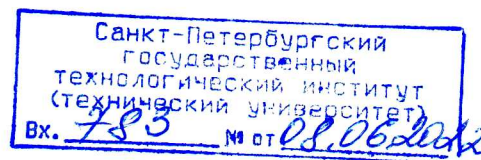


ОТЗЫВ



официального оппонента на диссертационную работу
ГУЛИНОЙ Ларисы Борисовны
на тему: «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 выбранной темы

Диссертация Л.Б. Гулиной посвящена актуальной теме, связанной с разработкой методологии синтеза на планарной границе раздела раствор-газ с использованием химических реакций взаимодействия между компонентами водного раствора и реагентом в газообразном состоянии. Тематика изучения таких реакций имеет фундаментальное значение, т.к. при проведении синтеза на границе раздела фаз реализуется определенный набор условий, способствующий формированию анизотропных нано- и микроструктур, а возможности границы раздела раствор-газ используются к настоящему моменту в достаточно ограниченном количестве методов синтеза. Решение этой проблемы позволяет в условиях «мягкой» химии, без использования ПАВ, при относительно простом оборудовании благодаря особенностям границы раздела, а именно наличию пространственных и диффузионных ограничений, получать неорганические соединения в наноструктурированном состоянии, а также материалы на их основе.

Поэтому вполне логичным и современным подходом является обращение автора диссертации к изучению особенностей процессов на границе раздела раствор-газ и систематизации возможных реакций и продуктов взаимодействия. Этот подход позволяет автору выделить основные типы морфологии образующихся соединений и установить закономерности формирования градиентных пленок, способных трансформироваться в микросветки. Такие материалы перспективны при создании нового типа сенсоров, электрокатализаторов, ионных проводников, магнитных и оптических матриц.

Тематика диссертации соответствует пункту 2 «Индустрия наносистем» из перечня приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и пункту 17 «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов» из перечня критических технологий Российской Федерации (Указ Президента РФ от 07.07.2011 N 899 (ред. от 16.12.2015)).

Степень обоснованности научных положений и выводов

Диссертация Л.Б. Гулиной представляется продуманным и тщательно выполненным исследованием. Выносимые на защиту положения и выводы, в целом, вполне логично вытекают из проведенного исследования. Автор убедительно показывает большие возможности, открывающиеся для получения твердофазных соединений и наноматериалов при проведении синтеза на границе раздела раствор-газ. Научные положения и выводы диссертации базируются на большом объеме экспериментальных результатов, полученных лично автором. Характеризация синтезированных соединений осуществлена с применением комплекса целого ряда современных физико-химических методов исследования. Функциональные характеристики наноматериалов, полученных с помощью реакций на границе раздела раствор-газ сравниваются с параметрами близких по составу продуктов, полученных другими методами. В диссертации дается подробное описание влияния на морфологию и кристаллохимические особенности образующихся соединений различных факторов, таких как концентрации и состав растворов, их pH, наличие комплексообразователей, продолжительность синтеза.

В тексте диссертации подробно описаны все методы, которые Л.Б. Гулина использовала для проведения экспериментальных исследований, удачно дополняющие друг друга. Так, например, взаимосвязь «состав-структура-свойство» при исследовании фторионной подвижности в нанокристаллах фторида лантана базируется на данных рентгенографического анализа, СЭМ, оценке величины удельной поверхности по методу БЭТ, ЯМР спектроскопии и т.д.

Все вышесказанное позволяет заключить, что научные положения и выводы хорошо обоснованы, логично вытекают из материала диссертационной работы.

Достоверность результатов и выводов

В процессе выполнения диссертационной работы автор разработала целый ряд новых методов синтеза твердофазных соединений и наноматериалов, осуществленных с ювелирной тщательностью на границе раздела раствор-газ. Ряд соединений, среди которых оксиды марганца, железа, титана, фториды лантана и скандия, металлическое серебро выступали в качестве модельных объектов, поэтому при их синтезе ряд условий варьировался для определения оптимальных параметров. В обобщающих таблицах 3.2, 3.5, 3.6 приведены результаты синтеза широкого круга соединений, которые подтверждают основные принципы развиваемой методологии. При изучении

