

«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
д.х.н., чл.-корр. РАН

Иванов Владимир Константинович

« » 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

на диссертацию 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 научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела в диссертационный совет 24.2.383.03 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Диссертация Гулиной Л.Б. посвящена разработке методологии синтеза твердофазных неорганических соединений, основанной на использовании химических реакций на границе раздела между компонентами водного раствора соли и молекулами реагента в газообразном состоянии. Автором показано, что предложенные подходы к синтезу позволяют в условиях «мягкой» химии получать новые функциональные нано- и микроструктурированные материалы, в том числе градиентные, демонстрирующие уникальные физико-химические свойства. Развиваемая методология имеет особое значение для получения неорганических структур с морфологией микросветков, поскольку ранее подобные материалы создавались по технологии сворачивания напряженных многослойных гетероструктур, полученных в результате многостадийного синтеза на поверхности твердых тел с привлечением дорогостоящего оборудования. Развитие новых относительно простых методов получения наноматериалов является актуальным направлением препаративной химии твердого тела и современного материаловедения в целом. Изучение особенностей реакций на поверхности водного раствора, влияния условий синтеза на морфологию, состав и кристаллохимические особенности синтезированных соединений имеет фундаментальное значение для развития представлений о формировании твердофазных соединений в неравновесных условиях на границе раздела раствор-газ. В этой связи диссертационное исследование Гулиной Л.Б. представляет большой научный и практический интерес, и актуальность данной работы не вызывает сомнений.

Научная новизна исследования заключается в разработке основ методологии синтеза твердофазных неорганических соединений и материалов в результате взаимодействия между компонентами водного раствора и реагентами в газообразном состоянии на планарной границе раздела поверхность жидкости-газ. Развиваемый подход

направлен в первую очередь на изучение обменных и окислительно-восстановительных реакций на границе раздела без применения ПАВ, что отличает его от большинства работ, посвященных исследованию процессов самосборки и упорядочения на границе раздела раствор-газ. В работе впервые выполнена систематизация реакций образования труднорастворимых соединений в результате взаимодействия на планарной границе раздела и обосновано заключение о формировании в таких условиях синтеза соединений с многоуровневой иерархической организацией. Можно отметить следующие **новые результаты исследования**:

- Установлены условия синтеза массивов нанолентов с толщиной 3-30 нм ряда соединений H_xMnO_2 , $FeOOH$, CeO_2 , LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3 .
- Определены условия образования микротрубок (свитков) ряда соединений сульфидов, фторидов, оксидов и гидроксидов металлов, а также благородных металлов в результате реакций гидролиза, обмена, разложения, окисления и восстановления. Показано, что трансформация плёнок в микросвитки происходит в результате действия механических сил, обусловленных градиентами химического состава, морфологии, плотности упаковки структурных единиц (наночастиц или нанокристаллов) и степени гидратации по толщине плёнок, формирующихся на границе раздела жидкость-газ.
- Синтезированы стержнеобразные кристаллы и микротрубки 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 93К до 773К.
- Получены новые данные о влиянии морфологии материала, а именно толщины двумерных нанокристаллов фторида лантана на величину коэффициентов диффузии ионов фтора. Показана возможность изовалентного допирования нанокристаллов фторида лантана ионами Sc^{3+} , позволяющая получить материал со значительно улучшенными значениями подвижности ионов фтора по сравнению с известными ранее твёрдыми электролитами со структурой тисонита.
- Предложены новые маршруты создания тернарных соединений и композитных материалов с микротубулярной морфологией с участием химических реакций на границе раздела раствор-газ.

Полученные автором диссертации результаты представляют высокую **значимость** для развития фундаментальных представлений химии твердого тела об особенностях формирования кристаллических и аморфных твердых веществ с использованием реакций на поверхности водных растворов электролитов. Основы методологии синтеза твердофазных соединений на границе раздела жидкость-газ будут востребованы при разработке новых препаративных методов в химии твёрдого тела, позволяющих получать неорганические нано- и микроструктурированные материалы в условиях «мягкой» химии и при сравнительно простом аппаратном оформлении. Практическая значимость работы обоснована возможностью применения новых твердофазных материалов, полученных с использованием развиваемого метода, в качестве катализаторов и электрокатализаторов, активных элементов сенсоров, твердых электролитов с высокой подвижностью ионов фтора, люминесцентных, магнитных и оптических материалов, а также материалов с нулевым термическим расширением.

Соответствие тематики диссертационной работы паспорту специальности.

Тематика и содержание диссертации Л.Б. Гулиной соответствуют паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела, в частности в пунктах 1. – разработка методов синтеза твердофазных соединений и материалов, 3. – изучение зародышеобразования и химических реакций на границе раздела фаз, 5. – изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов, 6. – изучение динамики и диффузии ионов в твердофазных соединениях и материалах, 7. - установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и

материалов, 8. – изучение влияния условий синтеза на свойства твердофазных соединений и материалов, 10. – структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания объектов и методов исследования (глава 2), изложения основных результатов проведенных исследований (главы 3-6), заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и приложения.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведена оценка достоверности результатов, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы и основных публикациях автора по теме диссертации. В первой главе на основе анализа литературы рассматриваются предпосылки для изучения химических реакций на границе раздела раствор-газ. Глава 2 посвящена описанию методик синтеза соединений в условиях химических реакций на границе раздела, а также способов характеристики продуктов реакций и исследования свойств полученных наноматериалов с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа.

