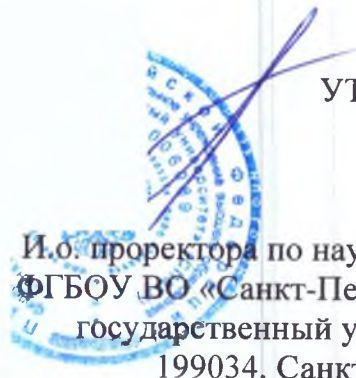


УТВЕРЖДАЮ

  
И.о. проректора по научной работе  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет»  
199034, Санкт-Петербург,  
Университетская наб., дом 7/9  
Микушев Сергей Владимирович

17 января 2019

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**на диссертационную работу Помеловой Татьяны Александровны «Получение и исследование наночастиц слоистых халькогенидов лантаноидов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия**

Диссертационная работа Помеловой Татьяны Александровны представляет собой научно-квалификационную работу в области неорганической химии, наноматериалов и посвящена разработке методов синтеза наночастиц большого ряда слоистых халькогенидов лантаноидов, исследованию их структуры, морфологии и физико-химических свойств.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что ее содержание находится в русле задач современного материаловедения, связанных с развитием методов получения двумерных объектов с новыми, по сравнению с трехмерными аналогами, функциональными свойствами. Развиваемый в диссертационной работе метод жидкофазной эксфолиации является одним из перспективных методов получения наноматериалов, ранее не применявшимся для слоистых халькогенидов редкоземельных элементов. Вместе с тем, получение наночастиц халькогенидов лантаноидов является важной задачей, поскольку материалы на их основе перспективны, прежде всего, для катализа и для солнечной энергетики. Таким образом, актуальность диссертационной работы Т.А. Помеловой определяется не только ее направленностью на развитие методов синтеза наноматериалов, но и задачами получения наночастиц конкретного состава, структуры, морфологии, обладающих конкретным спектром функциональных свойств.

В диссертационной работе Т.А. Помеловой успешно решены следующие конкретные задачи: оптимизация методик синтеза прекурсоров для получения наночастиц – слоистых сульфидов и теллуридов лантаноидов состава  $KLnS_2$  ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ ),  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ),  $LnTe_3$  ( $Ln = La, Ho$ ); разработка способов получения наночастиц сульфидов и теллуридов лантаноидов методом прямой жидкофазной эксфолиации в полярных органических растворителях при ультразвуковой обработке; исследование полученных суспензий

наночастиц и пленок халькогенидов, их структуры, размера и формы частиц, магнитных и люминесцентных свойств.

В ходе работы использован ряд современных методов и приемов неорганического синтеза и комплекс физико-химических методов исследования, реализованных на современной приборной базе. Исследования проводились методами порошковой дифрактометрии, просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии, энергодисперсионного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии, фотонной корреляционной спектроскопии.

Диссертационная работа по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата наук. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, изложена на 122 страницах, включая 21 таблицу, 38 рисунков и библиографический список, содержащий 173 литературных источника.

**К наиболее научно значимым и новым результатам относятся:**

1. Разработанные методики газотранспортного синтеза слоистых теллуридов  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ), ампульного синтеза сульфидов  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и высокотемпературного твердофазного синтеза сульфидов  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ).
2. Методики ультразвукового диспергирования и получения устойчивых коллоидных растворов слоистых сульфидов и теллуридов лантаноидов  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) в органических растворителях различной природы в отсутствие ПАВ.
3. Впервые полученные нанопластины халькогенидов лантаноидов с толщиной 1-15 нм, существенно меньшей размеров прекурсоров (50-600 нм).
4. Обнаруженное увеличение интенсивности люминесценции пленок  $\text{KLaS}_2:\text{Ln}'$  ( $\text{Ln}' = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ), получаемых фильтрованием дисперсий, по сравнению с интенсивностью люминесценции объемных образцов.
5. Выращенные монокристаллы  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ), и  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и результаты их структурных исследований.
6. Впервые синтезированные 3 соединения  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), в том числе, в монокристаллическом состоянии.
7. Результаты комплексного исследования суспензий наночастиц и пленок слоистых халькогенидов лантаноидов, подтверждающие присутствие малослойных наночастиц, сохраняющих фазовый состав и спектроскопические свойства объемных образцов.

**Достоверность результатов** диссертации определяется тем, что работа выполнена на современном научном и методическом уровне с использованием современной приборной базы и комплекса независимых методов, а также статистической обработкой полученных результатов, Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью и взаимной согласованностью экспериментальных значений физико-химических свойств, их сравнением с литературными данными, широкой апробацией работы.

**Практическая значимость результатов** диссертационной работы обусловлена тем, что разработанные методы диспергирования слоистых халькогенидов лантаноидов, получения устойчивых коллоидных растворов их

наночастиц и пленок могут быть использованы при направленном синтезе новых материалов, наноматериалов и нанокompозитов. Факт увеличения интенсивности люминесценции допированных пленок  $\text{KLaS}_2:\text{Ln}$ , полученных из коллоидных растворов, по сравнению с люминесценцией объемных образцов, может найти применение при производстве материалов для оптики.

