

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации 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.

После открытия графена и установления его уникальных свойств многие лаборатории мира стали обращать внимание на многообразие двумерных объектов, состоящих из неодинаковых атомов. Получение таких объектов потребовало разработки новых препаративных методов, принципиально различающихся подходами – «складывание» атомов в сверхтонкие слои или расщепление трехмерных объектов с получением практически двумерных слоев. К настоящему времени довольно подробно исследованы свойства некоторых типов двумерных объектов. К таковым можно отнести дихалькогениды некоторых переходных металлов, двойные слоистые гидроксиды, некоторые сложные оксиды и прочие материалы. Подавляющее число таких объектов представляет собой ковалентно-связанные двумерные системы, в трехмерном состоянии связанные между собой Ван-дер-ваальсовыми силами, и их расщепление осуществляется вдоль Ван-дер-ваальсовых щелей. Гораздо меньше известно о возможности получения двумерных объектов из соединений, в которых химическая связь содержит значительную ионную компоненту. К таким соединениям относятся и производные редкоземельных элементов, которые стали объектом изучения в данной работе. И если актуальность исследования

определяется выбором объектов, то новизна заключается в создании схемы-последовательности синтеза, где на первом этапе предложены оригинальные методики получения массивных объектов, а на второй стадии – изготовление из двумерных материалов методом жидкостной эксфолиации под действием ультразвука.

Диссертационная работа Помеловой Т.А. построена по классическому типу. Она открывается введением, состоит из 3-х глав – обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, и завершается заключением, выводами и списком цитируемой литературы (173 источника). Диссертация изложена на 122 страницах текста и проиллюстрирована 38 рисунками и 21 таблицей. Во введении обосновывается актуальность темы, указывается научная и практическая новизна, а также формулируются цель и задача исследования и положения, выносимые на защиту.

В работе Помеловой Т.А. разработан подход к синтезу двумерных материалов, основанных на различных халькогенидах лантаноидов. В качестве объектов исследования выбраны соединения двух типов. Первый – это бинарные трителлуриды лантана (как легкого РЗЭ) и гольмия (как тяжелого РЗЭ), кристаллические структуры которых содержат очевидные слоистые фрагменты, связанные Ван-дер-ваальсовыми силами. Второй тип объектов представлен двумя группами сульфидов – тройными $KLnS_2$ и четверными ALn_2CuS_6 ($A = K, Cs$), общей особенностью которых является наличие ионных взаимодействий между слоями (блоками) кристаллической структуры. В каждом случае автору удалось разработать полный синтетический цикл, состоящий из оригинального

метода получения массивных образцов и монокристаллов и метода жидкостной эксфолиации для получения коллоидного раствора с последующим выделением двумерных объектов из него. На каждом этапе работы проведен логичный выбор препаративного метода и его оптимизация, что позволило получить чистые массивные образцы. Осуществлен экспериментальный выбор растворителя для получения коллоидных растворов, свойства раствором изучены и найдены методы получения из него двумерных материалов (пленок), свойства которых также охарактеризованы.

Значительной частью работы явилась разработка методов синтеза массивных сульфидов и теллуридов лантанидов. В ходе выполнения диссертации Помелова Т.А. получила известные халькогениды лантаноидов методами химических транспортных реакций, реакций в расплавах полихалькогенидов и галогенидов щелочных металлов, разработала конкретные условия сульфидирования карбонатов с целью получения простых и сложных сульфидов лантанидов. В том числе, получены три новых четверных сульфида лантанидов и определена их кристаллическая структура. Для расщепления массивных образцов с целью получения двумерных объектов Помеловой Т.А. разработана методика жидкостной эксфолиации под действием ультразвука, но без применения ПАВ. Таким образом, основой представленной работы стал неорганический синтез в его различных вариантах, что соответствует п.1 паспорта специальности «Неорганическая химия» – «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе».

Свойства полученных коллоидных растворов исследованы различными методами, откуда получена информация об эффективном размере и концентрации наночастиц. Показано, что форма и соотношение размеров частиц сохраняются при получении пленок, обладающих преимущественной ориентацией. К интересным и потенциально практически важным результатам относится наблюдение эффекта существенного усиления интенсивности люминесценции при переходе из объемного в двумерное состояние тройного сульфида $KLaS_2$, допированного катионами Eu, Sm или Tb. Следовательно, имеется очевидное соответствие работы п.5 паспорта специальности «Неорганическая химия» – «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Суммируя, можно отметить, что основным достижением диссертационной работе Помеловой Т.А. стала разработка методов получения двумерных объектов из массивных на основе простых и сложных слоистых теллуридов и сульфидов лантаноидов с применением метода жидкофазной эксфолиации и изучение основных свойств полученных объектов.

