

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Надежды Николаевны Губановой

«ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ОБЪЕМНЫХ И ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ПЛАТИНОЙ И ПАЛЛАДИЕМ»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальностям 02.00.04 – физическая химия

и 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Губановой Надежды Николаевны посвящена разработке физико-химических основ золь-гель синтеза объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксидов циркония и кремния, выявлению влияния условий формирования золя, режимов и способов удаления растворителя на структуру получаемых ксерогелей, аэрогелей, стеклообразных гелей и пленок, а также их свойства.

Актуальность работы Н.Н. Губановой обусловлена необходимостью получения новых аморфных пористых наноструктурированных материалов на основе диоксидов циркония и кремния с высокой удельной площадью поверхности, которые могут найти применения в медицине, электронике, оптике и катализе. Низкотемпературный золь-гель синтез выбран как наиболее простой и эффективный способ, позволяющий получать объемные и пленочные материалы с контролируемой структурой и свойствами поверхности.

Среди аморфных пористых материалов особое место занимают аэрогели – материалы, характеризующиеся фрактальной многоуровневой наноструктурой, благодаря чему они обладают высокой адсорбирующей способностью, пористостью и могут быть использованы в качестве носителей катализаторов, а также в качестве систем доставки лекарственных средств. Другим материалом, традиционно получаемым по золь-гель технологии, являются тонкие кремнеземные пленки, успешно используемые в микроэлектронике, в том числе, в качестве каталитических слоев для металлооксидных газовых сенсоров. В то же время, стекловидные пленки диоксида циркония успешно применяются в оптике в качестве просветляющих покрытий. В связи с тем, что информация об объемных стеклообразных материалах на основе ZrO_2 практически отсутствует, отдельный интерес представляла задача получения таких материалов с использованием золь-гель метода.

Научная новизна диссертационной работы Н.Н. Губановой определяется тем, что в ней впервые с использованием сверхкритической сушки гелей, полученных гидролизом пропоксида циркония, в различных флюидах синтезированы монолитные аэрогели на основе гидратированного ZrO_2 , характеризующиеся удельной площадью поверхности от 200 до 520 м²/г. В результате гидролиза пропоксида циркония в присутствии уксусной кислоты с последующей длительной сушкой при температурах от 50 до 150°C получены монолитные, не содержащие микродефектов «циркониевые стекла» с уникальными оптическими характеристиками. Безусловно новым в данном исследовании является расшифровка мезоструктуры монолитных стеклообразных гелей на основе диоксида циркония с помощью методов малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов, а также малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Показано, что данный материал характеризуется наличием трехуровневой иерархической организацией структуры.

Новаторские подходы также были использованы при синтезе, исследовании структуры и каталитической активности тонкопленочных материалов на основе кремнезема, допированного наночастицами твердого раствора Pt/Pd.

Диссертационная работа Н.Н. Губановой представляет собой завершенное научное исследование, изложенное на 178 страницах машинописного текста, иллюстрирована 72 рисунками и 28 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 222 ссылки на результаты исследований, опубликованные в российских и зарубежных научных изданиях. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и двух приложений.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, отмечена новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, представлены положения, выносимые на защиту, описан личный вклад автора и указана апробация работы.

В обзоре литературы выполнен анализ имеющихся на сегодняшний день в научной периодике теоретических и экспериментальных данных по тематике диссертационного исследования. Описаны методы синтеза материалов на основе ZrO_2 и SiO_2 , разобраны их достоинства и недостатки. Рассмотрены особенности золь-гель синтеза материалов из алкоксидов кремния и циркония, а именно монокристаллических структур на основе аморфного диоксида циркония и тонких пленок кремнезема. Особое внимание уделено использованию в золь-гель синтезе неорганических соединений в качестве легирующих добавок и влиянию ультразвуковой обработки, а также режимов сушки гелей на структуру и свойства формирующихся в результате пористых объемных и тонкопленочных материалов. Также освещены вопросы применения материалов на основе ZrO_2 и SiO_2 .

Во второй главе содержится описание используемых в данной работе условий золь-гель синтеза и способов получения из золь-гелей пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием.

Третья глава содержит описание физико-химических методов анализа, которые были использованы в диссертации для исследования структуры и свойств, полученных ксерогелей, аэрогелей, стеклообразных гелей ZrO_2 , а также пленок кремнезема.

В четвертой главе обсуждаются корреляции между составом, строением и свойствами ксерогелей на основе гидратированного ZrO_2 . Приводятся данные низкотемпературной адсорбции азота, согласно которым синтезированные ксерогели обладают развитой удельной поверхностью. Оценивается влияние как pH раствора, так и предварительной ультразвуковой обработки золя на величину $S_{уд}$ полученных ксерогелей, а также характерный размер первичных частиц, из которых они состоят. С помощью методов УМУРН, МУРН и МУРР демонстрируется, что мезоструктура ксерогелей имеет двухуровневую иерархическую организацию.

