ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе

Шибаевой Валерии Дмитриевны "Ионогели на основе ионных жидкостей, бентонита, галлуазита и микрокристаллической целлюлозы. Термофизические и транспортные свойства",

представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Шибаевой Валерии Дмитриевны посвящена изучению возможностей иммобилизации ионных жидкостей на твердых матрицах с целью улучшения их эксплуатационных характеристик и получению ионогелей. В качестве матриц были выбраны природная целлюлоза, минералы группы монтмориллонита и нанотрубчатый галлуазит. Ионные жидкости обладают высокой удельной электропроводностью и каталитической активностью, что делает их уникальными объектами для использования в различных сферах – электронике, химическом синтезе, катализе и др. Ионные жидкости имеют недостатки, связанные с их текучестью. В этом смысле, иммобилизация ионных жидкостей и получение ионогелей является одной из возможностей повышения эксплуатационных характеристик материалов, а также придания им новых свойств. На решение данной задачи и была направлена работа Шибаевой В.Д., в связи с чем **актуальность и практическая значимость** диссертационной работы сомнений не вызывает.

Диссертация Шибаевой В.Д. состоит из введения и трёх глав, включающих в себя литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, а также заключение, список сокращений, список литературы и приложение.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражены цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, методология диссертационного исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя. Кроме того, во введение представлена информация об апробации работы, отражён личный вклад автора, дана информация о публикациях по работе.

Глава 1 (Литературный обзор) содержит описание объектов исследования – ионных жидкостей, их классификацию, описание особенностей формирования структуры ионных жидкостей в объёме, описание свойств и способов применения ионных жидкостей. Кроме того, представлено описание классификации и способов получения ионогелей, в том числе на пористых

неорганических носителей, а также дано описание кристаллической структуры используемых в работе пористых силикатов – монтмориллонита и галлуазита.

В главе 2 (Экспериментальная часть) представлена информация об используемых в работе ионных жидкостях, приведены их структурные формулы и молекулярные массы, дана краткая информация об используемых силикатах – бентоните, монтмориллоните, галлуазите и целлюлозе, описан процесс обработки природной глины, а также методы получения ионгелей и композитов на их основе. В той же главе представлена краткая информация об использованном оборудовании и методах.

В главе 3 (Результаты и обсуждение) представлены основные экспериментальные результаты, включающие в себя результаты исследования исходных и обогащённых глин (физико-химические характеристики, результаты рентгено-фазового анализа, результаты электронно-микроскопического исследования, пористо-текстурные характеристики), характеристики ионогелей и композитов, полученные методами рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа, результаты исследования реологических свойств ионогелей и их электропроводности. Приведены результаты изучения фазовых переходов в ионогелях на основе глин и целлюлозы, результаты их механических испытаний.

В работе имеется Приложение, содержащее дополнительные данные с результатами исследования образцов методами рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа, данные о температурах разложения и потери массы чистых ионных жидкостей и ионогелей на их основе, дополнительные данные по электропроводности образцов ионных жидкостей и ионогелей, температуры разложения образцов (всего 7 таблиц и 4 рисунка).

В конце работы приведено Заключение, названное автором Итогами выполненного исследования, включающее в себя 6 пунктов. После чего автор сделал попытку дать рекомендации по дальнейшему развитию данного направлению в разделе “Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы”.

Работа изложена на 205 страницах, содержит 62 рисунка, 32 таблицы. Список литературы включает 278 наименований.

Можно выделить следующие **основные научные результаты**, полученные автором диссертации:

1. Получены результаты исследования возможности получения ионогелей на основе ионных жидкостей различного состава и пористых алюмосиликатов со слоистой и трубчатой морфологиями со структурами монтмориллонита и

галлуазита, а также целлюлозы. Изучены их физико-химические свойства, в частности, реологическое поведение и электропроводность.
2. Впервые получены данные о температурной зависимости удельной электропроводности ионных жидкостей и ионогелей на их основе в широкой диапазоне температур (от -30 ºС до +80ºС).
3. Установлено, что при высоких температурах проводимость исследуемых ионогелей составляет около 102 См/м, что делает их перспективными для дальнейших применений, в частности, для создания эффективных электролитов нового поколения с высокими значениями электропроводности и с улучшенными механическими свойствами.

