



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

«Утверждаю»

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



А.А.Федянин

12 2024 г.

08.12.2024 № 862a/012-03

На №

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу

Шермухамедова Шокирбека Абдулазиз угли

на тему «Молекулярное моделирование переноса заряда в сложных реакционных слоях с наноразмерными эффектами»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности: 1.4.6. Электрохимия

Кинетика стадии переноса электрона (ПЭ) в электрохимических системах определяет эффективность функционирования ряда практически важных электрохимических устройств, таких как топливные элементы, электролизеры, аккумуляторы, сенсоры. Выявление кинетических закономерностей и прогнозирование скорости элементарного акта ПЭ остается не до конца решенной задачей даже для сравнительно простых одноэлектронных процессов ПЭ в водных средах на металлических электродах, в то время как моделирование кинетики ПЭ в более сложных системах (например, включающих биологические объекты, сложные кристаллические структуры, объекты в условиях наноконфайнмента) является одной из сложнейших задач современной электрохимии. В диссертационной работе Шермухамедова Шокирбека

Абдулазиз угли проведен анализ молекулярной природы процессов переноса заряда в сложных реакционных слоях в рамках ряда оригинальных подходов моделирования кинетики ПЭ методами квантовой и вычислительной химии, который позволил предложить обоснованную интерпретацию экспериментальных результатов. **Актуальность** темы диссертационной работы, которая определяется применимостью разработанных подходов к анализу кинетики ПЭ в сложных гетерогенных процессах и возможностью на основе информации молекулярного уровня предложить интерпретацию и, в ряде случаев, осуществить прогнозирование скорости ПЭ для практически значимых систем, не вызывает сомнений.

В работе **впервые получены** следующие научные результаты.

1. Предложено объяснение зависимости электрокаталитической активности наночастиц NiCu от их объемного и поверхностного состава.

2. Оценена вероятность реализации мостикового механизма ПЭ через межфазную границу Au(111)/монослой алкантиолов/ионная жидкость, установлена форма зависимости константы скорости в системе Au(111)/наночастицы золота/реагент/раствор от размера и структуры поверхности наночастиц золота, а также предложена интерпретация экспериментально найденной формы зависимости тока от перенапряжения в туннельном контакте Au(111)-молекула виологена-Au(111) от природы растворителя.

3. Сформулированы обоснованные заключения о значительном росте скорости гетерогенного ПЭ в углеродных нанотрубках малого диаметра, обусловленном снижением энергии реорганизации, а также о менее выраженном влиянии двойного электрического слоя в наноразмерных порах на скорость восстановления анионов по сравнению с процессом на плоском электроде.

4. Предложено объяснение отклонений от соотношения Стокса-Эйнштейна в смесях глюкоза/вода/хлорид натрия в терминах образования микрогетерогенной структуры.

Полученные **новые научные результаты** вносят **существенный вклад** в развитие области прогнозирования кинетики процессов гетерогенного ПЭ в сложных электрохимических системах, что определяет **высокую значимость** работы для развития современной электрохимии. Установленные новые закономерности позволяют рационализировать накопленные экспериментальные данные, что позволяет говорить о прогностической ценности разработанных подходов.

Степень достоверности и обоснованности научных положений и выводов обеспечивается оригинальным подходом автора к моделированию кинетики процессов ПЭ с использованием различных методов квантовой и вычислительной химии, который включает детальное сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными. Положения, выносимые на защиту, полностью согласуются со сформулированными задачами, содержанием диссертации и публикаций. **Вклад** автора в работу значим и не вызывает сомнений.

Работа прошла тщательную **апробацию**. Результаты исследований представлены в 9 статьях в рецензируемых международных журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, и 2 статьях в журнале, рекомендованном ВАК, а также обсуждались на 19 конференциях различного уровня.

Структура работы

Работа Шермухамедова Шокирбека Абдулазиз угли имеет структуру классической монографии. Диссертация изложена на 174 страницах, содержит 8 таблиц, 69 рисунков, 98 формул.

В разделе ВВЕДЕНИЕ автор освещает общую проблематику исследования, формулирует цель и задачи исследования.

ГЛАВА 1 посвящена обзору литературы по тематике диссертационного исследования. Раздел разбит на семь подразделов, каждый из которых освещает публикации, тематика которых наиболее близка к одной из семи подзадач, решаемых диссертантом. В конце каждого из подразделов автор делает заключение об отсутствии в литературе решения задач, поставленных и успешно решенных в представленной работе.

В ГЛАВЕ 2 приводится информация об используемых автором моделях и методах, что позволяет сформировать представление об уровне теории, используемом в диссертационной работе, а также о допущениях и приближениях различных методов.

