

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 28.06.2022 г. № 58

О присуждении Гулиной Ларисе Борисовне, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Синтез твердофазных соединений и наноматериалов с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ» по специальности 1.4.15. Химия твердого тела принята к защите 22 марта 2022г. (протокол заседания № 55) диссертационным советом 24.2.383.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 935/нк от 17августа 2015 г.

Соискатель Гулина Лариса Борисовна 24 октября 1971 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Синтез методом ионного наслаивания на поверхности кремнезема нанослоев сульфидов металлов I-VI групп» защитила в 2000 году в диссертационном совете, созданном на базе Санкт-Петербургского государственного университета, работает старшим научным сотрудником в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Правительства Российской Федерации.

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный консультант – доктор химических наук, старший научный сотрудник Толстой Валерий Павлович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры химии твердого тела.

Официальные оппоненты:

Шилова Ольга Алексеевна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза;

Федоров Павел Павлович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН), главный научный сотрудник научного центра лазерных материалов и технологий;

Михайлов Михаил Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, Акционерное общество «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова» (АО «НПО ГОИ им. С. И. Вавилова»), главный научный сотрудник научного отделения «Кристалл»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН Ярославцевым Андреем Борисовичем, заведующим лабораторией ионики функциональных материалов, утвержденном директором доктором химических наук чл.-корр. РАН Ивановым Владимиром Константиновичем, указала, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В диссертации разработаны основные подходы в методологии синтеза твердофазных неорганических соединений и наноматериалов с использованием химических реакций на границе раздела между компонентами водного раствора соли и молекулами реагента в газообразном состоянии, что можно квалифицировать как научное исследование, вносящее значительный вклад в развитие фундаментальных представлений химии твердого тела. Новые функциональные материалы, полученные с участием таких химических реакций, перспективны для применения в составе новых высокоэффективных сенсоров, катализаторов, фторионных проводников, оптически активных и люминесцентных материалов, при создании материалов с нулевым коэффициентом теплового расширения и т.д., что вносит значительный вклад в научно-технический потенциал страны. По актуальности, новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований диссертационная работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изм. от 26.05.2020, ред. от 11.09.2021), а ее автор Гулина Лариса Борисовна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Соискатель имеет 63 опубликованные работы, индексируемые в международных базах данных (*Web of Science*, *Scopus*). В том числе, по теме диссертации опубликована 31 статья, и все эти работы проиндексированы в отмеченных международных базах данных, в числе которых 14 публикаций в журналах из первой квартили по данным *ScimagoJournal&CountryRank*. В том числе, в журнале уровня Q1 (*Progress in Natural Science: Materials International*. – 2020. – Vol. 30, № 3. – P. 279-288) опубликован обзор основных результатов, относящихся к способу получения неорганических микроструктур с тубулярной морфологией в условиях синтеза на границе раздела раствор-газ. Авторский вклад соискателя заключается в разработке маршрутов синтеза, методик получения различных видов твердых неорганических соединений в результате взаимодействия на границе раздела между реагентами в водном растворе и в газовой фазе. Автором проанализированы и систематизированы результаты физико-химических исследований синтезированных продуктов, а также подготовлены статьи, в большинстве из которых основной вклад при их подготовке внесен лично соискателем. Работы, опубликованные по теме диссертации, точно и полно отражают основное содержание диссертационного исследования, недостоверные сведения в опубликованных соискателем работах

отсутствуют.

На диссертацию и автореферат поступили только положительные отзывы от:

1. Уварова Николая Фавстовича, доктора химических наук, главного научного сотрудника ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН;

2. Кривошапкина Павла Васильевича, доктора химических наук, доцента, директора научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»;

3. Бузника Вячеслава Михайловича, академика РАН, главного научного сотрудника ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН;

4. Виноградова Владимира Валентиновича, доктора химических наук, директора химико-биологического кластера ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»;

5. Черепанова Владимира Александровича, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого президента России Б.Н. Ельцина;

6. Кауля Андрея Рафаиловича, доктора химических наук, профессора Химического факультета московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, заведующего лабораторией химии координационных соединений;

7. Агафонова Александра Викторовича, доктора химических наук, главного научного сотрудника ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН.

