

ОТЗЫВ

Официального оппонента 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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность. Диссертационная работа Н.Н. Губановой направлена на установление фундаментальных и технологических основ направленного химического синтеза наноструктурированных пористых монолитных и пленочных материалов на основе диоксидов циркония и кремния. Тематика диссертации, несомненно, актуальна, она соответствует направлению «Индустрия наносистем» – из перечня приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, а также пункту из перечня критических технологий Российской Федерации (Указ Президента РФ от 07.07.2011 N 899 (ред. от 16.12.2015): «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов».

Степень обоснованности научных положений и выводов. В рамках представленной диссертации автор рассматривала четыре ключевых объекта исследований: *ксерогели, аэрогели, монолитные стеклообразные материалы и тонкие наноразмерные пленки* – связанные между собой тем, что эти материалы получают по одной и той же *золь-гель технологии*. Для этих объектов сформулировано 5 научных положений, которые по мере изложения материала подтверждаются успешной разработкой методик их синтеза и результатами исследования их структуры и свойств, что позволило установить корреляционные связи между условиями синтеза, структурными особенностями и технически важными свойствами полученных перспективных материалов.

Достоинством диссертационного исследования Н.Н. Губановой можно считать установление физико-химических закономерностей процессов гелеобразования и пленкообразования, протекающих в изученных золь-гель системах на основе алкоксидов циркония и кремния (в том числе, в присутствии допантов – неорганических соединений платины и палладия) для успешной реализации направленного химического синтеза пористых материалов и на их основе ксерогелей, аэрогелей, сухих аморфных гелей (так называемых, «циркониевых стекол») и тонких наноразмерных пленок.

В работе подробно описаны условия проведения экспериментов, методы исследования, дается глубокий анализ данных по получению ксерогелей и аэрогелей на основе диоксида циркония, циркониевых стекол и тонких кремнеземных ‘spin-on glass’ пленок, допированных соединениями платины и палладия. Для изучения физико-химических процессов, структуры объектов исследования, их физико-химических, каталитических и других свойств использован целый ряд современных взаимодополняющих методов исследования. Степень обоснованности научных положений не вызывает сомнения.

В качестве положительного момента можно отметить также наличие кратких заключений по всем главам диссертации (за исключением методической главы 2). В конце диссертации перед перечнем сокращений и списком использованной литературы даются «Выводы» по диссертации в целом, их – 12. Выводы соответствуют основному содержанию диссертации, но представляются несколько громоздкими для кандидатской диссертации.

Достоверность результатов и выводов. Достоверность результатов и выводов не вызывает сомнения. Методы и подходы, результаты эксперимента, анализ результатов подробно описаны в диссертационной работе. Для решения поставленных задач автором привлечено аномально большое число современных методов исследования (РФА, СЭМ, ПЭМ, АСМ, оптическая микроскопия, метод низкотемпературной адсорбции азота, термический анализ, ультрамалоугловое рассеяние нейтронов, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, томография, рамановская спектроскопия, спектрофотометрия, EXAFS и XANES, эллипсометрия, рефлектометрия, метод спектрометрии RBS, GISAXS, ЦВА). Результаты работы получены в ходе выполнения ряда госбюджетных тем, реализуемых в двух крупных академических институтах – ИОНХ РАН и ИХС РАН, а также в рамках проекта РФФИ. Часть диссертационной работы выполнена в ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт». Результаты исследований Н.Н. Губановой были отмечены премиями ИХС РАН и ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт».

Полученные многочисленные экспериментальные данные, гипотезы, выдвинутые Н.Н. Губановой в ходе анализа результатов выполненной работы, развиваемые структурные представления не противоречат современным знаниям и теориям в области физической и неорганической химии, а также золь-гель технологии.

Научная новизна и значимость. Диссертационная работа Н.Н. Губановой является оригинальным исследованием, полностью раскрывшей обозначенную тему. Автором хорошо проанализировано современное состояние проблемы, описанное хорошим современным научным языком. Все выводы, сделанные по диссертации, можно признать

новыми. Среди них считаю нужным отметить получение новых фундаментальных данных о строении тонкой кремнеземной пленки, допированной платиной и/или палладием. Получены новые фундаментальные данные об особенностях золь-гель процессов, основанных на кислотном гидролизе тетраэтоксисилана в присутствии легирующих соединений Pt и Pd, взятых по отдельности и вместе. Было показано, что эквимольное отношение Pt/Pd обеспечивает высокую седиментационную и агрегационную стабильность водно-спиртового кремнезоля; в нем уже при комнатной температуре образуются *биметаллические наночастицы Pt/Pd с единой кристаллической структурой по типу твердого раствора*. Установлено, что использование кремнезоля, допированного одновременно соединениями Pt/Pd в равном мольном соотношении увеличивает адсорбционную емкость углеродного электрода более чем в 3 раза (по сравнению с кремнезолом, допированным только Pt). Методом 'spin-coating' из Pt-, Pd- или Pt/Pd-содержащих кремнезелей сформированы чрезвычайно тонкие (от 4 до 40-80 нм), гладкие (шероховатость от ~1-1,5 нм), равномерные по толщине пленки. Такие структуры можно рассматривать как *коллоидные кристаллы*, представляющие собой кремнеземную матрицу, в которой равномерно, на расстоянии 35-50 нм друг от друга, распределены наночастицы кристаллической Pt размером ~4-5 нм.

