

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
Д 002.107.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТА ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
дата защиты 25.12.2019 г. протокол № 167

О присуждении Губановой Надежде Николаевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Золь-гель синтез и физико-химическое исследование пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием» в виде рукописи по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия, химические науки, принята к защите «24» октября 2019 года, протокол № 166, диссертационным советом Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).

Соискатель Губанова Надежда Николаевна, 26 апреля 1980 года рождения, в 2002 г. окончила Ульяновский государственный педагогический университет им. И.Н. Ульянова по специальности «Биология. Химия». В 2014 году Губанова Н.Н. была принята на работу в должности научного сотрудника (по совместительству) в лабораторию неорганического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, с 2016 г. прикреплена для подготовки диссертации на соискание ученой степени к.х.н. к аспирантуре ИХС РАН по специальности: 02.00.04 – физическая химия (приказ о прикреплении № 74 к от 04.07.2016 г).

Работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук в лаборатории неорганического синтеза научным сотрудником и Федеральном государственном бюджетном учреждении «Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» в отделе исследований конденсированного состояния младшим научным сотрудником.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, в лаборатории неорганического синтеза, и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья.

Научные руководители – доктор химических наук, профессор Ольга Алексеевна Шилова, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Ордена

Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, лаборатория неорганического синтеза; доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Владимир Константинович Иванов, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, директор.

Официальные оппоненты:

Мурин Игорь Васильевич, доктор химических наук, профессор с возложением обязанностей заведующего кафедрой химии твердого тела Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Бугров Александр Николаевич, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории синтеза высокотермостойких полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук

дали **положительные отзывы о диссертации.**

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук дала **положительный отзыв** на диссертационную работу Губановой Н.Н., подготовленный и подписанный заведующим лабораторией «Физическая химия гетерогенных систем полимер-жидкость» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, доктором химических наук, профессором Захаровым Анатолием Георгиевичем и старшим научным сотрудником лаборатории «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, кандидатом химических наук Парфенюк Еленой Владимировной и утвержденный директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, доктором химических наук Киселевым Михаилом Григорьевичем. Отзыв ведущей организации обсужден на заседании семинара ИХР РАН по химии растворов и флюидов 5 декабря 2019 г (протокол №8). В отзыве **отмечается следующее.** В диссертационной работе Губановой Н.Н. решены важные и актуальные задачи разработки новых подходов к синтезу и исследованию материалов на основе ZrO_2 в виде ксерогелей, аэрогелей и сухих гелей и кремнеземных пленок, легированных наночастицами платины и палладия, являющихся практически востребованными в области энергосберегающих технологий, катализа и медицины. Разработаны физико-химические основы направленного золь-гель синтеза объемных и тонкопленочных пористых материалов на основе диоксидов циркония и кремния, изучен химический состав, структура и свойства полученных ксерогелей, аэрогелей и монолитных высушенных гелей из диоксида циркония («циркониевых стекол»), а также тонких кремнеземных пленок, модифицированных наночастицами платины и палладия.

Высокая степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертации основана на комплексном анализе современного состояния вопроса по теме диссертации, с привлечением достижений в данной области науки; комплексном использовании современных методов исследований, привлечении огромного

приборного парка для осуществления экспериментальной части работы; критическом анализе полученных данных и воспроизводимости результатов.

Тематика диссертационной работы Губановой Н.Н. соответствует паспортам специальностей 02.00.04 – физическая химия (пункты 4, 5 и 10) и 02.00.01 – неорганическая химия (пункты 5, 6 и 7).

Полученные в диссертации Губановой Н.Н. результаты следует рекомендовать для использования в организациях, занимающихся разработкой основ золь-гель синтеза объемных и тонкопленочных пористых материалов на основе диоксидов циркония и кремния: Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург), Университет «ИТМО» (Санкт-Петербург), Санкт-Петербургский электротехнический университет «ЛЭТИ» (Санкт-Петербург), Московский государственный университет им. Ломоносова (Москва), Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (Москва), Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» (Гатчина Ленинградской области), Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН (Новосибирск), Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена (Санкт-Петербург), Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва), Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (Москва), Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск), Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Томск), Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (Иваново).