В отзывах указывается, что диссертационная работа по актуальности соответствует современным тенденциям химии и материаловедения, выполнена с применением комплекса современных методов физико-химических исследований, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Сформулированные научные положения, выносимые на защиту, основаны на большом количестве результатов и являются научно обоснованными. Выводы полностью соответствуют целям и задачам исследования, аргументированы и убедительны. В работе решена важная проблема в области получения твердофазных материалов с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ. Совокупность полученных результатов открывает возможность получения новых материалов с перспективными свойствами, что можно квалифицировать как значительное научное достижение.

По своей актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а автор работы заслуживает присвоения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

В отзывах содержится ряд вопросов, замечаний и пожеланий:

1) На стр. 14 указано, что пленки LaF_3 состоят из тонких пластинок, ориентированных перпендикулярно поверхности пленки. Далее сказано, что такие пленки сворачиваются в свитки. Механизм этого процесса не понятен, так как при таком сворачивании должны разрываться или уплотняться контакты между нанолитами, что должно быть энергетически невыгодно.

2) Не ясно, за счет каких сил на поверхности жидкости удерживаются пленки с морфологией трубок, растущих перпендикулярно слою жидкости, представленных на рис. 13М, так как площадь контактной поверхности в этом случае должна быть малой.

3) На стр. 29 приведены примеры быстрого ионного переноса в нанокристаллических образцах чистого и допированного фторида лантана. При этом высокие значения коэффициентов диффузии фторид-ионов объясняются влиянием допирования матрицы LaF_3 катионами меньшего размера Sc^{3+} . При этом совсем не уделено внимания тому факту, что значение коэффициента диффузии анионов в чистом фториде лантана возрастает более чем на 3 порядка величины при уменьшении толщины листа до 6 нм. Это яркий пример размерного эффекта, не отмеченный ранее.

4) Не ясно, что такое “высокоточные микроэлементы” (стр. 30)

5) В работе не сделано выводов о возможном практическом использовании предложенных методик, в частности, каковы перспективы перехода от экспериментов с малым количеством синтезированных наноматериалов к более широкомасштабному синтезу?

6) В работе рассмотрено влияние концентрации реагентов в водном растворе на формирование частиц и материалов, будет ли влиять варьирование параметров газовой среды (состав, давление, температура и т.д.)?

7) Возможно ли данным подходом получать не градиентные, а слоистые структуры, обеспечивая взаимодействие между слоями разного состава?

8) В качестве пожеланий для дальнейших исследований – получить предлагаемым способом фторидные флюориты и провести исследование их суперионных свойств.

9) Остается нераскрытым вопрос от чего зависит направление скручивания пленки при формировании тубулярных структур.

10) При описании морфологии пленки фторида скандия используется определение «фрактальная сеть», тем не менее, в тексте автореферата отсутствует информация, подтверждающая обоснованность использования данного термина, отсутствует оценка фрактальной размерности.

11) Несмотря на разнообразие полученных структур, в тексте автореферата не отражены данные о воспроизводимости методики их синтеза.

12) Приведенное объяснение увеличения подвижности ионов фтора при внедрении атомов скандия в решетку LaF_3 требует дополнительной проверки; не понятно, что подразумевается под упоминаемой «структурной разупорядоченностью». В этой логике для увеличения подвижности скорее стоило обратиться к допированию более крупными, по сравнению с лантаном, катионами.

13) Насколько корректно можно оперировать понятием «произведение растворимости» (стр. 22), если речь идет о гетерофазном процессе, протекающем на границе раздела фаз?

14) Хотя в целом автореферат написан хорошим грамотным языком, к сожалению, в тексте встречаются некоторые небрежности, например, автор постоянно использует термин «тернарные соединения», переложив англоязычный термин ternary в русскоязычную транскрипцию, хотя в отечественной литературе обычно употребляют «тройные соединения»; определения нано- и микроструктурированные не могут относиться к соединениям, а только к материалам (стр. 2); «Разработка и апробация способа...» (пункт 4) вряд ли могут относиться к Положениям, выносимым на защиту; некорректно говорить о «градиенте морфологии» (стр. 24) – она просто различна на разных сторонах пленки и некоторые другие.

15) Как можно было бы рассчитать механические напряжения, которые способствуют трансформации синтезируемой плёнки в микросвитки? Этот вопрос стоило бы осветить в автореферате.

