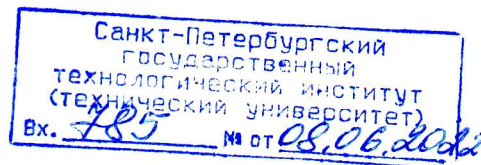


ОТЗЫВ



официального оппонента на диссертацию Гулиной Л.Б. «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 темы. Синтез и исследование структуры и свойств получаемых материалов является постоянной задачей химии твердого тела. Расширение применений тонких пленок в оптике и фотонике, электронике и других областях техники во многом определяет прогресс в данных областях. При этом практическое применение находят пленки получаемые как традиционными методами, развиваемыми многие десятилетия, так и пленки нетрадиционные, например золь-гель, молекулярное наслаивание и т.п. Рецензируемая работа посвящена фактически разработке научных основ нового метода получения тонких пленок как результата проведения реакций на планарной границе раздела между компонентами водного раствора соли и молекулами реагента в газообразном состоянии. Именно появление в результате выполнения диссертационной работы еще одного метода получения пленок, комплексное исследование возможностей метода и демонстрация практически важных характеристик получаемых объектов позволяют утверждать, что тема диссертационной работы актуальна, и работа соответствует современным тенденциям развития химии и науки о материалах. Сравнительная простота и доступность метода является его конкурентным преимуществом, поэтому можно ожидать дальнейших исследований, направленных на развитие этого метода в части получения практически важных результатов.

Содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, излагающих результаты в традиционной последовательности и заключения. В первой главе, которая, по сути, является кратким обзором

литературы, систематизированы представления о механизме и кинетике процессов, протекающих на границу раздела жидкость-газ и приводящих к образованию твердых продуктов. Систематизированы методы синтеза твердофазных соединений на границу раздела раствор – газ. Подчеркивается ожидаемое различие в протекании реакции при ее реализации в присутствии ПАВ образовании мицеллярных структур. Отдельно обсуждаются процессы, приводящие к образованию микротрубок соединений разного типа в результате сворачивания тонких слоев.

В экспериментальной части детально описаны методики синтеза тонких слоев неорганических веществ на границу раздела раствор-газ. Последовательная реализация двух и более процессов была применена для получения композитных пленок. В зависимости от природы газа были получены пленки оксидов, халькогенидов и галогенидов. Перечислены также методики исследования структуры и свойств полученных пленок.

Установлено, что в результате взаимодействия водных растворов солей переходных металлов с соответствующим газами на поверхности раствора образуются пленки труднорастворимых соединений – оксидов, гидроксидов, сульфидов, галогенидов и металлов. Важным результатом является констатация, что пленки, сворачивающиеся в микротрубки, формируются только в узком диапазоне условий. Протекание химических реакций только на границе раздела обуславливает текстурированность структуры пленок – образованию двумерных кристаллов, нанопластин.

Получаемые в результате реакций пленки в работе подвергались дальнейшим химическим и термическим превращениям. Так, например, пленки гидроксида железа превращались в оксид железа, а пленки хлорида серебра – в металлическое серебро. При этом удаётся сохранить заданную пространственную морфологию при химической трансформации тубулярных микроструктур, в том числе и при высокотемпературных обработках. Использование многокомпонентных реагентов, например водных растворов смеси солей катионов, не взаимодействующих между собой, но способных

формировать труднорастворимые соединения под действием газообразного реагента позволило получать пленки тернарных оксидов, халькогенидов и галогенидов.

С точки зрения исследования механизма образования пленок наиболее полная систематизация экспериментальных данных приведена в пятой главе. В работе сформулированы качественные модельные представления о взаимосвязи морфологии поверхностных слоев, образующихся в разные моменты времени при реакции солей с газами, и концентрации солей прекурсоров. В зависимости от условий синтеза на границе раздела раствор-газ возможно формирование тонких протяжённых плёнок неорганических соединений, несплошных плёнок с морфологией фрактальных сетей, а также градиентно-функциональных плёнок. Все образующиеся структуры состоят из аморфных наночастиц или нанокристаллов, в том числе с преимущественной ориентацией, а также их упорядоченных массивов. Поверхность раствора является подложкой, на которой протекает реакция образования продукта. Предполагается смешанный механизм роста пленок – диффузионно-кинетический, хотя убедительных доказательств этого в работе не представлено. Существует диапазон условий, приводящих к формированию на границе раздела жидкость-газ градиентных плёнок, способных при высушивании трансформироваться в тубулярные микроструктуры с морфологией свитков. Основными факторами, характеризующими такие плёнки, являются градиенты химического состава, морфологии, плотности, степени гидратации по их толщине.

Шестая, заключительная глава посвящена изучению свойств полученных материалов, которые представляют потенциальное практической значение. Следует отметить прежде всего получение фторидных материалов с отрицательным коэффициентом термического расширения и с рекордно высокой фторионной подвижностью. Продемонстрированы также перспективы применения материалов в качестве рабочих сред электрохимических сенсоров, катализаторов и сорбентов.