функциональных свойств материалов на основе синтезированных соединений автор сравнивает в таблицах 6.1 и 6.2, например, экспериментальные результаты с параметрами близких по составу продуктов, полученных другими методами. В таблице 6.5 приведены коэффициенты диффузии и энергии активации процесса переноса ^{19}F в ряде образцов материалов на основе LaF_3 , различных по морфологии и составу, полученных в рамках данной работы в сравнении с соответствующими параметрами монокристаллических объектов, известными из литературы. При изучении теплового поведения кристаллов ScF_3 новой гексагональной модификации исследования выполнены в вакууме и в среде инертного газа (N_2). Приведенные факты убедительно подтверждают достоверность результатов и выводов работы. Экспериментальные результаты, полученные в процессе подготовки диссертации, а также сделанные автором заключения не противоречат современным научным представлениям.

Научная новизна и значимость

Научная значимость диссертационного исследования Л.Б. Гулиной связана, на мой взгляд, в первую очередь с тем, что она впервые систематизировала экспериментальные результаты по взаимодействию между компонентами водного раствора и реагентами в газообразном состоянии на планарной границе раздела поверхность жидкости-газ без участия ПАВ. В качестве нового научного достижения Ларисы Борисовны хочется выделить разработку физико-химических основ управляемого синтеза нанокомпозитов с градиентной структурой. Интересным новым результатом является возможность синтеза на границе раздела механически напряженных плёнок, способных к трансформации в тубулярные структуры. Впервые предложена гипотеза, объясняющая такую трансформацию действием механических сил, обусловленных градиентами химического состава, морфологии, плотности упаковки структурных единиц и степени гидратации по толщине плёнок, синтезированных на границе раздела жидкость-газ.

Л.Б. Гулина предложила новые маршруты получения композитных материалов с микротубулярной морфологией с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ и показала возможность модифицирования состава поверхности микротрубок с помощью реакций ионного наслаивания.

Диссертантом впервые обнаружена возможность изовалентного допирования нанокристаллов фторида лантана ионами Sc^{3+} , а также установлен факт существенного влияния морфологии, а именно толщины двумерных нанокристаллов фторида лантана на величину коэффициентов диффузии ионов фтора.

Фундаментальную значимость имеет также получение новой полиморфной модификации кристаллов фторида скандия, обладающей анизотропным термическим сжатием. Для развития химии твердого тела и материаловедения в целом большую значимость несет разработка новых, перспективных способов получения твердофазных соединений и наноматериалов с улучшенными функциональными свойствами.

Практическая значимость работы

Результаты диссертационной работы Л.Б. Гулиной имеют несомненную практическую значимость. В первую очередь – это возможность получения новых наноматериалов с улучшенными свойствами, обусловленными, прежде всего, их морфологией. Диссертантом наглядно была продемонстрирована уникальная возможность получения магнитоактивных материалов с настраиваемыми свойствами на основе различных соединений железа, электрокатализаторов разложения воды на основе микроспиралей Fe_2O_3 , электродов состава $\text{Cu}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ электрохимического сенсора на H_2O_2 , платформы для усиления сигнала КРС на основе структур Ag, фотолюминесцентных покрытий состава $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$, новых наноматериалов иониты с кристаллической структурой тисонита, микротрубок Ag/FeOOH реактивно движущихся за счет каталитического разложения H_2O_2 . Несомненно, что представленные материалы, а также многие другие, которые можно получить с использованием данной методологии, представят большой интерес в их широком практическом применении.

Основываясь на результатах, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, Л.Б. Гулина предложила научно-обоснованную методологию синтеза с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ, что можно считать научным достижением, внедрение которого вносит значительный вклад в развитие научного потенциала страны.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности, подтверждение публикаций автора

Диссертация Л.Б. Гулиной написана хорошим научным языком, орфографических ошибок и опечаток практически нет.

Методическую и экспериментальную часть предваряет подробный литературный обзор. Он достаточно полно рассматривает современное состояние проблемы и позволяет автору чётко и грамотно поставить цель и, для её достижения, задачи исследования.

В главе 4 предлагаются новые методические приемы для получения композитных и

градиентно-функциональных материалов, подкрепленные конкретными экспериментальными примерами.