16) Учитывались ли автором при написании диссертации математические модели, развиваемые В.В. Гусаровым в его работах, посвященных образованию свитков в условиях градиентности структуры планарных объектов?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации, а именно тем, что:

– Шилова Ольга Алексеевна, доктор химических наук, профессор, является известным специалистом в области низкотемпературного жидкофазного синтеза твердофазных соединений и функциональных материалов на основе оксидов, технологии получения тонкопленочных покрытий, разработки и исследования наноструктурированных неорганических материалов;

– Федоров Павел Павлович, доктор химических наук, профессор является известным специалистом в области химии твердого тела и кристаллографии; значительное число его работ посвящено изучению состояния многокомпонентных фторидных и оксидных систем, проблемам их получения и кристаллизации, исследованию проводимости в твердых электролитах на их основе;

– Михайлов Михаил Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, является известным специалистом в области неорганической химии оксидов металлов и керамических материалов на их основе. Основная тематика его работ посвящена исследованию многокомпонентных систем оксидных твердых веществ в объемном и наноструктурированном состоянии и их использованию для создания новых оптически активных, люминесцентных, термочувствительных, керамических и др. материалов;

– Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) является организацией, широко известной своими исследованиями по современному неорганическому материаловедению, в частности, в лаборатории ионики функциональных материалов под руководством доктора химических наук академика РАН Ярославцева Андрея Борисовича изучаются процессы ионного транспорта и разрабатываются новые ионопроводящие материалы, что коррелирует с тематикой рассматриваемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана научная концепция получения твердофазных соединений и наноматериалов в результате взаимодействия на планарной границе раздела между компонентами водного раствора и газообразными реагентами без участия ПАВ. Установлено, что вследствие пространственно-диффузионных ограничений возможно получить твердофазные соединения, обладающие многоуровневой иерархической организацией, такие как плёнки, состоящие из 2D нанокристаллов с морфологией наноллистов, в том числе, с преимущественной ориентацией, а также их упорядоченных массивов.

определены условия синтеза массивов наноллистов с толщиной порядка 3-30 нм для ряда соединений H_xMnO_2 , $FeOOH$, CeO_2 , LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 и EuF_3 ; микроструктур с тубулярной морфологией для широкого ряда неорганических

соединений, принадлежащих различным классам: сульфидов металлов с общей формулой M_xS_y [$M - Zn(II), Co(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Sn(II), Bi(III)$] в результате взаимодействия на поверхности растворов солей соответствующих металлов с газообразным H_2S и сульфида мышьяка As_2S_3 – в результате разложения тиосоли под действием HCl ; фторидов металлов с общей формулой MF_3 [$M - La, Ce, Nd, Sm, Eu$] – в результате взаимодействия на поверхности растворов солей лантаноидов и газообразного HF ; оксидов и гидроксидов металлов с общей формулой $M_xO_y \cdot nH_2O$ [$M - Ti(III, IV), Mn(II-IV), Fe(II, III), Ni(II, III), Ce(IV)$] – при взаимодействии на поверхности растворов солей переходных металлов с газообразными NH_3 , O_3 и др. в атмосфере воздуха; металлов Rh, Pd, Ag – в результате взаимодействия на поверхности растворов солей благородных металлов с газообразным N_2H_4 ;

предложена методика синтеза стержнеобразных кристаллов и микротрубок ScF_3 с кристаллической структурой новой гексагональной полиморфной модификации (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$, $a=7,8163\text{\AA}$ и $c=8,0229\text{\AA}$), демонстрирующей отрицательное термическое расширение в диапазоне температур от 93K до 773K;

обнаружены новые эффекты, такие, как образование микроспиралей гидроксида железа в результате деления микротрубок $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ диаметром 10-20 мкм на фрагменты длиной около 5 мкм и сохранение тубулярной морфологии при изменении химического состава микротрубок и микроспиралей гидроксида железа в процессах высокотемпературных превращений на воздухе с образованием Fe_2O_3 или в восстановительной атмосфере при получении микротубулярных структур металлического железа;