По диссертации имеются отдельные замечания:

1. При определении свойств коллоидных растворов, содержащих двумерные частицы исследуемых халькогенидов, автор не приводит точность определения тех или иных величин. В частности, при анализе величин концентраций, сведенных в таблицу 13, хотелось бы понять, для $KYbS_2$ одинаковые или разные максимальные концентрации достигаются в

- ацетонитриле, этаноле и изопропаноле, если они представлены как 11, 9 и 10 мг/л без указания точности определения?
2. В таблице 7 приведены параметры уточнения кристаллической структуры HoTe_3 , из которых следует, что при относительно невысоком R-факторе ($R = 6.26\%$) наблюдаются остаточные пики с максимальной высотой $10.031 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Такие пики могут свидетельствовать как о завышении симметрии, так и о наличии разупорядочения в виде дополнительных частично заселенных позиций. Однако в тексте диссертации не указано, проводился ли соответствующий анализ.
 3. На рисунке 30 (страница 85) приведены данные о распределении электронной плотности в прямом пространстве с помощью функции электронной локализации (ELF) для KLa_2CuS_6 . Этот рисунок ничего не дает для понимания электронного строения соединения, поскольку на нем не указана величина ELF, а если это проекция, то не показано, какой цвет отвечает тому или иному уровню локализации. Следовательно, из рисунка судить, в частности, о наличии Ван-дер-ваальсовой щели невозможно. Более того, из приведенных на том же рисунке (часть Б) дисперсионных кривых хорошо видна сильнейшая анизотропия электронной структуры, на что прямо указывает отсутствие дисперсии по линиям Γ -X и Z-U и сильная дисперсия по линиям X-S, Y- Γ и U-S.
 4. Из рисунка 30 сложно сделать вывод о том, является полупроводник прямозонным или нет. В таких случаях корректным считается метод Кубелки-Мюнка для определения ширины запрещенной зоны. Однако в

диссертации использован метод Тауца для непрямозонных полупроводников, что привело к получению значений $E_g = 1.86, 1.84$ и 1.93 эВ соответственно для KPr_2CuS_6 , KNd_2CuS_6 и KSm_2CuS_6 , что не вполне соответствует наблюдаемой желтой и оранжевой окраске этих соединений.

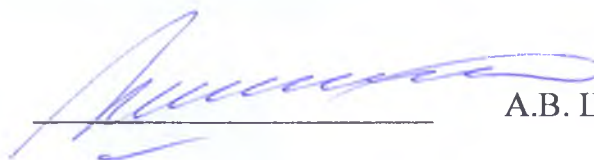
5. Имеются некоторые текстовые замечания. Например, на странице 31 приведен символ несуществующей пространственной группы $P4b2$ (видимо, должно быть $P-4b2$), а на странице 82 описывается структура четверного соединения, кристаллизующаяся в пространственной группе $Fddd$, хотя описание этой структуры уже сделано в литературном обзоре на странице 39.

Все отмеченные выше замечания не затрагивают сути выносимых на защиту положений, поскольку носят частный или дискуссионный характер.

Диссертационная работа опубликована. Из семи представленных в автореферате публикаций, четыре – это статьи в рецензируемых отечественных и международных журналах. Автореферат диссертации отражает основное содержание работы. В целом, по актуальности, новизне, объему материала, достоверности результатов и качеству их обсуждения представленная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а автор диссертации Помелова Татьяна Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

С результатами диссертационной работы Помеловой Т.А. следует ознакомить химические факультеты МГУ, СПбГУ, Нижегородского, Южного федерального и Казанского (Приволжского) университетов, ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, ИНЭОС РАН, ИОФХ РАН, ИМХ РАН, ИПХФ РАН и другие институты и университеты.

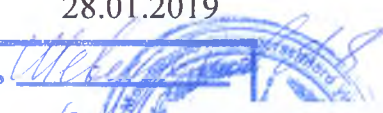
Официальный оппонент



А.В. Шевельков

Шевельков Андрей Владимирович, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)939-20-74, shev@inorg.chem.msu.ru

28.01.2019

Личную подпись 
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ

Ларионова