

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ
им. Г.А. КРЕСТОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХР РАН)

Академическая ул., д.1, Иваново, 153045
Тел./факс (4932) 336259 / 336265
E-mail: adm@isc-ras.ru, http://www.isc-ras.ru

ОКПО 04740840, ОГРН 1023700546066
ИНН/КПП 3730001757/370201001

05.12.19 № 12206-447

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук (ИХР РАН)



М.Г. Киселев

2019г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук на диссертацию **Губановой Надежды Николаевны** 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»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность работы обусловлена необходимостью 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. Целью диссертационной работы явилась разработка физико-химических основ направленного золь-гель синтеза объемных и тонкопленочных пористых материалов на основе диоксидов циркония и кремния, изучение химического состава, структуры и свойств полученных ксерогелей, аэрогелей и монолитных высушенных гелей из диоксида циркония («циркониевых стекол») и тонких кремнеземных пленок, модифицированных наночастицами платины и палладия.

Научная новизна исследования. Представляют научный и практический интерес новые подходы, примененные в процессе сверхкритической сушки гелей, полученных гидролизом пропоксида циркония, в различных флюидах (этаноле, гексафторизопропанол, диэтиловом эфире, метил-трет-бутиловом эфире, ацетоне) с образованием монолитных аэрогелей на основе ZrO_2 .

Несомненной новизной обладает разработанная Н.Н. Губановой методика получения стеклообразных золь-гель материалов на основе диоксида циркония

(«циркониевых стекол»), характеризующихся хорошими оптическими свойствами (коэффициент оптического преломления $D \sim 2.2-2.7$, коэффициент оптического пропускания T до 0.9 в диапазоне длин волн электромагнитного излучения 200-350 нм).

Впервые на обширном экспериментальном материале изучены пленкообразующие свойства кремнезольей, допированных соединениями платины и палладия, в том числе в сохраняющие таковые в течение длительного времени (до 6 лет). Обнаружены интересные эффекты в пленках, такие как наличие градиента распределения легирующего компонента платины по толщине пленки и образование биметаллических платино-палладиевых наночастиц.

Соответствие тематики диссертационной работы паспорту специальности. Содержание диссертации 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).

Практическая значимость исследования заключается в том, что результаты работы дополняют фундаментальные знания о взаимосвязи между условиями золь-гель синтеза материалов на основе аморфного ZrO_2 и SiO_2 , допированного наночастицами Pt/Pd, их строением и свойствами. Разработан способ золь-гель синтеза новых материалов – высокопористых аэрогелей на основе аморфного ZrO_2 и монолитных прозрачных гелей, («циркониевых стекол»), перспективных для использования в медицине и оптике. Выявлены оптимальные составы кинетически и седиментационно устойчивых пленкообразующих зольей, из которых сформированы тонкие кремнеземные пленки, допированные биметаллическими наночастицами Pt/Pd. Углеродные материалы, пропитанные разработанными Pt/Pd золь-гель композициями апробированы в качестве каталитических слоев водородно-воздушного ТЭ.

Достоверность и обоснованность полученных результатов базируется 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.

Оформление диссертации, публикации и апробация

Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми ВАК РФ. Работа изложена на 178 страницах, содержит 72 рисунка и 28 таблиц, состоит из введения, обзора литературы, нескольких глав основных результатов работы, выводов, списка использованной литературы, перечня сокращений и приложения.

Во введении раскрыты актуальность выбранной темы и степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, основные положения, обладающие научной новизной и выносимые на защиту, описаны методология и методы экспериментальных исследований, использованные при выполнении научной работы.

В первой главе «Современное состояние проблем золь-гель синтеза материалов на основе алкоксидов кремния и металлов с легирующими добавками (обзор литературы)» подробно описаны методы синтеза материалов на основе ZrO_2 и SiO_2 , рассмотрены особенности золь-гель синтеза материалов и покрытий, исходя из алкоксидов кремния и циркония. Отдельное внимание уделено использованию в золь-гель синтезе неорганических соединений в качестве легирующих добавок. Проанализировано влияние ультразвуковой обработки и режимов термообработки на структуру и свойства

материалов. Приведены данные по применению материалов на основе оксида циркония и кремнеземных пленок, содержащих легирующие добавки.