предложены объяснения впервые обнаруженных факторов, таких как влияние морфологии, а именно толщины двумерных нанокристаллов фторида лантана на величину коэффициентов диффузии ионов фтора и возможность изовалентного допирования нанокристаллов фторида лантана ионами Sc^{3+} , позволяющие получать материалы с улучшенными значениями подвижности ионов фтора по сравнению с известными твёрдыми электролитами со структурой тисонита.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что:

изложены основы методологии синтеза твердофазных неорганических соединений и наноматериалов с морфологией наночастиц и нанокристаллов, их упорядоченных массивов, плёнок и микротрубок на границе раздела жидкость-газ, вносящие вклад в расширение представлений о процессах образования твердофазных соединений в результате взаимодействия компонентов водного раствора и газообразного реагента на планарной границе раздела фаз без участия ПАВ;

изучено влияние условий синтеза на морфологию, состав и кристаллохимические особенности соединений, образующихся при взаимодействии газообразного реагента с компонентами водного раствора на его поверхности;

определены предпочтительные условия получения в рамках развиваемого метода неорганических наноматериалов различных морфологических типов и составов;

установлены закономерности в системе «условия синтеза-состав-структура-свойство» при исследовании подвижности ионов фтора в наноструктурированных неорганических материалах с кристаллическим строением тисонита;

выявлено влияние градиентов химического состава, морфологии, плотности упаковки структурных единиц (наночастиц или нанокристаллов) и степени гидратации по толщине плёнок, синтезированных на границе раздела жидкость-газ, на их трансформацию в микросвитки.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработаны научные основы и методология синтеза твердофазных соединений в результате взаимодействия на границе раздела жидкость-газ, которые представляют практический интерес и перспективны при создании новых препаративных методов в химии твёрдого тела, позволяющих получать неорганические нано- и микроструктурированные материалы в условиях «мягкой» химии и при сравнительно простом аппаратном оформлении;

предложены способы получения тройных соединений и композитных материалов с микротубулярной морфологией, которые демонстрируют улучшенные функциональные свойства по сравнению с известными из литературы аналогами в объемном и наноструктурированном состоянии;

представлены методические рекомендации по использованию новых неорганических материалов, полученных с помощью развиваемой методологии, в качестве активных элементов высокочувствительных сенсоров, катализаторов разложения перекиси водорода в растворе, электрокатализаторов разложения воды, фторионных проводников с ультравысокой подвижностью ионов для создания нового поколения полностью твердотельных электрохимических устройств, оптически активных, фотонных, люминесцентных, магнитных и др. материалов, а также для дизайна материалов с нулевым термическим расширением.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность полученных результатов обусловлена использованием современных и стандартизированных методов исследования синтезированных соединений, в том числе с применением высокотехнологичного сертифицированного оборудования ресурсного парка СПбГУ. В диссертационной работе реализован комплексный подход при идентификации полученных целевых продуктов современными физико-химическими методами, дополняющими друг друга. Достоверность результатов подтверждена их воспроизводимостью;

теория построена на достоверных и проверяемых экспериментальных данных, интерпретация которых, в целом, соответствует современным представлениям, изложенным в научной литературе по тематике исследования;

идея базируется на анализе практических результатов по синтезу твердофазных соединений и обобщении опыта получения пленочных материалов на границе раздела жидкость-газ;

установлено соответствие авторских результатов исследования свойств синтезированных твердофазных соединений и наноматериалов с характеристиками близких по составу материалов, полученных с помощью других методов и описанных в независимых источниках, в тех случаях, когда такое сравнение является обоснованным;

использован широкий набор различных способов апробации результатов исследования перед научным сообществом, включая представление на достаточном количестве международных конференций, в т.ч. в пленарном докладе на Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и

функциональные материалы», Санкт-Петербург, май 2018, а также поддержка со стороны независимых научных фондов РФФИ (№№ 09-03-00892, 12-03-00805-а и 15-03-08045-а) и РНФ (№№ 16-13-10223 и 16-13-10223-П).