По своей актуальности, практической значимости, научной новизне, объему и степени обоснованности полученных результатов диссертационная работа «Золь-гель синтез и физико-химическое исследование пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием» соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в редакции от 01.10.2018), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор **Губанова Надежда Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.**

Замечания: Автором не дано обоснования использования диоксидов циркония и кремния в качестве объектов исследования. Золь-гель синтез и химические превращения при формировании этих материалов, также как и свойства оксидов существенно различаются. Что, по мнению автора объединяет объекты исследования? В диссертации значительный объем посвящен анализу развития понятия стеклообразного состояния вещества. Однако, в итоге этого интересного раздела автор не отдал предпочтения ни одному из рассмотренных определений. Возможно, категоричность в данном вопросе и не нужна, однако, автор рассматривает в своей работе два типа оксидных материалов, формирующих стеклообразные структуры, а так же могущих образовывать оптически прозрачные кристаллические фазы. Насколько различно стеклообразное состояние изучаемых автором объектов в свете проведенного анализа? Автором получены и

охарактеризованы тонкие кремнеземные пленки, допированные биметаллическими наночастицами Pt/Pd, которые апробированы в качестве каталитических слоев водородно-воздушного топливного элемента. Будут ли «работать» каталитически активные наночастицы платины и палладия, находящиеся внутри кремнеземной матрицы и насколько перспективна такая технология по сравнению с поверхностным легированием? Из текста диссертации не ясно, как долго будут сохраняться оптические свойства стекла на основе циркониевых гидрогелей и стекла на основе сухих гелей? Будут ли значимыми процессы оляции и оксоляции в гидрогелевых монолитах в формировании оптических свойств? Сохраняется ли органическая фаза в структуре материала в результате неполного гидролиза? Будут ли протекать процессы кристаллизации при длительной выдержке таких материалов? Будут ли возникать внутренние напряжения? В чем состоит различие химических процессов при формировании циркониевых стекол и прекурсоров аэрогелей? Может ли влиять режим сушки – скорость сброса давления на свойства формируемых аэрогелей?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всем аспектам диссертационной работы.

На автореферат диссертации поступило 11 отзывов, **все положительные**.

1. **Чарыков Николай Александрович**, доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Отзыв без замечаний.
2. **Бойко Андрей Андреевич**, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе УО «Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого» и **Подденежный Евгений Николаевич**, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник НИЛ технической керамики и наноматериалов УО «Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого». Отзыв без замечаний.
3. **Мошников Вячеслав Алексеевич**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) и **Мараева Евгения Владимировна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина). *Замечания, вопросы:* 1) В правой части рисунка 2 (стр. 11 автореферата) представлены микрофотографии, однако в тексте не указано, каким методом они получены, непонятно, что означают окружности на указанных изображениях. Имеется ввиду, что исследованы плоские образцы? 2) На рисунке 8 (стр. 14 автореферата) можно порекомендовать привести дополнительно двухмерное представление данных атомно-силовой микроскопии, поскольку с ним удобнее работать с т.з. определения размеров частиц (в то время, как трехмерное изображение более наглядно).
4. **Тарасюк Елена Владимировна**, кандидат химических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова». *Замечания, вопросы:* 1) Какова роль УЗ воздействия в формировании структуры ксерогелей? 2) Чем отличается структура ксерогелей на основе ZrO_2 и «циркониевых стекол», если и те и другие были получены при атмосферном давлении?