Во второй главе «Методы и подходы золь-гель синтеза материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, содержащих неорганические соединения платины и палладия (методика эксперимента)» приводятся данные об используемых в исследовании методах синтеза объемных материалов и тонкопленочных покрытий.

В третьей главе «Методы исследования материалов» приводятся описание 20 взаимодополняющих методов анализа и исследования материалов.

Четвертая глава «Синтез и исследование взаимосвязи между составом, строением и свойствами ксерогелей, получаемых из золь-гелей пропексида циркония» посвящена обсуждению основных результатов, полученных при исследовании взаимосвязи между условиями синтеза, составом, строением и свойствами ксерогелей на основе гидратированного ZrO_2 .

В пятой главе «Исследование взаимосвязи между составом, строением и свойствами стеклообразных гелей («циркониевых стекол»), получаемых из пропексида циркония» описываются детали синтеза и исследования свойств новых материалов – стеклообразных сухих гелей – «циркониевых стекол».

В шестой главе «Исследование взаимосвязи между составом, структурой и свойствами аэрогелей на основе диоксида циркония» представлены результаты, полученные для аэрогелей на основе ZrO_2 .

В седьмой главе «Наноструктурированные покрытия на основе кремнезольей, содержащих соединения платины и палладия» представлены результаты, полученные при исследовании физико-химических свойств, фазового и химического состава, морфологии поверхности, концентрационного распределения допантов в покрытиях на основе кремнезольей, содержащих Pt и Pd.

Публикации автора представлены 12 статьями в журналах, входящих в перечень ВАК и международные информационные системы (WoS, Scopus), полностью отражают основное содержание работы. Результаты работы обсуждались на многочисленных международных и российских научных мероприятиях, что отражено в 33 тезисах докладов.

Содержание диссертации изложено чётко и ясно, работа хорошо оформлена и проиллюстрирована.

Результаты диссертации Губановой Н.Н. следует рекомендовать к использованию 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).

В целом диссертация Н.Н. Губановой заслуживает высокой оценки. Вместе с тем, при детальном ознакомлении с текстом диссертации возник ряд вопросов и замечаний:

1. Автором не дано обоснование 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?
2. 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?
3. 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?
4. 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?
5. 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?

Несмотря на то, что диссертационная работа аккуратно оформлена, автору не удалось избежать опечаток, например, в заголовке главы 1 слово легирующими записано как лигирующими и др.

Заданные вопросы скорее отражают интерес, возникший к диссертации, и не ставят под сомнение научную составляющую работы, включая достоверность полученных данных, научную значимость работы и корректность выводов.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. В диссертации и автореферате есть все необходимые ссылки на соавторов, автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

Вывод: диссертационное исследование Губановой Надежды Николаевны 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» является законченной научно-квалификационной работой по своей актуальности, практической значимости, научной новизне, объему и степени обоснованности полученных результатов соответствует требованиям, установленным п.8-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в редакции от 01.10.2018), соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Соискатель ученой степени Губанова Н.Н. заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертация и автореферат рассмотрены и отзыв обсужден на заседании семинара ИХР РАН по химии растворов и флюидов 5 декабря 2019 г. (протокол №8).

Отзыв составили:

Заведующий лабораторией «Физическая химия гетерогенных систем полимер-жидкость»,
д.х.н. (специальность 02.00.04 – физическая химия),
профессор, тел (8932)351545
E-mail:agz@isc-ras.ru

Захаров Анатолий Георгиевич,

Старший научный сотрудник лаборатории
Химия гибридных наноматериалов и
супрамолекулярных систем к.х.н.
(специальность 02.00.04- физическая химия)
Тел(8(932)336991 E-mail:evp@isc-ras.ru

Парфенюк Елена Владимировна

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ИХР РАН
Адрес: 153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д.1
Телефон: +7(4932)336259, e-mail: adm@isc-ras.ru