Основные результаты исследований включают в себя результаты синтеза индивидуальных неорганических соединений на границе раздела водный раствор соли металла-газообразный реагент (глава 3), а также тернарных соединений и композитных материалов (глава 4). В главе 5 обсуждаются структурно-химические особенности формирования твердофазных соединений на планарной поверхности водных растворов и формулируются основные принципы развиваемого подхода. Глава 6 посвящена изучению практически важных свойств наноматериалов, полученных с использованием реакций на границе раздела раствор-газ, для решения прикладных задач.

Общий объем работы составляет 313 страниц, включая 164 рисунка и 14 таблиц. Список литературы содержит 440 наименований.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, дополняющих друг друга, и подтверждается их воспроизводимостью, корреляцией и сопоставлением с данными, полученными другими методами и описанными в научной литературе. В основе диссертационной работы лежат результаты, представленные в докладах на 20 научных конференциях и в 31 статье, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus. 14 работ, включая обзор 2020 г., опубликованы в журналах, относящихся к первому квартилю (Q1).

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях, занимающихся синтезом, исследованием строения, кристаллохимических особенностей и свойств твердофазных неорганических соединений, ионного транспорта, теплового расширения, электрохимической и каталитической активности твердых тел, разработкой новых функциональных нано- и микроструктурированных твердофазных материалов и электромеханических систем на их основе.

Полученные в работе данные представляют интерес для исследовательских групп и лабораторий ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институт проблем химической физики, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

РАН, а также ведущих высших учебных заведений, таких как федеральные государственные бюджетные образовательные учреждения высшего образования Московский государственный университет (МГУ), Новосибирский государственный университет (НГУ), Воронежский государственный университет (ВГУ), Воронежский государственный технический университет, (ВГТУ), Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ) и ряда других высших учебных заведений РФ.

Полученные результаты представляют интерес при разработке учебных курсов по разделам химии твердого тела, нанохимии и современного материаловедения.

При рассмотрении диссертации возникли следующие замечания:

1. Желательно было бы подробнее изложить в тексте диссертации основные закономерности синтеза тернарных соединений на поверхности водного раствора смеси солей (параграф 4.3). Всегда ли сохраняется соотношение концентраций ионов металлов в смеси растворов реагентов и в составе твердофазного продукта реакции? На основе каких данных можно прогнозировать состав и строение тернарных соединений, образующихся при взаимодействии на поверхности раствора смеси солей? В частности, почему при обработке озоном раствора, содержащего катионы Mn^{2+} и Cu^{2+} , образуются кристаллы Cu-замещенного бирнессита (С. 183-187), а при обработке аммиаком раствора, содержащего катионы Mn^{2+} и Fe^{3+} (С. 187-195), — гетерогенная плёнка с градиентом состава по толщине?
2. Непонятно каким образом оценивался вклад различных составляющих в составе электродов предложенного сенсора на H_2O_2 (параграф 6.4)?
3. В работе выполнен синтез на границе раздела раствор-газ кристаллов различных неорганических соединений, свойства которых, например, смачиваемость поверхности имеют значительные расхождения. Стоило бы обсудить возможные механизмы роста кристаллов на границе раздела, и какое влияние оказывает на них гидрофобность/гидрофильность их поверхностей.
4. Автор отмечает, в том числе и в выводах, рекордную подвижность ионов фтора нанокристаллов состава $La_{0,93}Sc_{0,07}F_3$ среди материалов со структурой тисонита. Причем коэффициент диффузии ионов фтора при изовалентном допировании фторида лантана ионами Sc^{3+} оказался больше, чем в образцах состава $La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$. Этот результат представляется как минимум неожиданным и, безусловно, нуждается в дополнительном обсуждении. Стоило бы сопоставить ионную проводимость таких материалов. Известно, что подвижность, найденная с помощью ЯМР, далеко не всегда однозначно коррелирует с ионной проводимостью. В частности, стоило бы отметить и каким методом в литературе изучалась подвижность для приведенных в последующей таблице материалов, с которыми проводится сравнение.

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о выполненной диссертационной работе и не затрагивают сущности выносимых на защиту положений. В работе представлен большой объём экспериментального материала и его глубокий анализ. Диссертация и автореферат написаны грамотно, оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11 - 2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления». Автореферат диссертации в достаточной степени полно отражает общее содержание диссертационной работы.

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и выступления соискателя на научном семинаре в ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, можно полагать, что диссертация Гулиной Ларисы Борисовны представляет собой завершённую 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.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании секции физической химии Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, протокол № 3 от 20 апреля 2022 г.

Отзыв составил:

Доктор химических наук (специальность 02.00.01. – неорганическая химия),
член-корреспондент РАН
Ярославцев Андрей Борисович
Заведующий лабораторией ионики функциональных материалов
Тел. +7(495)633-85-62
e-mail: yaroslav@igic.ras.ru



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
Тел. +7(495)952-07-87, факс +7(495)954-12-79
E-mail: info@igic.ras.ru



С отзывом ведущей организации
ознакомлена 08.06.2022 