Достоверность полученных результатов проведенных исследований обусловлена использованием широкого круга современного оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, основанных на общепринятых фундаментальных научных представлениях, не подлежит сомнению.

После прочтения диссертации возникли вопросы и замечания, основные из которых следующие:

1. Очень большое количество замечаний при прочтении диссертации возникло по используемой терминологии. Непонятно почему на протяжении всей диссертации автор использует разные термины, иногда не верные, при описании одного и того же объекта или явления. Межслоевое пространство монтмориллонита называется в тексте зазором, глиняной галереей (стр. 48), полостью, щелью, порами, "межплоскостным пространством" (стр. 81) и "промежуточным пространством" (стр. 50). Процесс увеличения межслоевого расстояния при интеркаляции регулярно (даже в выводах по работе) называется "раздвижкой". Попеременно используются термины интеркаляция, иммобилизация, инклюзия (с.96), захват (стр.105), удержание и конфайнмент, когда речь о взаимодействии ионных жидкостей и глинистых минералов.
2. Список использованных источников при подготовке диссертации практически весь состоит из англоязычной литературы, в связи с чем можно связать проблемы с используемой в работе терминологией. На статьи на русском языке даны ссылки только на работы самого автора. Традиционно в России существуют сильные научные школы и группы, работающие с глинистыми минералами и с разработкой различных функциональных материалов на их основе. Ознакомиться с этими и другими отечественными работами было бы очень полезно для автора, как с точки зрения использования

устоявшейся терминологии, так и с точки зрения лучшего понимания структурных особенностей глин.

3. На стр. 49 и далее на стр. 66 автор отмечает, что удельная поверхность монтмориллонита чрезвычайно велика и составляет от 600 до 800 $м^2/г$. Обычно, значения удельной поверхности у монтмориллонита не превышают 90-120 $м^2/г$. Интересно, что далее в экспериментальной части для исследуемых автором образцов глин (стр. 84, табл. 3.1.) автор приводит значения удельной поверхности для бентонита и Na-бентонита как 72.47 и 1.2 $м^2/г$ (!!) соответственно. На стр. 86 в табл.3.2. снова приводятся данные по удельной поверхности для тех же образцов, теперь уже несколько другие, но не превышающие 120 $м^2/г$.

4. На стр. 88 автор отмечает, что для понимания “структурных особенностей, которые происходят в природной глине в процессе ее обработки, был применён рентгеноструктурный анализ”. Представленную далее информацию – о фазовом составе и сдвиге базального рефлекса нельзя отнести к рентгеноструктурному анализу, который подразумевает определение кристаллической структуры, симметрии, параметров элементарных ячеек и т.д.

5. Автор говорит об интеркаляции ионных жидкостей в межслоевое пространство бентонитов и внутрь галлуазитовых нанотрубок. На этом строятся дальнейшие рассуждения автора об влиянии эффекта конфайнмента и эффекта пространственного ограничения (непонятно, это одно и то же, или это разные эффекты?) на свойства получаемых ионогелей. В качестве доказательств интеркаляции приводятся данные рентгеновской дифракции бентонита, на которых видны сдвиги положения базального рефлекса d_{001} Для галлуазита наблюдать за сдвигом рефлекса и приводить информацию о величине d_{001}(например, табл. 3.6, табл. 3.13) заведомо не было смысла, так как процесс интеркаляции для алюмосиликатов данного структурного типа невозможен. Присутствие же ионных гелей внутри полости галлуазитовой трубки ничем не доказано. Что касается бентонитов, то сдвиг рефлекса d_{001}, наблюдаемый для исследуемых образцов, настолько не значительный, что он не может свидетельствовать об интеркаляции ионных жидкостей в межслоевое пространство образцов. Хорошо бы провести сопоставление размеров интеркалируемых молекул или ионов с наблюдаемым увеличением межслоевого расстояния. Скорее всего, это увеличение будет меньше размеров данных молекул. Так, в работе (Fei Xiao et al. Study on ionic liquid modified montmorillonite and molecular dynamics simulation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, V. 587, 2020, 124311) наблюдалось изменение межслоевого расстояния от 1.52 до 4.16 нм, т.е. увеличение составляет 2.64 нм, что соответствует размерам интеркалируемых молекул. В данной же работе максимальное изменение составляет от 1.33 (у исходного бентонита) до 1.45 нм, т.е. увеличение составляет около 0.09 нм.