Реализованный методологический подход к получению и исследованию наночастиц может быть распространен на широкий круг слоистых соединений с различной структурой и составом слоев. Кристаллохимические данные для новых соединений, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, вошли в банки структурных данных. Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в педагогическом процессе при подготовке специалистов по направлениям «Химия» и «Химия, физика и механика материалов».

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургским государственным университетом, Национальным исследовательским Нижегородским государственным университетом им. Н.И. Лобачевского, Самарским государственным техническим университетом, Белорусским государственным университетом, Национальным исследовательским Новосибирским университетом, Уральским федеральным университетом, Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева; Санкт-Петербургским государственным технологическим институтом, Санкт-Петербургским политехническим университетом имени Петра Великого, представлять интерес для академических институтов материаловедческого профиля; Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Института химии твердого тела УрО РАН, Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, а также других организаций и предприятий, работы которых связаны с получением и исследованием наноматериалов

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Автор упоминает, что одним из факторов выбора объектов в работе была их устойчивость на воздухе. Было бы интересно узнать, если такие данные имеются у автора, насколько, в итоге, устойчивыми по отношению к окислению и гидролизу получились рассматриваемые в работе объекты, в частности, в сравнении друг с другом?
2. В диссертации описаны условия получения суспензий халькогенидов лантанойдов. В частности, указано, что полученные дисперсии центрифугировали при 2000-3500 об/мин 10 минут для осаждения крупных частиц. Однако этой информации совсем не достаточно для описания и воспроизведения эксперимента. Правильнее было бы приводить фактор разделения (RCF), связанный с радиусом ротора центрифуги или создаваемое ускорение в единицах g. Какие значения фактора разделения использовались в работе?
3. Описывая полученные пленки  $\text{LnTe}_3$ , автор отмечает, что «отсутствие полос, характерных для растворителей в ИК- и КР-спектрах (рис. 24) говорит о том, что, даже если некоторая сольватация или/и сольволиз и происходит, то эти процессы обратимы». Позволяют ли точность и пределы обнаружения проведенного в работе ИК- и КР- анализа

достоверно констатировать отсутствие сольватации или ковалентного связывания молекул растворителя после сушки)? Можно ли сделать аналогичное утверждение для пленок  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ?

4. Из текста диссертации не совсем понятно, снимались ли спектры КР или ИК-спектры наночастиц в растворах?
5. Автор описывает получение допированных образцов  $\text{KLaS}_2:\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}$ ) и их характеризацию. При этом упоминается, что «Продукты охарактеризовали методами РФА, КР- и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии». Хотелось бы более детально знать, удалось ли, и как именно, на основании данного набора методов доказать факт допирования?
6. Структурные данные не всегда полно представлены: так, не представлены тепловые эллипсоиды для теллурида гольмия  $\text{HoTe}_3$  и некоторых тройных сульфидов  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ , что затрудняет оценку качества определения структуры.
7. Ряд физических свойств измерен для объемных образцов. Что можно ожидать, например, в поведении магнитных свойств диспергированных образцов?
8. Хорошо известно, что свойства наночастиц существенно зависят от их размера. Можно ли получать наночастицы с более узким распределением по размерам, а не только 2-20 нм и латеральными размерами 50-600 нм, (очевидно, что это различие в размерах достаточно велико)?

Приведенные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертационное исследование Т.А.Помеловой выполнено на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне. В работе содержится решение задач, имеющих существенное теоретическое и практическое значение для развития неорганической химии халькогенидов лантаноидов.

Представленные в работе результаты достоверны, их интерпретация, выводы и заключения обоснованы.

Полученные результаты обладают несомненной новизной и стимулируют дальнейшее развитие исследований в области неорганической химии наноструктурированных материалов и развитие методов синтеза с использованием приемов жидкофазной эксфолиации.

Работа получила хорошую апробацию, ее результаты доложены на российских и международных конференциях. По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи (все в журналах из базы Web of Science), а также 6 тезисов докладов.

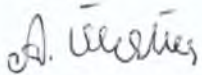
Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по следующим пунктам: п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».


Таким образом, диссертация Т.А.Помеловой «Получение и исследование наночастиц слоистых халькогенидов лантаноидов» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, решающую задачи получения

новых знаний о методах синтеза и свойствах наноразмерных материалов, имеющие важное значение для развития неорганической химии халькогенидов лантаноидов. Работа по своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Татьяна Александровна Помелова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 — неорганическая химия.

Отзыв подготовлен д.х.н., профессором И.А. Зверевой.  
Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» 15 января 2019 года, протокол № 91.08/13-04-1.

Тойка Александр Матвеевич,   
доктор химических наук (специальность – 02.00.04 – физическая химия),  
профессор по кафедре химической термодинамики и кинетики,  
профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики  
Санкт-Петербургского государственного университета.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»  
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9  
Тел. (812)-4284052. e-mail: a.toikka@spbu.ru

Зверева Ирина Алексеевна,   
доктор химических наук (специальность – 02.00.01 – неорганическая химия),  
профессор кафедры химической термодинамики и кинетики,  
Санкт-Петербургского государственного университета.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»  
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9  
Тел. (812)-4284993. e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

  
*И. А. Зверевой  
А. М. Тойки*  
23.01.2019