Степень обоснованности научных положений выводов и рекомендаций. Синтез твердых веществ реакциями, протекающими вблизи планарной поверхности раздела фаз, позволяет получать неорганические соединения разных классов в наноструктурированном состоянии. Данный тезис, учитывая пионерский характер работы, обоснован многочисленными примерами синтеза оксидов, сульфидов и фторидов. Важно, что разработанным в диссертации методом можно получать не только бинарные, но и тернарные соединения с использованием растворов смеси прекурсоров, взятых в заданных соотношениях. Химический и фазовый состав всех исследованных в работе пленок подтвержден с помощью современных методов исследования. В результате проведения химических реакций в разных условиях установлено, что морфология пленок определяется не только условиями протекания реакций, но и ограничениями, обусловленными пространственными и диффузионно-кинетическими особенностями реакций на границе раздела жидкость-газ. Таким образом научные положения, связанные с разработкой возможных маршрутов синтеза твердых веществ, принадлежащих различным классам неорганических соединений, в результате химических реакций, протекающих без использования ПАВ на поверхности водных растворов при взаимодействии с газообразными реагентами представляются вполне обоснованными. В результате детальных исследований установлены условия образования пленок со специфической морфологией - ориентированных наноллистов и микротрубок. Последние образуются в результате сворачивания при высушивании пленок с градиентным составом или структурой.

Достоверность и новизна положений, сформулированных в диссертации. Достоверность положений обосновывается использованием комплекса методов исследования состава, структуры и свойств. Результаты оптической микроскопии, например, хорошо дополняют результаты анализа микроструктуры пленок с помощью сканирующей электронной микроскопии. В сочетании с методами фотоэлектронной спектроскопии и

рентгенофазового анализа это позволило достаточно полно охарактеризовать состав, структуру и морфологию объектов, а применение метода ДТА – исследовать термические превращения в образцах. Большинство результатов, приведенных в диссертации, оригинальны и это обосновывает бесспорную научную новизну. Это относится как к пленкам гидратированных оксидов, так и особенно к пленкам фторидов и халькогенидов.

Значимость полученных результатов для науки и практики. В диссертационной работе разработаны оригинальный метод получения тонких пленок различных классов неорганических соединений. Исследованы закономерности образования пленок, влияние условий получения на их свойства. Фазовый состав, и соответственно, свойства получаемых материалов в некоторых случаях уникальны, что показано на примере фторидов лантана и скандия. Это в совокупности составляет научную значимость представленных результатов. Практическая значимость метода, по моему мнению, заключается в возможности переноса получаемых пленок на твердые подложки, тем самым, открывая возможности непосредственного создания приборов, например датчиков химических сенсоров.

Замечания и вопросы по тексту диссертации.

1. Для лучшего понимания механизма образования и роста пленок было бы интересно исследовать начальную стадию их возникновения и кинетику роста. Во всяком случае, это позволило бы различать рост, контролируемый диффузией реагента сквозь пленку, диффузией сквозь поры в пленке и боковой рост за счет присоединения наночастиц продукта реакции. В диссертации для объяснения результатов используются термодинамические характеристики растворов. Реально же рост пленок – процесс кинетический, многостадийный. Вообще, по моему мнению, в диссертации практически не уделяется внимание характеристике пленок с точки зрения их толщины, равномерности, сплошности и пористости. Исследование пористости и морфологии пор важно для понимания механизма роста пленок.

2. В диссертации (см., например, рис. 1.10) отождествляются пленки Лэнгмюра-Блоджетт и пленки, полученные вытягиванием из раствора. Между тем в первом случае, это пленки, перенесенные на подложку с поверхности жидкости, а во втором – это захват растворителя вместе с растворенным веществом на подложку и последующее испарение растворителя.

3. В ряде случаев в состав пленки входят не упоминаемые компоненты. Например, микротрубки FeOON , формирующиеся в результате взаимодействия поверхности водного раствора $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с газообразным NH_3 или пленки диоксида титана. Какова роль кислорода в подобных процессах? Синтезированное соединение никеля, которое может быть описано следующей формулой $\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{CH}_3\text{COO})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Откуда взялся карбонат, если аммиак пропускали над ацетатом никеля?

4. Можно ли двухслойные пленки LaF_3/CdS LaF_3/CuS называть композитами? Все-таки композитами принято называть материалы, состоящие из двух или более фаз, взаимно распределенных друг в друге.

5. В диссертации говорится о направленном движении микротрубок. На рис. 6.4 видно, что они движутся в одном направлении, хотя трубка имеет два выхода. В то же время в приведенном видео (https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acsomega.0c02258/suppl_file/ao0c02258_si_003.avi) одна трубка движется, а вторая – вращается.

Отмеченные замечания и вопросы не затрагивают существа работы, ее научной новизны и обоснованности положений, выносимых на защиту. Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что результаты диссертации можно квалифицировать как научное достижение, заключающееся в разработке и экспериментально-теоретическом обосновании нового метода получения твердых тел.

Автореферат отражает основные положения диссертационной работы, материалы диссертации достаточно полно освещены в публикациях автора.

В целом диссертационная работа Гулиной Л.Б. «Синтез твердофазных соединений и наноматериалов с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ» представляет собой целостную научную работу, в которой автором разработаны теоретические основы нового метода получения пленок, исследованы свойства полученных пленок.

Считаю, что диссертационная работа Гулиной Л.Б. «Синтез твердофазных соединений и наноматериалов с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ» соответствует «Положению о порядке присуждения ученых степеней», утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями). Автор работы - Гулина Лариса Борисовна, достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент,



Михайлов Михаил Дмитриевич

доктор химических наук (02.00.01 - Неорганическая химия),
профессор,

Акционерное общество «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова» (АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова»),
главный научный сотрудник

192271, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д.36, корпус 1

тел.:(812) 386-73-16, факс: (812) 560-10-22; e-mail: info@goi.ru

*Подпись руки Михайлова М.Д. заверено
Менеджер по персоналу ОУПД Пешковская А.А.*



*С отзывом
оппонента*

*официально
ознакомлена*


*08.06.2022
Гулина Л.Б.*