Личный вклад соискателя состоит в разработке маршрутов синтеза и методов получения твёрдых веществ, относящихся к различным классам неорганических соединений с участием химических реакций на границе раздела между водным раствором и газообразным реагентом, участии в экспериментах по синтезу оксидных и галогенидных соединений на границе раздела раствор-газ и их характеристики методами оптической микроскопии, самостоятельном выполнении экспериментальных работ по синтезу фторидов и сульфидов металлов, анализе результатов физико-химических методов исследования, систематизации и обобщении экспериментальных данных и подготовке публикаций по выполненной работе. Результаты, составляющие научную новизну работы, и положения, выносимые на защиту, были получены автором диссертации лично.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие вопросы и критические замечания:

1. В автореферате сказано, что на границе раздела формируются 1D и 2D структуры. Что вы имеете в виду? Что такое D? И как вы понимаете одномерные структуры?
2. Существует три механизма формирования пленки: слоевой, зародышевый, промежуточный. Какой механизм зарождения пленки на границе раздела раствор-газ? Проводились ли исследования, связанные с определением механизма формирования, размера зародышей и прочего?
3. Когда вы переносите пленку с границы раздела, с поверхности воды на твердую поверхность, какой тип связи образуется? Какова адгезия пленки к подложке? Адгезионные характеристики для полупроводниковых систем важны. Насколько пленки будут крепко держаться или легко отслаиваться? Проводились ли такие исследования?
4. Вопрос по слайду 18, по поводу фторида скандия. Вот вы приводите рисунок, и говорите, что у Вас получился стержень микронного размера. Вопрос такой: какие имеются инструменты, чтобы снизить эти размеры?
5. Вы получаете кристаллы, а иногда говорите, что получаете пленки на твердой подложке. Когда вы получаете кристаллы, это твердое тело? Когда ваше синтезированное вещество становится твердым?
6. Правильно ли я понял, что у вас получается пленка Блуджетт-Ленгмюр? Пленка, как физическая сущность, без подложки, без всего?
7. Вы утверждаете, что разработанный метод получения микроструктур с тубулярной морфологией может быть использован для широкого ряда неорганических соединений. Но вы не пытались патентовать этот метод. Насколько он новый?
8. У вас есть отдельный слайд, посвященный перспективам применения. Какая часть информации на основе чужих публикаций? Приведенная ссылка – это ваша работа?
9. Какие максимальные количества веществ вам удавалось получить, используя ваш метод?
10. Делали ли вы попытки масштабирования? Чем они закончились?
11. Как решена проблема деградации свойств под воздействием окружающей среды?
12. Как можно на основе Рамановской спектроскопии исследовать характер сворачивания? Что происходит с Рамановскими спектрами, когда изменяется морфология? И как вообще можно применять этот метод, если такие маленькие размеры образцов, а Рамановская спектроскопия – это только относительные, не

абсолютные измерения. При изменении положения образца могут быть получены разные результаты. Как их можно сравнивать?

13. Вопрос про продолжительность синтеза. В автореферате и в выводах утверждается, что «найденны оптимальные условия синтеза». В другом месте есть фраза, что кроме концентрации и температуры влияние на качество синтеза оказывала длительность обработки, которая «...в зависимости от задач синтеза и кинетики формирования пленки составляла от пяти секунд до двадцати часов». И больше нигде никаких упоминаний о времени процесса не обнаружено, за исключением слайда 26 и рисунка в автореферате, где только схематично показано, что время как-то влияет. Как вы можете прокомментировать этот вопрос? И каким образом можно понять, что оптимальные условия достигнуты? В какой момент времени нужно остановиться, если оно не указано?

14. Вопрос про максимально достигнутый коэффициент диффузии. Во-первых, как вы его определяли, и во-вторых, почему он на несколько порядков выше коэффициентов в других материалах?

15. Как можно сформулировать общие закономерности формирования той или иной структуры в зависимости от концентрации раствора, от концентрации в газовой фазе, когда вы синтезируете сложную многокомпонентную систему?

16. Когда вы синтезируете вещество, получаете материал в заданной форме, с заданными характеристиками, можно ли гарантировать получение определенной морфологии, например свитка определенного размера или пленки определенной толщины, или это эмпирика? Можно ли сформулировать такие требования к условиям синтеза, чтобы получить структуру с заданными параметрами?

17. На плакате 12 приведена реакция, но в правой части уравнения не хватает продуктов реакции, там должен быть еще NH_4Cl . Чем обусловлен выбор аммиака в качестве реагента?

18. Как влияет состояние окружающей воздушной среды на проведение этих процессов? Бывает разная влажность окружающей среды, температура, примеси в составе окружающей среды и т.д.

