов на основе Nb_2Se_3 этот метод оказался неподходящим, так как ему сопутствовали различные химические превращения. Отдельная часть работы посвящена использованию коллоидов наночастиц халькогенидов для получения пленочных материалов и композитов с наночастицами благородных металлов (выбраны Au и Ag как наиболее перспективные компоненты для катализаторов или компонентов плазмонных сенсоров). Обнаружены интересные реакции поверхностей тетрасульфида ванадия (а также трисульфида ниобия) с осажденными наночастицами серебра, в то время как в случае дисульфида молибдена таких превращений отмечено не было (в том числе в литературе). Эти процессы объясняются проявлением окислительных свойств дисульфидных групп, входящих в состав VS_4 и NbS_3 . По ходу выполнения работы решались и дополнительные научные задачи: исследование причин фазовых превращений между изоструктурными халькогенидами молибдена и ниобия при стехиометрии 2:3. На примере коллоидов MoS_2 решена другая важная научная задача, а именно предложен метод уменьшения ширины распределения размеров частиц, что может использоваться при получении более чувствительных к размерам частиц компонентов электронных

устройств. Таким образом, в работе присутствует несомненная **новизна** и решен ряд важных **научных задач**, имеющих существенное значение для развития неорганической химии как отрасли знаний.

Работа оставила о себе хорошее впечатление. Получены новые соединения, которые охарактеризованы большим количеством современных физико – химических методов исследования всех вновь полученных объектов.

В качестве замечаний по обсуждаемой хорошей работе, могу обратить внимание лишь на следующее:

1. стр. 45, глава «Методики экспериментов»: зачем именно в этой главе надо было описывать квантово-химические расчёты, это же не Ваша оригинальная находка, уместнее было бы частично описать их в главе «Материалы и приборы» и подробно, как и принято, с обсуждением в главе «Результаты и обсуждение»
2. стр. 48, та же глава, «Синтез Nb_2Se_3 »: мне не очень понятно, почему для его получения необходимо было добавлять несколько кристаллов I_2 в качестве газотранспортного агента, а при синтезе подобного соединения, с другим соотношением тех же реагентов «Синтез $Nb_{1,33}Q_2$ ($Q=S, Se$)» уже не требуется добавление I_2 . И что значит «после вскрытия ампул продукт очищали от I_2 », если написали «очищали», тогда уж описывайте, как именно очищали
3. некоторые рисунки в диссертационной работе хотелось бы видеть в цвете, так как по тексту идёт рассуждение о светорассеянии на коллоидных частицах (рис.13, рис.21), интенсивности окраски дисперсий (рис.30), а рисунки все серые

Работа является завершённой, логически структурированной, хорошо оформленной. Научные положения, выносимые на защиту, и выводы из работы являются **обоснованными** и следуют из результатов, полученных в диссертационной работе. Содержание автореферата диссертации соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Полученные Марией Николаевной результаты имеют высокую теоретическую значимость, внося вклад в фундаментальные знания о свойствах изученных халькогенидов переходных металлов. С другой стороны, разработанные методы могут быть в дальнейшем использованы при целенаправленном получении наноматериалов, например, катализаторов, компонентов сенсоров и др. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием достаточного набора методов исследования, что подтверждает достоверность результатов.

Результаты работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых международных и российских журналах. Работа прошла апробацию на 10 конференциях регионального, всероссийского и международного уровней.

Считаю, что диссертационная работа М.Н. Ивановой представляет собой законченную научно-исследовательскую работу и удовлетворяет критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции. Таким образом, Мария Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия,
ведущий научный сотрудник

Лаборатории многоспиновых координационных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института «Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН



Фурсова Елена Юрьевна

Почтовый адрес:

630090, ул. Институтская, 3а, г. Новосибирск,

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Телефон: +7(383)330-81-14

e-mail: fursova@tomo.nsc.ru

Я, Фурсова Елена Юрьевна, даю согласие на обработку моих персональных данных.

24.03.2021

Подпись Фурсовой Е.Ю. заверяю

Ученый секретарь МТЦ СО РАН

к.х.н.

24.03.2021г.



Яньиболе Людмила Владимировна