Чрезвычайно интересные научно значимые результаты получены автором в области разработки и исследования аэрогелей. Этот класс материалов в настоящее время все более привлекает исследователей, поскольку именно аэрогели могут существенно улучшить (получить прорывные результаты) свойства таких востребованных материалов как носители лекарств, носители катализаторов, катализаторы и др.

Заключения и выводы, сделанные Н.Н. Губановой по результатам диссертационного исследования, несомненно, отличаются новизной и в значительной мере вносят существенный вклад в развитие современного материаловедения.

Практическая значимость работы. В результате выполнения диссертационной работы разработаны новые эффективные, практически значимые способы золь-гель синтеза аэрогелей на основе диоксида циркония и тонких кремнеземных пленок, допированных Pt, Pd, Pt/Pd. Выявлены условия для создания эффективных каталитических слоев для твердополимерных водородно-воздушных топливных элементов. Представляют научный интерес и так называемые «циркониевые стекла», хотя полученные результаты по их синтезу и исследованию структуры носят скорее более фундаментальный характер.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности, подтверждение публикаций автора. Структура диссертации – традиционная. Она состоит из «Введения»;

7-ми экспериментальных глав, «Выводов», «Перечня сокращений», «Списка использованной литературы» (222 наименования) и двух «Приложений» (Результаты термического анализа).

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, описаны методология и методы экспериментальных исследований, использованные при выполнении данной научной работы, приведены положения, выносимые на защиту. В первой главе «Современное состояние проблем золь-гель синтеза материалов на основе алкоксидов кремния и металлов с легирующими добавками» приведен обзор и критический анализ научной литературы. Вторая и третья главы – методические («Методы и подходы золь-гель синтеза материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, содержащих неорганические соединения платины и палладия (методика эксперимента)» и «Методы исследования материалов»). В четвертой главе «Синтез и исследование взаимосвязи между составом, строением и свойствами ксерогелей, получаемых из золь-пропоксида циркония» обсуждаются основные результаты, полученные 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 пропоксида циркония» представлены результаты, полученные при исследовании взаимосвязи между составом, строением и свойствами стеклообразных сухих гелей «циркониевых стекол». Шестая глава «Исследование взаимосвязи между составом, структурой и свойствами аэрогелей на основе диоксида циркония» посвящена анализу взаимосвязи между составом, строением и свойствами аэрогелей на основе ZrO_2 . 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.

В диссертации Н.Н. Губановой представлен большой экспериментальный материал, который хорошо описан и детально проанализирован. Выводы и заключения полностью соответствуют представленному автором экспериментальному материалу.

Диссертация Н.Н. Губановой написана хорошим научным языком, очень грамотно, тщательно выверена, поэтому орфографических ошибок и опечаток чрезвычайно мало. Надо отметить также, что диссертация Н.Н. Губановой прекрасно иллюстрирована. Содержание автореферата полностью соответствует основному содержанию диссертации.

Хотелось бы заметить, что объем диссертационного исследования, выполненного автором, чрезвычайно велик. Возможно, это связано с тем, что в работе представлены результаты многолетних наблюдений за объектами исследований – кремнезолями, допированными Pt, Pd, Pt/Pd, и «циркониевыми стеклами».

Материалы диссертации Н.Н. Губановой широко апробированы. Они многократно докладывались и обсуждались на научных конференциях самого высокого уровня. Результаты работы опубликованы в большом количестве статей в рецензируемых российских журналах, входящих в перечень ВАК, и в высокорейтинговых зарубежных научных журналах.

По существу содержания диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. Почему ЦВА-граммы электродов с каталитическим покрытием на основе металлических и биметаллических наночастиц Pt, Pd и Pt/Pd существенно отличается от классической ЦВА-граммы платинированного электрода ?

2. Как автор представляет механизм влияния природы органических растворителей, используемых в процессе сушки в суперкритических условиях, на фазовый состав получаемых аэрогелей ZrO_2 ?

3. Для характеристики структуры ксерогелей ZrO_2 в работе использованы методы малоуглового рентгеновского рассеяния. Какие возможности для изучения структуры ксерогелей появляются дополнительно при применении метода малоуглового рассеяния нейтронов? Зачем использовать на первый взгляд два близких по физическим принципам метода?

4. При описании результатов исследования мезоструктуры сухих гелей – «циркониевых стекол», методами малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеивания автор использует понятие «диффузная поверхность». Что автор понимает под диффузной поверхностью рассеивающего объекта?

Высказанные замечания не имеют принципиального значения и не снижают благоприятного впечатления от работы в целом. У оппонента были и другие вопросы и замечания, на которые были получены исчерпывающие ответы в ходе личной беседы.

Таким образом, диссертационная работа Н.Н. Губановой «Золь-гель синтез и физико-химическое исследование пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния» является законченной научно-квалификационной работой, содержащей научно - и практически значимые результаты как для создания

широкого ряда новых перспективных продуктов золь-гель синтеза, так и для развития отдельных разделов физической и неорганической химии в целом.

Можно заключить, что рассматриваемая диссертация соответствует требованиям положений о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции 01.10.2018г.), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а Губанова Надежда Николаевна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Мурин Игорь Васильевич,

Профессор, зав. кафедрой Химии твердого тела

Института химии Федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный университет»,

Доктор химических наук, специальность

02.00.01 – неорганическая химия

Адрес электронной почты: igormurin@mail.ru

Телефон: 8 (952)215-8270

Игорь В. Мурин
09.12.19.

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д.7/9

Веб-сайт: <http://spbu.ru> Тел.:(812)328-20-00