В пятой главе представлены результаты, полученные при исследовании взаимосвязи между составом, строением и свойствами стеклообразных сухих гелей ZrO_2 . Выявлены условия получения «циркониевых стекол» на основе золь-гелей, синтезированных из $Zr(OC_3H_7)_4$, и гидролизованных в присутствии HNO_3 или CH_3COOH . С помощью комплиментарных методов исследования показано, что полученные монокристаллические прозрачные гели на основе ZrO_2 представляют собой аморфные материалы с трехуровневой структурой. Первый уровень представлен наночастицами диоксида циркония с гладкой поверхностью диаметром 0.6-0.7 нм, которые образуют частицы второго уровня – массово-фрактальные или объемно-фрактальные кластеры размером порядка 20-40 нм. Третий уровень – это агрегаты размером 1.6-2.2 мкм, которые имеют диффузную поверхность. Кроме того, проведен сравнительный анализ коэффициентов пропускания и преломления «циркониевых стекол», полученных в присутствии разных типов кислот.

В шестой главе рассматриваются особенности формирования аэрогелей на основе ZrO_2 , их структура и свойства в зависимости от природы используемого в качестве сверхкритического флюида растворителя (этанола, гексафторизопропанола, диэтилового эфира, метил-трет-бутилового эфира, ацетона), последовательности смешения компонентов, а также силы используемой кислоты (HNO_3 или CH_3COOH). Прослеживается эволюция пористости и фазового состава монолитных аэрогелей диоксида циркония в процессе их термообработки.

В седьмой главе 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. Проведенный анализ химических процессов, происходящих при гелеобразовании и пленкообразовании в кремнезольях, содержащих соединения платины и палладия, показал, что в ходе золь-гель синтеза и созревания Pt-, Pd- и Pt/Pd-содержащих кремнезольей происходит образование различных аквахлоро-, аквагидрохлоро- и гидрохлорокомплексов Pt (IV) и Pd (II). Установлено, что при удалении растворителя образуются промежуточные комплексные соединения платины с продуктами гидролиза тетраэтоксисилана в кислой гомогенной среде спиртов (этанол/бутанол-1), которые после термообработки при 80-250°C полностью разрушаются с восстановлением платины до металлического состояния. Кроме того, в данной главе говорится об образовании биметаллических наночастиц твердых растворов Pt/Pd в кремнеземной матрице, полученной из зольей, одновременно содержащих соединения обоих благородных металлов. С помощью ЦВА метода проведены исследования, подтверждающие потенциальную возможность применения таких тонкопленочных материалов в качестве высокоэффективных каталитических слоев.

Выводы полностью соответствуют полученным в работе результатам.

Работа является комплексным исследованием, базирующимся на большом количестве экспериментальных данных и теоретическом анализе, выполненном на современном научном уровне, что позволило Н.Н. Губановой успешно справиться со всеми поставленными в диссертации задачами.

При выполнении работы Надеждой Николаевной был использован комплекс взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа, позволивший получить **достоверные сведения** о влиянии параметров золь-гель синтеза на структурные и размерные характеристики, а также оптические, термомеханические и каталитические свойства формирующихся пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

- 1) В литературном обзоре диссертант рассматривает достоинства и недостатки методов мокрой химии и высокотемпературных способов получения ультрадисперсных, субмикронных и микронных порошков кристаллического диоксида циркония, а также подробно разбирает особенности золь-гель синтеза пористых объемных материалов на основе аморфного ZrO_2 . При этом альтернативный метод получения аморфных наноструктурированных высокопористых материалов того же состава путем электролиза неорганических солей циркония оставлен без внимания. В диссертационной работе также ничего не сказано о сублимационной сушке зольей, можно ли ее применять для получения аэрогелей ZrO_2 ?
- 2) В главе 2 диссертации, посвященной описанию методик синтеза объектов исследования, не приводятся обоснования выбора исходных прекурсоров для получения ксерогелей, аэрогелей и стеклообразных гелей ZrO_2 , а также Pt/Pd содержащих пленок кремнезема. Есть ли какие-то преимущества в скорости гидролиза, степени поликонденсации у используемого в данном исследовании пропилата по сравнению с бутилатом и этилатом циркония, а также у тетраэтоксисилана перед

тетраметоксисиланом, 3-аминопропилтриэтоксисиланом и другими производными алкоксидов кремния?

3) Из теста диссертации не понятно по какой причине при синтезе аэрогелей автор отказался от методики приготовления однородных устойчивых зольей, разработанной им в ходе получения циркониевых стекол. Почему условия формирования зольей, представленные в работе [119] были предпочтительны?