19. Какой реактор использовался для синтеза?

20. Чем обусловлен выбор перекиси водорода в качестве аналита?

Соискатель Гулина Л.Б. ответила на заданные ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. D – это размерность. В зависимости от того, на каком уровне размерность, это могут быть одномерные наноструктуры, или микроструктуры, или другого уровня. Одномерные структуры в моей работе – это кристаллы, которые имеют протяженность в одном направлении.

2. Механизм образования пленки действительно довольно сложный процесс. Мы считаем, что в начальный момент времени возможно зарождение зародыша, который в дальнейшем увеличивается в размерах. И при этом нельзя сказать, трехмерный он или двумерный, потому что зона взаимодействия на границе раздела сразу ограничивает размеры зародыша по крайней мере в одном направлении. Механизм формирования сложно исследовать, поэтому проводились исследования по кинетике образования пленок. То есть отбирались продукты реакции на разных стадиях взаимодействия: сразу после начала реакции, затем через определенные промежутки и исследовалось, как отличается морфология продуктов реакции. Но нельзя сказать, что все синтезированные вещества кристаллизуются по одному единственному маршруту. То есть в принципе, вопрос зародышеобразования и роста

кристалла нужно решать для каждого соединения в отдельности, потому что в одних случаях мы видим сращивание многочисленных кристаллов, в других случаях – увеличение в размерах образовавшихся единичных, конечного числа зародышей. И тут очень много факторов, которые влияют на этот процесс.

3. Это тема несколько иного исследования, потому что нас больше заинтересовал эффект образования микротрубок, а этому процессу адгезия бы мешала. Однако мы проводили эксперименты, при которых переносили пленки на поверхности разных подложек. Это были стекло, монокристаллический кремний, полимерные подложки, индий-олово оксидные поверхности. Поэтому вопрос адгезии нужно решать под конкретную задачу, для определенного соединения, типа подложки. В общем случае говорить об адгезии пленок нельзя.

4. Инструменты одни и те же, это концентрация и состав раствора. Хотя, отвечая на этот вопрос, отмечу, что стояла задача не уменьшения размера данных стержнеобразных кристаллов, а наоборот, увеличения – с целью получить монокристалл. Поэтому мы пытались решить задачу увеличения размеров. Оказалось, изменяя концентрацию и продолжительность воздействия, удастся получить стержнеобразные кристаллы от одного микрона до семи микрон по длине. В случае образования фрактальных сетей кристаллы увеличиваются до таких размеров, что их можно видеть не только методом электронной микроскопии, но и с помощью оптического микроскопа. А что касается наностержней – я не знаю, зачем они нужны, и пока не решала такую задачу.

5. Пленка или отдельные кристаллы – это мы определяем как различные типы морфологии. Фактически, у нас образуются совокупности кристаллов, которые срачиваются и образуют пленку. То есть пленка – это совокупность кристаллов, как правило, нанокристаллов. Либо еще бывает вариант, когда не кристаллические структуры, а аморфные частицы формируют пленку. В таком случае мы говорим о пленке, состоящей из аморфных частиц. Но, тем не менее, по сплошности, поведению, потому что они формируют покрытие, мы относим такие структуры к пленкам, причем к довольно толстым пленкам, толщиной от 20 до 100 нм.

6. Действительно, у нас есть общее с технологией Ленгмюра-Блоджетт, потому что формируется на поверхности раствора свободно лежащая пленка. Но в пленках Ленгмюра используются поверхностно-активные вещества, а у нас их не было. Пленки Ленгмюра образуются в результате упорядочения амфифильных молекул на границе раздела, а у нас нет такого процесса самосборки, есть процесс образования твердого тела.

7. Метод новый, но мы не патентовали, потому что первые работы мы публиковали в периодических журналах. И когда мы опубликовали несколько работ по данной тематике, то патентовать метод уже не положено. Существует несколько работ последнего десятилетия, в которых авторы тоже наблюдали эффект сворачивания. Но они получили этот результат на пленках, сформированных с использованием поверхностно-активных веществ. Такие структуры с ПАВ есть, но в ограниченном количестве по сравнению с нашей работой. Так, если мы рассмотрели различные классы неорганических соединений, то в литературе можно найти только отдельные работы. Например, как получили оксид-карбонат никеля с участием вируса табачной мозаики, который формировал структуру этого карбоната никеля, и на основе такого соединения удалось получить тубулярные структуры. Так что данная работа действительно новая и масштабная.