5. **Дресвянников Александр Федорович**, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «Казанского национального исследовательского технологического университета». *Замечания, вопросы:* 1) Из автореферата не ясно, каким образом оценивалась фрактальная размерность поверхности полученных наноструктур? 2) Каков механизм формирования наночастиц платины и палладия в кремнеземной матрице?
6. **Петрова Екатерина Владимировна**, доктор химических наук, доцент кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». *Замечания, вопросы:* 1) Из автореферата не ясно, какова роль растворителя при формировании кристаллической структуры аэрогелей ZrO_2 ? Согласно данным на с. 11 выгорание остатков органических соединений происходит до температуры 350°C , а формирование моноклинной и тетрагональной фаз диоксида циркония отмечено при температурах выше 400°C . 2) На странице 14 имеется опечатка в подписи к рисунку 7.
7. **Ермаков Сергей Сергеевич**, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета» и **Гулина Лариса Борисовна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета». *Замечание, вопрос:* На странице 15 отмечается, что кремнеземные пленки с высоким содержанием платины имеют градиент распределения допанта по толщине. Из текста автореферата нет ясности, как автор объясняет появление данного эффекта, наблюдался ли он в системах с другими частицами?
8. **Бакланова Наталья Ивановна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук. *Вопрос:* Почему соотношение тетрагональной и моноклинной модификации диоксида циркония в продукте зависит от природы растворителя? В автореферате (с. 14, рис. 7) не дается объяснение этому результату.
9. **Данилушкина Елена Григорьевна**, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ «Самарский государственный технический университет». *Замечание, вопрос:* 1) На стр. 13 в табл. 3 значение величины $S_{уд}$ для аэрогеля $Zr_A_N_EtOH$, полученного при золь-гель синтезе в присутствии азотной кислоты в этаноле ($\approx 250 \text{ м}^2/\text{г}$) существенно выбивается из ряда $S_{уд}$, полученных в других растворителях ($\approx 400 \text{ м}^2/\text{г}$), есть ли этому факту объяснение? 2) Автору следует внимательнее отнестись к оформлению графического материала. На стр. 14 рис. 7 нечитаемые подписи.
10. **Сычев Максим Максимович**, доктор технических наук, профессор, зав. кафедры теоретических основ материаловедения Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и **Томаев Владимир Владимирович**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретических основ материаловедения Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Отзыв без замечаний.
11. **Шабанова Надежда Антоновна**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры коллоидной химии ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» и **Белова Ирина Александровна**, кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии ФГБОУ

ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева». *Замечание, вопрос:* Показано, что гели диоксида циркония характеризуются сложной многоуровневой структурой, основу которой составляют наночастицы размером 0,6-0,7 нм, формирующие кластеры размером 20-40 нм и далее агрегаты размером 1,6-2,2 мкм. К сожалению, механизм процессов формирования иерархических структур в автореферате не рассматривается.

Основные результаты диссертации опубликованы в 12 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, и 33 тезисах докладов на научных конференциях.

Основные работы:

1. Власова, К.Ю. Синтез твердых растворов $ZrO_2:Eu$ с использованием методов гомогенного осаждения / Власова К.Ю., Баранчиков А.Е., Ванецев А.С., Губанова Н.Н., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // Доклады Академии Наук, 2011, №3, Т.436, с.339–342 .
2. Япрынцева, А.Д. Синтез нанокристаллического ZrO_2 с заданным фазовым составом и микроструктурой в условиях мощного ультразвукового воздействия / Япрынцева А.Д., Баранчиков А.Е., Губанова Н.Н., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // Неорганические Материалы. –2012. –Т.48. – №5. –С.576–581.
3. Ivanov, V.K. pH control of the structure, composition and catalytic activity of sulfated zirconia / Ivanov V.K., Baranchikov A., Kopitsa G.P., Lermontov S., Yurkova L.L., Gubanova N.N., Ivanova O.S., Lermontov A.S., Rumyantseva M.N., Pranzas K., Sharp M. // Journal of Solid State Chemistry. –2013. – V.198. –P.496–505.
4. Lermontov, S.A. Diethyl and methyl–tert–buthyl ethers as new solvents for aerogels preparation / Lermontov S.A., Malkova A.N., Yurkova L.L., Straumal E.A., Gubanova N.N., Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K. // Materials Letters. –2014. –P.116–119.
5. Губанова, Н.Н. Структура пористых стекол на основе диоксида циркония / Губанова Н.Н., Копица Г.П., Ездакова К.В., Баранчиков А.Е., Angelov B., Feoktystov A., Pipich M., Rychtin V., Иванов В.К. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. –2014. – №10. –С.9–18.
6. Lermontov, S. Hexafluoroisopropyl alcohol as a new solvent for aerogels preparation / Lermontov, S., Malkova, A., Yurkova, L., Straumal, E., Gubanova, N., Baranchikov, A., Smirnov, M., Tarasov, V., Buznik, V., Ivanov, V. // Journal of Supercritical Fluids. –2014. –V.89. –P.28–32.
7. Gubanova, N.N. Combined SANS and SAXS study of the action of ultrasound on the structure of amorphous zirconia gels / Gubanova N.N., Baranchikov A.Ye., Kopitsa G.P., Almásy L., Angelov B., Yapyrintsev A.D., Rosta L., Ivanov V.K. // Ultrasonics Sonochemistry. –2015. –V.24. –P.230–237.
8. Ryukhtin, V. Microstructure of Zirconia–Based Sol–Gel Glasses Studied by SANS / Ryukhtin V., Strunz P., Kopitsa G., Ezbekova K., Gubanova N., Ivanov V., Baranchikov A., Angelov B., Feoktistov A., Pipich V., Levinský P. // Acta Physica Polonica A. –2015. –V.128. –N.4. –P.582–584.
9. Шилова, О.А. Состав, структура и морфология поверхности наноразмерных платиносодержащих пленок, получаемых из золь / Шилова О.А., Губанова Н.Н., Матвеев В.А., Байрамуков В.Ю., Кобзев А.П. // Физика и химия стекла. –2016. –№1. –С.112–122.
10. Шилова, О.А. Состав и структура тонких композиционных платиносодержащих пленок, полученных из кремнезоль / Шилова О.А., Губанова Н.Н., Иванова А.Г., Арсентьев М.Ю., Уклеев В.А. // Журнал неорганической химии. –2017. –Т.62. –№5. –С.650–657.
11. Gubanova, N. N. Bimetallic Pt/Pd nanoparticles in sol–gel–derived silica films and xerogels / Gubanova N. N., Matveev V. A., Shilova O. A. // Journal of Sol–Gel Science and Technology. –2019, – P.1–9. 10.1007/s10971–019–04971–y
12. Shilova, O.A. Processes of film–formation and crystallization in catalytically active ‘spin–on glass’ silica films containing Pt and Pd nanoparticles / Shilova O.A., Gubanova N.N., Matveev V.A., Ivanova

A.G., Arsentiev M.Y., Pugachev K.E., Ivankova E.M., Kruchinina I.Yu. // Journal of Molecular Liquids, 2019, 288, с.110996. 10.1016/j.molliq.2019.110996

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методы направленного золь-гель синтеза ряда объемных и тонкопленочных пористых материалов на основе диоксидов циркония и кремния: ксерогелей, аэрогелей и монолитных высушенных гелей из диоксида циркония («циркониевых стекол») и тонких кремнеземных пленок, модифицированных наночастицами платины и палладия;

предложены методики синтеза гелей из пропоксида циркония в присутствии азотной или уксусной кислот, из которых при длительной сушке (в течение 4 месяцев при температуре от 50 до 150°C) впервые получены монолитные прозрачные материалы так называемые «циркониевые стекла»;

установлено, что «циркониевые стекла» представляют собой аморфный материал, тяготеющий к упорядочению (кристалличности), с ближним порядком, подобным ближнему порядку t - ZrO_2 и m - ZrO_2 , и трехуровневой иерархической организацией мезоструктуры (наночастицы с гладкой поверхностью размером 0,6-0,7 нм, формируют массово-фрактальные или объемно-фрактальные кластеры размером порядка 20-40 нм, которые собираются в агрегаты с диффузной поверхностью размером 1,6-2,2 мкм);

установлены оптимальные молярные соотношения исходных компонентов золь, при которых «циркониевые стекла» прозрачны, монолитны (без видимых внутренних дефектов), имеют высокий коэффициент оптического пропускания;

показано, что в результате сверхкритической сушки геля, полученного в результате золь-гель синтеза из пропоксида циркония, в различных органических растворителях (этаноле, гексафторизопропанол, диэтиловом эфире, метил-трет-бутиловом эфире, ацетоне) формируются монолитные аэрогели ZrO_2 , обладающие пористой структурой и высокой удельной площадью поверхности.

