

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Гулиной Ларисы Борисовны

«Синтез твердофазных соединений и наноматериалов с участием

химических реакций на границе раздела раствор-газ»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук

по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность диссертационного исследования

Диссертационная работа Гулиной Л.Б. представляет собой обширное систематическое исследование нового метода синтеза неорганических веществ и материалов на их основе посредством химических реакций на поверхности раздела раствор-газ. Возможности, особенности, достоинства и недостатки исследованы на широком спектре химических веществ различной природы, таких как оксиды и гидроксиды, сульфиды, галогениды металлов и др. в результате реакций гидролиза, разложения, окисления и восстановления

Помимо суммы примеров, в работе устанавливаются основные принципы методологии синтеза твердофазных неорганических соединений в результате проведения химических реакций на планарной границе раздела между компонентами водного раствора соли и молекулами реагента в газообразном состоянии.

На основе предложенного метода появляется возможность получения в условиях «мягкой» химии при комнатной температуре материалов с иерархической морфологией, со специфической архитектурой, в т.ч. тубулярных структур и плёнок, сформированных упорядоченными массивами одномерных и двумерных кристаллов. Твердофазные материалы с выраженной анизотропией упорядочения, такие как одномерные или двумерные кристаллы, градиентные плёнки и тубулярные структуры обладают уникальными свойствами и большим функционалом. В связи с востребованностью таких материалов проблема получения нано- и микроразмерных структур с заданной пространственной морфологией является одной из важных задач современной химии твёрдого тела. Развитие методологии синтеза на границе раздела раствор-газ актуально как для получения новых фундаментальных знаний о химических реакциях на границе раздела, в условиях пространственных и диффузионных ограничений, так и для создания новых способов низкотемпературного синтеза твердофазных соединений в наноструктурированном состоянии.

С учетом изложенного, актуальность рассматриваемой диссертационной работы не вызывает никаких сомнений.

Научная новизна работы

Разрабатываемый в диссертационной работе подход к синтезу позволяет без использования ПАВ осуществить на границе раздела раствор-газ химические реакции для получения твердофазных соединений с морфологией нанолентов с толщиной 3-30 нм ряда оксидов и фторидов металлов, перспективных для применения в качестве катализаторов, активных элементов высокочувствительных сенсоров, твердотельных электрохимических устройств и др.

В работе впервые определены условия образования микротрубок с морфологией свитков ряда неорганических соединений: сульфидов металлов с общей формулой M_xS_y [M – Zn (II), Co (II), Pb (II), Cu (II), Cd (II), Sn (II), As (III), Bi (III)], фторидов металлов с общей формулой MF_3 [M – La, Ce, Nd, Sm, Eu], оксидов и гидроксидов металлов с общей формулой $M_xO_y \cdot nH_2O$ [M – Ti (III, IV), Mn (II-IV), Fe (II, III), Ni (II, III), Ce (IV)], благородных металлов Rh, Pd, Ag. Обоснованы представления о действии механических сил, вызывающих трансформацию планарной градиентной плёнки в микросвитки.

Впервые синтезированы стержнеобразные кристаллы фторида скандия, расшифрована их кристаллическая структура, показано отрицательное тепловое расширение.

Обнаружены новые эффекты, характерные для синтезированных твердофазных соединений и наноматериалов на их основе. Наиболее важными с точки зрения потенциального применения представляются такие явления, как влияние морфологии нанокристаллов фторида лантана на коэффициенты диффузии, а также возможность изовалентного допирования материалов со структурой тисонита ионами Sc^{3+} для увеличения подвижности ионов фтора.

Особенно хотелось бы отметить впервые экспериментально продемонстрированные новые маршруты для получения композитных материалов с градиентом состава по толщине, в том числе с использованием реакций ионного наслаивания для модифицирования поверхности.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

На защиту соискателем выносятся 7 научных положений, полностью обоснованных детальными исследованиями и полученными достоверными результатами, описанными в

тексте диссертации. Они включают в себя экспериментально определенные условия синтеза двумерных нанокристаллов оксида марганца со структурой бирнессита, гидроксида железа со структурой лепидокрокита, диоксида церия со структурой флюорита, фторидов лантана и ряда лантаноидов со структурой тисонита, одномерных кристаллов фторида скандия, а также микроструктур с тубулярной морфологией. Автором предложены и апробированы несколько новых подходов к синтезу тернарных соединений и композитных материалов с использованием смесей растворов или газообразных реагентов. Определено влияние условий синтеза, таких как состав, концентрация, pH растворов, длительность взаимодействия на состав, морфологию, строение продуктов реакции. На основе оригинальных экспериментальных данных выполнена систематизация результатов и предложена классификация реакций образования труднорастворимых неорганических соединений на границе раздела жидкость-газ в результате взаимодействия между компонентами водных растворов солей металлов и газообразными реагентами.