ГЛАВА 3 представляет собой обсуждение полученных автором оригинальных результатов моделирования кинетики редокс процессов с участием металлических наночастиц и процессов переноса заряда в наноразмерных порах, а также исследования мостикового переноса электрона и ионного транспорта в гетерогенных растворах.

В разделе ЗАКЛЮЧЕНИЕ изложены хорошо структурированные и полностью обоснованные выводы по основным новым научным результатам, полученным в ходе решения набора сформулированных автором задач, а также возможные пути дальнейшего исследования фундаментальных аспектов проблем, затронутых в работе.

Содержание автореферата соискателя ученой степени и сделанные выводы полностью соответствуют содержанию работы.

Работа оставила исключительно благоприятное впечатление, однако при знакомстве с текстом работы возникли следующие вопросы и замечания.

1. Литературный обзор составлен в несколько фрагментарном ключе, и каждый его подраздел освещает современную литературу по одной из задач, решаемых автором в работе. При этом практически отсутствуют логические переходы между подразделами, что при чтении текста работы затрудняет понимание связности различных частей исследования.

2. При обсуждении влияния размера и состава биметаллических наночастиц CuNi на их реакционную способность в процессе окисления водорода (раздел 3.1.1) не обсуждаются влияние заряда поверхности на сегрегацию элементов, а также возможные

изменения химического состава поверхности в щелочной среде по сравнению с моделируемым сплавом CuNi при потенциалах окисления водорода.

3. Проводили ли проверку влияния размера кластера $C_{54}H_{18}$ (раздел 3.3.1), а также размера и числа слоев в кластере Au_{54} (раздел 2.2.5) на величину электронного трансмиссионного коэффициента?

4. Поскольку целью работы является в том числе разработка новых подходов к описанию процессов переноса заряда в электрохимических системах, возникает вопрос о том, как предлагаемые подходы могут быть в дальнейшем усовершенствованы для повышения надежности оценки основных кинетических параметров (таких как энергия реорганизации и электронный трансмиссионный коэффициент) по сравнению с оценками, полученными из данных моделирования методом классической молекулярной динамики и в рамках квантовохимических расчетов небольших кластеров.

5. Какими факторами может объясняться значительное (на много порядков) расхождение рассчитанных (в разделе 3.3.2) и экспериментальных величин константы скорости переноса электрона для редокс процесса $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ на плоском электроде?

6. В диссертации и автореферате присутствуют технические неточности.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер, могут быть учтены автором в дальнейших исследованиях и не снижают общей высокой оценки работы.

Соответствие темы диссертации научной специальности.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.6. Электрохимия в пунктах: в части п.3. «Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Адсорбционные явления. Квантохимическое и молекулярно-статистическое моделирование»; в части п.4. «Динамика процессов на межфазных границах (кинетика элементарных стадий электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз). Электрокатализ. Электрохимические процессы на пористых электродах»; в части п.5. «Транспортные явления в жидких и твердых средах; макро- и микро/наноэлектроды. Развитие аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов»; п.12. «Микро- и наноэлектрохимия, электрохимическая нанотехнология».

Заключение

Диссертационная работа Шермухамедова Шокирбека Абдулазиз угли «Молекулярное моделирование переноса заряда в сложных реакционных слоях с наноразмерными эффектами» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получена новая информация о различных аспектах важных фундаментальных проблем в области моделирования кинетики процессов переноса заряда в электрохимических системах. Разработанные оригинальные подходы могут быть применены для построения реалистичного молекулярного описания широкого круга новых систем, в том числе имеющих перспективы практического применения в электрокатализе, водородной

энергетике, молекулярной электронике. По своей актуальности, новизне, теоретической значимости, обоснованности выводов и положений, выносимых на защиту, диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. от 16.10.2024 г.). Автор работы Шермухамедов Шокирбек Абдулазиз угли заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв подготовила Никитина Виктория Андреевна, доцент кафедры электрохимии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, кандидат химических наук (02.00.05 – Электрохимия).

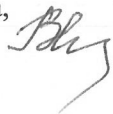
Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры электрохимии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, протокол заседания №12 от 18.11.2024 г.

Заведующий кафедрой электрохимии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
чл. корр. РАН, доктор химических наук
(02.00.01 – Неорганическая химия), профессор



Евгений Викторович Антипов

Доцент кафедры электрохимии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
кандидат химических наук (02.00.05 – Электрохимия)



Виктория Андреевна Никитина

Почтовый адрес: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (химический факультет МГУ). 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, кафедра электрохимии

Телефон: (495)939-33-75

Электронная почта: evgeny.antipov@gmail.com

Секретарь заседания, к.х.н., с.н.с.



Лиана Николаевна Свиридова

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



М.Э. Зверева

18.11.24 г.

Вход. № 05-8292
« 09 » 12 2024 г.
подпись 