установлено, что аэрогели ZrO_2 представляют собой частично закристаллизованные, с преобладанием аморфной компоненты, монолитные материалы;

обнаружено, что в результате термического воздействия (от 400 до 600°C) в аэрогелях ZrO_2 происходит практически полная трансформация аморфной структуры в кристаллическую, при этом соотношение образующихся m - и t -фаз ZrO_2 и размер кристаллитов варьируются в зависимости от температуры и природы растворителя;

доказано, что используя ультразвуковое воздействие на золи, полученные в результате гидролиза пропоксида циркония (при pH от 5 до 11), формируются рентгеноаморфные ксерогели гидратированного ZrO_2 , обладающие структурой поверхностного фрактала и высокоразвитой поверхностью;

установлено, что в процессе золь-гель синтеза и созревания Pt-, Pd-, Pt/Pd-содержащих кремнезоль происходит образование аквахлоро-, аквагидроксохлоро- и гидроксохлорокомплексов Pt (IV) и Pd (II), которые при взаимодействии с продуктами кислотного гидролиза тетраэтоксисилана в среде спиртов (этанол/бутанол-1) восстанавливаются с образованием металлических наночастиц.

доказано, что методом 'spin-coating' из Pt-, Pd- или Pt/Pd-содержащих кремнезольей возможно формировать чрезвычайно тонкие (от 4 до 80 нм), гладкие (шероховатость ~1-1,5 нм), равномерные по толщине пленки.

показано, что седиментационная устойчивость кремнезольей на основе тетраэтоксисилана (1-3 об. %), допированных соединениями платины (на 1 моль Pt от 1 до 15 моль SiO₂), выше, чем у зольей, содержащих одновременно соединения палладия и платины (на 1 моль Pt/Pd от 6 до 60 моль SiO₂), а подвижность и пленкообразующие свойства могут сохраняться в течение длительного времени, до 6 лет, а кремнезоли, содержащие соединения палладия, наименее седиментационно устойчивы;

установлена комплексная картина структурной организации тонких пленок, нанесенных из зольей на основе ТЭОС и H₂[PtCl₆]: тонкие пленки (толщиной не более 30 нм), полученные из зольей с высоким содержанием соединений платины (1 моль Pt : 2,5 моль SiO₂) и низкой концентрацией ТЭОС (~1-3 об. %), представляют собой кремнеземную матрицу, в которой равномерно, распределены наночастицы кристаллической платины размером 4-5 нм, как на нано- так и на субмикронном уровне, при этом установлено, что для пленок с высоким содержанием платины (1 моль Pt : 2,5 моль SiO₂) характерен градиент распределения допанта по толщине пленки, содержание Pt увеличивается по мере удаления от поверхности подложки к поверхности пленки;

установлено, что в кремнеземной матрице 'spin-on-glass' пленок, полученных из зольей, одновременно содержащих соединения платины и палладия, образуются биметаллические наночастицы Pt/Pd с единой кристаллической структурой по типу твердого раствора;

показано, что использование кремнезоля, допированного одновременно соединениями платины и палладия в соотношении 1 моль Pt : 1 моль Pd, увеличивает адсорбционную емкость углеродного электрода более чем в 3 раза (по сравнению с кремнезольем, допированным только платиной).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изучены физико-химические основы золь-гель синтеза наноматериалов различного типа (ксерогели, аэрогели, сухие гели «циркониевые стекла», пленки) на основе ZrO₂ и SiO₂, допированного наночастицами Pt/Pd, а также установлена взаимосвязь между условиями их золь-гель синтеза и составом зольей на структуру и свойства получаемых материалов, что вносит существенный вклад в развитие современной физической и неорганической химии;

Результаты проведенного исследования дополняют фундаментальные знания о строении материалов на основе ZrO₂ и SiO₂, допированного наночастицами Pt/Pd, на нано- мезо- и макро- масштабных уровнях, расширяют представления о процессах, происходящих при золь-гель синтезе, позволяют осуществлять золь-гель синтез материалов и пленок целевого назначения, вносят существенный вклад в развитие современной физической и неорганической химии.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования: совмещенный (ДСК/ТГА/ДТА) термический анализ, метод низкотемпературной адсорбции азота, малоугловое рассеяние нейтронов, рентгенофазовый анализ, растровая электронная и

сканирующая зондовая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, спектрофотометрия в УФ и видимой области, спектрофотометрия и спектральной эллипсометрия, EXAFS (спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения) и XANES (околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения), рефлектометрия рентгеновского излучения, спектрометрия RBS (резерфордского обратного рассеяния), циклическая вольтамперометрия.