Заключение и выводы по работе основаны на достоверных экспериментальных результатах, подтвержденных их воспроизводимостью, а также корреляцией и сопоставлением с данными, полученными другими методами и описанными в научной литературе. Детали работы представлялись на Международных конференциях в России и за рубежом. В основе диссертационной работы лежат результаты, представленные в 31 статье, опубликованных в течение 2010-2020 гг. в журналах, представленных в международных базах данных. Большая часть статей опубликована в высокорейтинговых журналах уровня Q1-Q2. Независимая экспертиза и поддержка работы со стороны научных фондов РФФИ и РНФ свидетельствует о высоком научном уровне проведенных исследований.

Практическая значимость диссертации заключается в том, что разработанный в диссертационной работе подход позволяет осуществить низкотемпературный синтез твердофазных соединений и материалов на их основе, представляющих существенный интерес для современного материаловедения. Необходимо отметить, что выявленные закономерности открывают широкие возможности для проявления искусства экспериментатора для проведения синтезов в неравновесных условиях.

Полученные в работе данные о процессах на границе раздела раствор-газ и рекомендации по их использованию для получения новых твердофазных материалов будут полезны для включения в курсы лекций по соответствующим аспектам химии твердого тела, нанохимии и современного материаловедения, а также востребованы исследовательскими

лабораториями Московского государственного университета, Санкт-Петербургского технологического института (технического университета), Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Института химии силикатов РАН и многих других институтов РАН и учебных заведений РФ.

Основная значимость для науки полученных автором диссертации результатов.

В представленной к рассмотрению работе на основании выполненных автором исследований разработаны основные научные положения методологии синтеза твердофазных соединений и материалов с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ, совокупность которых можно квалифицировать как серьезное научное достижение в области химии твердого тела и материаловедения.

Основные результаты данного диссертационного исследования соответствуют паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела, в частности:

- разработка и создание новых методов синтеза твердофазных соединений и материалов с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ (соответствует п.1 паспорта);
- установление закономерностей в классической триаде «состав – структура – свойство» для ряда полученных в ходе исследования твердофазных материалов (п.7);
- изучение влияния условий синтеза на морфологию, кристаллохимические особенности и свойства твердофазных соединений и материалов (п.8);
- изучение диффузии ионов фтора в твердофазных материалах со структурой тисонита (п.6);
- изучение структуры и свойств поверхностей твердых соединений, синтезированных с использованием особенностей границы раздела фаз (п.10).

Диссертация и автореферат отличаются четкостью построения и стройностью изложения, аккуратно оформлены

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

- 1) Станным представляется утверждение о том, что для повышения ионной проводимости путем изовалентных изоморфных замещений используется замещение на катион меньшего размера. Наблюдаемый в диссертации эффект – повышение подвижности фтор-ионов при замещении лантана на скандий следует рассматривать как любопытное исключение, а не общее правило.
- 2) Очевидно, что многие наблюдаемые эффекты, описываемые в диссертации носят неравновесный характер. В частности, это относится к синтезу SmF_3 и EuF_3 , в

неравновесных модификациях со структурой тисонита. В то же время в диссертации отсутствуют упоминания правила ступеней Оствальда.

- 3) Работа сильно бы выиграла, если бы проблеме зародышеобразования и роста кристаллов при низкотемпературном синтезе из раствора на границе раздела было уделено несколько больше внимания. В частности, процесс образования неравновесных зародышей по неклассическому механизму находится в тренде современных исследований.

Указанные замечания и пожелания не снижают общего положительного впечатления от выполненной диссертационной работы. Диссертация и автореферат написаны грамотно, хорошо оформлены. Автореферат диссертации в достаточной степени отражает основное содержание работы.

Заключение

На основании рассмотрения материала диссертации и автореферата считаю, что диссертация Гулиной Л.Б. является завершённой научно-квалификационной работой на актуальную тему, содержит необходимую новизну, практическую ценность, и по совокупности полученных результатов является научным достижением в области химии твердого тела и современного материаловедения. Таким образом, диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Гулина Лариса Борисовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Федоров Павел Павлович

Главный научный сотрудник

Научного центра лазерных материалов и технологий

Доктор химических наук

(05.17.02 – Технология редких и рассеянных элементов; 02.00.01- Неорганическая химия),

Профессор по специальности «Кристаллография, физика кристаллов»

119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук» (ИОФ РАН)

Тел. +7(499)503-87-92

ppfedorov@yandex.ru



ЗАВЕРЯЮ

СЕКРЕТАРЯ

Федорова П.П.

ИОФ РАН

ГЛУШКОВ В.В.

*С отзывом
официально
оппозитива
ознакомлена*

08.06.2022

Л.Б. Гулина