6. Основываясь на вышесказанном, не могу согласиться с заключением автора, представленным на стр. 96 о том, что “из полученных данных можно

сделать вывод о структуре ионогелей на основе слоистых алюмосиликатов: внутренние полости алюмосиликата плотно заполнены интеркалированными ионами ионных жидкостей". Из представленных данных такой вывод сделать нельзя. Я считаю, на основании представленных данных можно сделать вывод о том, что ионные жидкости располагаются на внешней поверхности алюмосиликатов, не заходя в межслоевое пространство монтмориллонита или внутрь нанотрубок галлуазита. В этом случае алюмосиликатные частицы выступают скорее не как пористые матрицы, а как наполнители.

7. Непонятна цифра 0.53 нм, указанная в первом выводе по работе, как величина "раздвижки" алюмосиликатного слоя при интеркаляции ионных жидкостей при механическом истирании. Каким образом она была получена? Ведь для данного расчёта надо брать величину межслоевого расстояния необработанной глины и вычитать такую же величину для глины после обработки. Автор же использовал формулу $\Delta d = d_{001} - 0.96$ (стр. 92). Как в этой формуле учитывалась величина межслоевого расстояния в исходной необработанной глине?

8. На стр. 105 автор утверждает, что "среди рассмотренных в текущем исследовании глинистых минералов наименьшее количество пор имеет бентонит". Прошу пояснить, каким образом удалось оценить "количество пор"?

9. Использование термина "температурный минимум" при описании кривых ДТГ (стр. 99 диссертации, стр.19 автореферата) не корректно.

Приведенные вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Шибаевой Е.В. Диссертация содержит большой объём экспериментальных данных и представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи по физико-химическому исследованию возможности получения ионогелей на основе ионных жидкостей, бентонита, галлуазита и микрокристаллической целлюлозы для последующей разработки эффективных электролитов, обладающих высокими значениями электропроводности и улучшенными механическими характеристиками.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации прошли необходимую апробацию. Результаты диссертационной работы Шибаевой Валерии Дмитриевны опубликованы в 6 статьях, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских и докторских диссертаций, в том числе – в 5 статьях, опубликованных в изданиях, относящихся к первому квартилю (Q1), а также в 7 тезисах докладов в трудах конференций различного уровня. Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Шибаевой Валерии Дмитриевны “Ионогели на основе ионных жидкостей, бентонита, галлуазита и микрокристаллической целлюлозы. Термофизические и транспортные свойства”, удовлетворяет требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор Шибаева Валерия Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

главный научный сотрудник

филиала Федерального государственного

бюджетного учреждения «Петербургский институт

ядерной физики им. Б.П. Константинова –

НИЦ «Курчатовский институт»

– Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

доктор химических наук (специальность 02.00.04-физическая химия)

Голубева Ольга Юрьевна_____ 04.02.2025

Почтовый адрес: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2

Телефон: (812)325-21-11

E-mail: olga_isc@mail.ru

Подпись Голубевой О.Ю.
удостоверяю

Заведующий
отделом кадров О.В. Круглова