4) При исследовании влияния условий синтеза на структуру и физико-химические свойства «циркониевых стекол» варьировалось большое количество параметров (рН среды, сила кислоты, природа растворителя, концентрация прекурсора, режим сушки, наличие воды), что в значительной мере затрудняет выявление конкретных факторов, отвечающих за прозрачность, прочность, пористость и параметры мезоструктуры полученных образцов. Очевидно, что проведение золь-гель синтеза при низких температурах приводит к формированию на основе ZrO_2 хрупких стеклообразных гелей с более развитой поверхностью. В случае использования более слабых кислот для регулирования рН раствора или добавления воды в реакционную смесь резко снижается площадь удельной поверхности, пористость и прочность «циркониевых стекол». Хотелось бы, чтобы диссертант дал пояснения наблюдаемым эффектам с точки зрения механизма формирования монолитных материалов на основе диоксида циркония и озвучил наиболее оптимальные, по его мнению, условия их получения.

5) Согласно данным МУРН и УМУРН, представленным на странице 79, как увеличение содержания H_2O в реакционной смеси, так и понижение температуры гидролиза пропилата циркония способствуют более плотной упаковке элементов второго структурного уровня стеклообразных гелей ZrO_2 . Однако, в соответствии со спектрами EXAFS, приведенным на рисунке 5.15 можно заключить, что роль воды нивелируется, а наиболее упорядоченная структура (близкая к кристаллической) достигается для образцов, полученных при повышенной температуре. Чем автор объясняет данное противоречие?

6) Для «циркониевых стекол», синтезированных в присутствии уксусной кислоты наблюдаются очень необычные оптические свойства, а именно хорошее пропускание света в УФ и практически полное его поглощение в видимой области спектра. Может ли этот эффект быть связан с особенностями локализации в структуре стеклообразных гелей ZrO_2 атомов углерода, которые согласно данным EDX анализа присутствуют в образце в большом количестве? Кроме того, чтобы учесть оптический путь при расчете коэффициента пропускания следовало бы взять десятичный логарифм от величины T и поделить его на толщину образца.

7) Согласно представленным на рисунке 7.4 микрофотографиям ПЭМ в образце кремнезоля с 20 масс.% Pt содержатся агрегаты наночастиц платины субмикронного размера, а при исследовании пленки со степенью наполнения 60 масс.% методом РЭМ агломерации не происходит и средний диаметр ультрадисперсных частиц составляет ~4 нм (рис. 7.6). С чем это связано? Также требует пояснения факт того, что средний размер ОКР, рассчитанный по уширению дифракционных максимумов, больше диаметра наночастиц Pt, который фиксируется с помощью микроскопии.

8) На кривых ТГА (раздел 6.2) различие в величине остаточной массы для образцов аэрогелей ZrO_2 , полученных сверхкритической сушкой зольей в различных органических растворителях, скорее всего обусловлено молекулярной массой последних. Чем больше молекула растворителя, тем большее количество CO_2 выделяется в сверхкритических условиях и тем больше образуется продуктов сгорания, выход которых из структуры аэрогелей затруднен. В связи с этим, наблюдается четкая корреляция между молекулярной массой растворителя, величиной площади удельной поверхности аэрогеля и значениями коксового остатка, что не было отмечено диссертантом.

9) Глава 7 выглядит несколько эклектичной. Возможно ли сформировать наноструктурированные покрытия на основе диоксида циркония, как матрицы для Pt/Pd

каталитически активных центров и чем в этом отношении выбранный диссертантом кремнезем предпочтителен?

10) По тексту диссертации встречаются небольшие опечатки (стр. 34 – 20000 мин⁻¹; стр. 74 – на рисунок 5.5; стр. 96, таблица 6.1, строка 7 – не указана погрешность; стр. 106, рис. 6.8 – не проставлены обозначения рентгеновских дифрактограмм для аэрогелей согласно подписи к рисунку) и неудачные выражения (стр. 34 – «имеющих уксусноокислую предысторию», стр. 65 – «исходя из пропоксида циркония»).

Высказанные вопросы и замечания скорее носят характер уточнений или пожеланий и не снижают общего хорошего впечатления от работы Н.Н. Губановой.

Считаю, что диссертационная работа Губановой Надежды Николаевны «Золь-гель синтез и физико-химическое исследование пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по актуальности и важности решаемых задач, адекватности и обоснованности используемых методик, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов полностью удовлетворяет пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (ред. от 01.10.2018), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Бугров Александр Николаевич

06.12.2019

199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О. д. 31,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН),
лаборатория синтеза высокотермостойких полимеров
Тел.: +7 (812) 323-62-69
e-mail: alexander.n.bugrov@gmail.com
Кандидат химических наук по специальностям 02.00.06 – высокомолекулярные
соединения и 02.00.04 – физическая химия
Доцент по специальности 02.00.04 – физическая химия