исследовано влияние параметров сверхкритической сушки в различных флюидах (этаноле, гексафторизопропанол, диэтиловом эфире, метил-трет-бутиловом эфире, ацетоне) гелей, полученных гидролизом пропоксида циркония, на структуру, кристалличность и удельную площадь поверхности монолитных аэрогелей на основе гидратированного диоксида циркония;

установлены условия синтеза монолитных гелей, полученных из пропоксида циркония в присутствии азотной и уксусной кислот, и определен режим сушки при температурах от 50 до 150°C в течение 4 месяцев, при котором получены монолитные оптически прозрачные и не содержащие микродефектов сухие гели на основе гидратированного ZrO_2 («циркониевые стекла»);

установлена иерархическая организация мезоструктуры монолитных стеклообразных ксерогелей на основе гидратированного ZrO_2 (наночастицы размером 0,6-0,7 нм с гладкой поверхностью, формируют массово-фрактальные или объемно-фрактальные кластеры размером порядка 20-40 нм, которые собираются в агрегаты размером 1,6-2,2 мкм с диффузной поверхностью);

установлено, что при гидролизе пропоксида циркония в диапазоне pH от 5 до 11 в условиях ультразвукового воздействия происходит формирование гидратированного ZrO_2 , характеризующегося фрактальной размерностью поверхности 2,9-3,0 и удельной площадью поверхности ~ 240 м²/г, размером первичных частиц ~ 5 нм.

установлено, что в процессе гидролиза тетраэтоксисилана, содержащего H_2PtCl_6 и/или $PdCl_2$, в кислой среде и старения получаемых при этом пленкообразующих кремнезелей, происходит образование различных аквахлоро-, аквагидроксохлоро- и гидроксохлорокомплексов Pt(IV) и Pd(II) с последующим формированием наночастиц соответствующих металлов;

установлено, что кремнезоли, полученные гидролизом тетраэтоксисилана (1-3 об.% ТЭОС) в кислых водно-спиртовых средах и модифицированные соединениями платины (на 1 моль Pt от 1 до 15 моль SiO_2), характеризуются седиментационной и кинетической устойчивостью, сохраняя подвижность и пленкообразующие свойства в течение длительного времени (6 лет и более).

установлено, что для тонких кремнеземных пленок с высоким содержанием платины характерен градиент изменения ее концентрации: увеличение содержания от границы подложки к поверхности пленки.

установлено, что в кремнеземных пленках, полученных из кремнезелей на основе тетраэтоксисилана, гидролизованного в присутствии одновременно двух легирующих соединений, H_2PtCl_6 и $PdCl_2$, образуются биметаллические наночастицы Pt/Pd с общей кристаллической решеткой.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан способ золь-гель синтеза новых материалов – высокопористых аэрогелей на основе аморфного ZrO_2 , перспективных для применения в биомедицине и альтернативной энергетике.

предложены оптимальные соотношения допантов в пленкообразующих кремнезольях для получения ‘spin-on-glass’ тонких кремнеземных пленок, допированных биметаллическими наночастицами Pt/Pd, обладающих повышенной каталитической активностью, которые были успешно апробированы в качестве каталитических слоев водородно-воздушного топливного элемента, и перспективны для применения в альтернативной энергетике.

разработан золь-гель метод получения принципиально новых материалов – монолитных прозрачных гелей, так называемых «циркониевых стекол», имеющих высокие показатели оптических свойств и перспективных для использования в оптике.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на современном сертифицированном оборудовании в ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН, г Санкт-Петербург), а также в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН, г. Москва), Институте физиологически активных веществ РАН (ИФАВ РАН, Черноголовка), ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина), НИЦ «Курчатовский институт» (НИЦ КИ, Москва), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ, Москва), Объединённый институт ядерных исследований (ОИЯИ, Дубна), ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург), Budapest Neutron Centre (Будапешт, Венгрия), Research Neutron Source Heinz Maier-Leibnitz, Technical University of Munich (FRM II, Мюнхен, Германия).