8. Да, это наша работа в журнале *Progress in Natural Chemistry*, который принадлежит к первой четверти, и все фотографии, которые представлены на этом слайде, относятся к материалам, которые получены в нашей лаборатории. То есть здесь нет ни одной ссылки, ни одной фотографии, взятой из чужих работ, это только наши. Мы получили микротрубки фторида скандия; сульфид мышьяка, который обладает уникальными оптическими свойствами; трубки гидроксида железа и спирали гидроксида железа; магнитные материалы, в том числе магнитоактивные трубки; микротрубку, приклеенную на поверхность медной проволоки, чтобы использовать её как электрод; далее приведены вольтамперограмма, полученная в этих условиях, и характеристики веществ, которые могут быть использованы в качестве порошкообразных тубулярных материалов, то есть высокая удельная поверхность для оксида марганца и фторида лантана и, кроме того, люминесцентные свойства материала на основе фторида лантана, допированного европием.

9. Для разных соединений количество полученного вещества было различным. Те вещества, которые были испытаны различными методами для исследования разных свойств и возможностей применения, были получены в объемах до одного-двух миллилитров. Это небольшие количества, но достаточные для большинства методов исследования.

10. Мы сейчас работаем над проблемой масштабирования, потому что новый грант у меня называется «Оптимизация условий синтеза...». Но если говорить о масштабировании вообще, то возможно, что его и не нужно масштабировать. За пятнадцать минут или за один час можно получить сотню или две сотни микротрубок. И этого количества вполне достаточно, чтобы использовать их в качестве электрода или электроактивного элемента сенсора.

11. Проблемы с деградацией объектов не отмечено. Оксидные и гидроксидные трубки хранятся на воздухе годами, и ничего с ними не происходит. Но если говорить о фторидных трубках, то, возможно, что на воздухе будут наблюдаться те же процессы, которые идут на поверхности монокристаллов, то есть частичное замещение фтора на карбонат или на оксогруппу.

12. Рамановскую спектроскопию мы использовали для того, чтобы определить градиент состава на двух поверхностях пленки. Так, в случае сульфида металла больше интенсивность металл-сера связи в спектрах от одной поверхности пленки, чем от другой, где могут присутствовать и гидроксидные группы, например, со стороны раствора. Интересно *in-situ* исследовать эту разницу в составе и морфологии пленок. Рамановская спектроскопия – один из методов, которые мы для этого использовали. Что касается особенностей применения метода, сравнивать можно таким образом, что серия измерений по одной поверхности образца и серия измерений по другой поверхности образца дают значительную разницу в среднем. Спектры снимали в разных точках, и это известный способ измерения. Когда такие результаты повторяются, и есть значительная разница в усредненных положениях максимумов, то это уже свидетельство разницы состояний двух поверхностей плёнки.

13. Комментарий по поводу продолжительности синтеза следующий. Действительно, время взаимодействия менялось от пяти секунд до двадцати четырех часов, потому что задачи синтеза часто были разные. Так, при изучении начального этапа формирования пленки короткие промежутки времени были выбраны. Длительность до двадцати четырех часов – для оценки изменений пленки на заключительном этапе. Таким образом было установлено, что после определенного времени, которое является индивидуальным для каждого соединения, пленка

становится сплошной на поверхности раствора, и реакция дальше уже не происходит вследствие ограничения контакта между реагентами. Так на всем временном отрезке, от пяти секунд до двадцати четырех часов, был выбран определенный диапазон, оптимальный для образования той или иной структуры, например, для получения градиентной пленки, которая трансформируется в трубки. В диссертации для каждого соединения, которое было синтезировано, указано, в течение какого времени обработки были получены соответствующие пленки или микроструктуры. Но поскольку соединений довольно много, то перечислить в автореферате параметры времени для каждого из них невозможно, потому что кинетика образования каждого соединения различна.