В качестве достоинства диссертации особенно следует отметить наличие Главы 5, в которой обобщаются структурно-химические особенности формирования твердофазных соединений на планарной границе раздела в результате взаимодействия поверхности водных растворов с газообразными реагентами, что можно рассматривать как ценные методические указания при планировании синтеза твердофазных соединений на границе раздела раствор-газ.

Глава 6 посвящена изучению практически важных свойств наноматериалов, полученных с использованием реакций на границе раздела раствор-газ, для решения прикладных задач.

В целом диссертационная работа Л.Б. Гулиной производит хорошее впечатление. Можно отметить ее монографический характер. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Таким образом, рассматриваемая диссертация является цельным завершенным исследованием на актуальную тему, отличающимся новизной, имеющим научную и практическую значимость. Результаты диссертации – достоверны, а выводы и рекомендации – научно обоснованы.

Материалы диссертации обсуждались на научных международных, российских и региональных конференциях, они опубликованы в достаточном количестве статей (31) в рецензируемых российских и высокорейтинговых международных журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus.

По содержанию диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. На с. 170 упоминаются «композитные иерархические структуры на основе Ag/AgCl наночастиц», а на с. 235 автор утверждает, что «Пространственные ограничения зоны взаимодействия приводят к иерархической организации вещества...». Что именно понимается под словосочетаниями «иерархическая структура» или «иерархическая организация»? Эти понятия требуют дополнительных пояснений.

2. Не совсем понятно изложено в диссертации объяснение механизма сворачивания свитков за счет изменения степени окисления Ti(III) – Ti(IV) (ср. 116-117).

3. При описании полученных наноматериалов автор часто интерпретирует их

структуру как фрактальную, однако это делается только на основе визуального восприятия СЭМ-изображений (стр. 139, 153-154, 157 и др.).

4. На рисунке 3.30 (с. 113) с результатами расчета гидрохимических равновесий в 0,01 М водном растворе TiCl_3 в части А представлены гидроксоформы только Ti (III), а в части Б – логарифмы концентраций гидроксоформ в растворе Ti (III, IV). Какой смысл в этих многочисленных графиках? При этом, суммарная концентрация Ti (III, IV), использованная для расчета равновесий, равна 0,01 М, тогда как при синтезе наиболее часто использовались растворы TiCl_3 с концентрацией 0,025 М. Почему?

5. При описании рисунка 3.36 (с. 121) в тексте недостаточно внимания уделено объяснению возникновения интерференционной картины.

6. В диссертации приведены результаты синтеза с использованием газообразного реагента в атмосфере воздуха. Как влияет состав этой смеси на состав продуктов реакции? Наблюдалось ли образование труднорастворимых карбонатов лантаноидов, одновалентного серебра, двухвалентного марганца? Насколько изменятся результаты, если проводить синтез в атмосфере инертного газа?

Перечисленные выше вопросы и замечания существенно не влияют на основные выводы и положения диссертации Л.Б. Гулиной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Ларисы Борисовны Гулиной на тему: «Синтез твердофазных соединений и наноматериалов с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ» является законченной научно-квалификационной работой, которая вносит существенный вклад в химию твердого тела, способствуя тем самым решению фундаментально и практически значимой проблемы получения твердофазных соединений и наноматериалов с использованием возможностей границы раздела раствор-газ. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела по направлениям исследований (пп. 1, 5, 6, 7, 8, 10). Диссертация соответствует требованиями пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, а её автор, Лариса Борисовна Гулина, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Главный научный сотрудник
лаборатории неорганического синтеза
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук (ИХС РАН)
Доктор химических наук по специальности 05.17.11 – технология
силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, профессор
Академик Всемирной академии керамики (World Academy of Ceramics)
Ольга Алексеевна Шилова

Адрес ИХС РАН
199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2
Тел.: +7(812) 325 21 13 (сл.); +7(921) 324 41 71 (моб.)
e-mail: olgashilova@bk.ru
6 июня 2022 г.

Подпись руки О.А. Шиловой удостоверяю
Директор ИХС РАН
Д.т.н. Ирина Юрьевна Кручинина



С отзывом ознакомлена
официального оппонента
08.06.2022
Григорьев А.Б.