экспериментальные данные, представленных в диссертационной работе **согласуются** с современными представлениями физической и неорганической химии о связи состава и структурных особенностей материала с его физико-химическими свойствами;

достоверность полученных результатов основана на применении современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, а также на обсуждении установленных закономерностей в ходе тематических российских и международных научных мероприятий и публикациях в рецензируемых научных журналах;

выводы обоснованы и экспериментально подтверждены в диссертационной работе; они согласуются с современными принципами и представлениями физической и неорганической химии, а также химии твердого тела.

Личный вклад автора заключался в проведении обзора литературы по теме исследования, формулировании совместно с научными руководителями цели и задач, а также планировании экспериментов; синтезе всех исследуемых материалов, ксерогелей и аэрогелей на основе ZrO_2 , «циркониевых стекол», кремнеземных покрытий, допированных наночастицами Pt/Pd. С помощью современных методов исследования определены структура и свойства полученных материалов. Автор обобщал и интерпретировал

результаты в большинстве исследований, обрабатывал экспериментальные данные, формулировал выводы и готовил материал к публикации.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается логичностью её построения, последовательностью изложения и комплексным характером, включающим 1) исследование процессов синтеза золь-гелей на основе диоксида циркония, устойчивых к седиментации, пригодных для получения однородных по структуре аэрогелей и «циркониевых стекол»; 2) исследование процессов синтеза кинетически и седиментационно устойчивых пленкообразующих кремнезоль-гелей на основе гидролизованного в кислой среде тетраэтоксисилана, допированных соединениями платины и палладия; 3) исследование процессов синтеза ксеро-гелей на основе гидратированного ZrO_2 , комплексный анализ влияния условий синтеза (ультразвуковое воздействие, pH среды) на их структуру и свойства; 4) исследование фазового состава, пространственной структуры и свойств аэрогелей на основе ZrO_2 в зависимости от природы органического растворителя и условий сверхкритической сушки, установление взаимосвязи состав – структура – свойства полученных пористых материалов; 5) исследование химического и фазового состава, пространственной структуры и оптических характеристик стеклообразных золь-гель материалов на основе ZrO_2 («циркониевых стекол») в зависимости от природы и соотношения исходных реагентов, условий проведения синтеза и установление взаимосвязи состав – структура – свойства полученных материалов; 6) получение и исследование физико-химических свойств, фазового и химического состава, морфологии поверхности, концентрационного распределения допантов в тонких кремнеземных пленках, легированных наночастицами платины и палладия; установление корреляционных связей между условиями золь-гель синтеза, структурой, составом и каталитической активностью пленок.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п.4, п.5, п.11) и 02.00.01 – неорганическая химия (п.2, п.5, п.6, п.7).

Диссертация Надежды Николаевны Губановой на тему «Золь-гель синтез и физико-химическое исследование пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена задача разработки физико-химических основ направленного золь-гель синтеза объемных и тонкопленочных пористых материалов на основе диоксидов циркония и кремния, изучения химического состава, структуры и свойств полученных ксеро-гелей, аэрогелей и монолитных высушенных гелей из диоксида циркония («циркониевых стекол») и тонких кремнеземных пленок, модифицированных наночастицами платины и палладия.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне и практической значимости диссертация Н.Н. Губановой соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней (п.п. 9-14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018г.).

На заседании 25 декабря 2019 года диссертационный совет принял решение присудить Губановой Надежде Николаевне ученую степень кандидата химических наук по

специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия, химические науки.

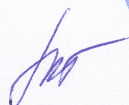
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия и 3 доктора наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета (из них 3 человека дополнительно введены на разовую защиту), проголосовали: за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета,
академик



Шевченко Владимир Ярославович

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



Масленникова Татьяна Петровна

25.12.2019г.