14. Определяли коэффициенты методом ЯМР диффузиометрии. Все ЯМР исследования были проведены в Германии, в одной из лучших лабораторий ЯМР спектроскопии. Серия измеренных образцов включает в себя образцы разной морфологии (с разной толщиной листов) и разного состава: чистый фторид лантана, допированный стронцием, допированный скандием. Все объекты были исследованы в одной лаборатории, т.е. эти результаты можно между собой сравнивать. Более того, значения для монокристалла фторида лантана определены также методом диффузиометрии теми же авторами, которые обрабатывали результаты ЯМР спектроскопии для наших наноструктурированных образцов.

15. Сначала мы рассчитываем систему, смотрим модель гидрохимических равновесий в системе. Определяем, какое вещество будет предпочтительнее образовываться в начальный момент времени. Таким образом, оценивается сначала возможность течения реакций, а потом уже проводятся непосредственно эксперименты и исследуется кинетика реакции. Двухкомпонентные системы действительно исследовать наиболее сложно, поэтому в работе только намечены маршруты и приведены примеры, но это не основной результат.

16. Да, отчасти такие требования возможно сформулировать. Но для каждой системы должны быть свои условия. Оксид нельзя сравнивать с фторидом, в этих системах все будет по-разному. А вот в какой-то отдельной хорошо изученной системе можно сформулировать подобные закономерности. Например, фторид лантана может быть получен с определенной морфологией трубок или пленки, синтезированы более толстые или тонкие листы, упорядоченные или неупорядоченные и т.д.

17. Да, на слайде приведена схема процесса, а не уравнение реакции. Выбор аммиака обусловлен его доступностью. Мы проводили синтез на воздухе, без использования сложного оборудования и инертного газа. Это является достоинством метода, что можно с использованием простых реагентов, как в данном случае с аммиаком, получать пленки, состоящие из двумерных нанокристаллов лепидокрокита или частиц магнетита Fe_3O_4 . Относительную простоту подхода можно считать его преимуществом по сравнению с методами, использующими более сложное оборудование и реагенты.

18. Синтез проводился в стандартных реакторах, объемом 50 миллилитров. Большого влияния температуры за окном на результаты синтеза не отмечено. Влажность воздуха в лаборатории была обычной.

19. Было использовано несколько типов реакторов. Часть из них была закрытого типа, синтез проводился в стационарных условиях, при этом газообразный реагент получался простым испарением из емкости концентрированного раствора. Например, раствор плавиковой кислоты был источником газообразного

фтороводорода, которого было достаточно для образования твердофазного соединения фторида металла. Часть реакций, например с озоном, аммиаком, гидразином была проведена в проточном режиме. В этом случае емкость с жидкофазным реагентом помещалась в реактор проточного типа, а газообразный реагент подавался направленно.

20. Выбор перекиси водорода в качестве аналита обусловлен возможностью сравнения результатов с литературными данными. В данном случае, известно, что использование оксидной матрицы на основе кристаллов бирнессита в качестве сенсора на перекись водорода является актуальной задачей, потому что это один из самых интересных биологических объектов. Это соединение может образовываться в организме, и поэтому такие сенсоры должны развиваться. В данном случае мы использовали наше умение получать бирнессит, соединение с уникальной кристаллической структурой. А его морфология упорядоченных листов обеспечивает кратчайший путь для электронов, и таким образом получаются хорошие характеристики предложенного сенсора.

Диссертация Гулиной Ларисы Борисовны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, имеющую значительную научную и практическую ценность для развития химии твердого тела, полностью соответствует критериям, установленных пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями), в которой на основании выполненных автором исследований разработаны основные положения методологии синтеза твердофазных соединений в результате взаимодействия на планарной границе раздела между компонентами водного раствора и реагентами в газообразном состоянии, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области препаративной химии твердого тела, которое вносит значительный вклад в создание и развитие новых неорганических наноматериалов.

На заседании 28 июня 2022 года диссертационный совет принял решение за разработку основ методологии синтеза твердофазных соединений и наноматериалов с участием химических реакций на планарной границе раздела раствор-газ присудить Гулиной Л.Б. ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, участвовавших в заседании, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки), из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 19; против присуждения ученой степени – нет; воздержались – нет.

Председатель диссертационного совета
доктор химических наук, профессор
Алексеевич

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент
Алексеевич

28 июня 2022 г.



Малыгин Анатолий

Мялков Анатолий