ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Шибаевой Валерии Дмитриевны «ИОНОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, БЕНТОНИТА, ГАЛЛУАЗИТА И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Шибаевой Валерии Дмитриевны относится к области физической химии и посвящена синтезу и изучению состава, структуры, функциональных свойств наноструктурированных материалов и их дисперсий, изучению закономерностей между морфологией, структурой, фазовым составом и электрохимическими свойствами. Объекты диссертации – это ионные жидкости, уникальный класс органических солей, остающихся в жидком состоянии при комнатной температуре и обладающих высокой ионной проводимостью, что делает их важными для различных областей, включая химию, электронику и экологически чистые технологии. Их ключевые характеристики, такие как высокая термостабильность, негорючесть и низкое давление паров, открывают новые возможности в электрохимических устройствах, однако текучесть и высокая реакционная способность с полимерными материалами создают трудности для практического применения. Иммобилизация ионных жидкостей на твердых носителях в виде ионогелей позволяет сочетать преимущества жидкостей с характеристиками твердых тел, но большинство исследований охватывают лишь ограниченные системы, что затрудняет обобщение результатов и требует дальнейшего изучения. Представлены подходы варьирования основы (глина или глина/целлюлоза) и состава ионогелей, с целью выявления закономерностей при формировании структуры и влияния на структурные, термические, кондуктометрические и реологические свойства материалов. Синтезированные системы изучены комплексом современных физических и физико-химических методов исследования. Проведена оценка ионной проводимости ионогелей, которые создают предпосылки для использования данных систем в качестве ионопроводящих устройств, твердотельных электролитов накопителей энергии и источников тока.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 278 ссылок на работы зарубежных и отечественных ученых, а также приложения. Диссертация состоит из 205 страниц, 62 рисунков, 32 таблицы.

Во **Введении** автор описывает современное состояние дел в исследуемой области, определяет актуальность работы, формулирует основные научные положения и результаты, научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Кратко описаны

методология и методы диссертационного исследования, степень достоверности и апробации результатов, личный вклад автора.

Актуальность работы обусловлена необходимостью систематических физико-химических исследований ионных жидкостей с разнообразными катионами и анионами, а также с нанодисперсными наполнителями, чтобы глубже понять их взаимодействие с минеральными и полимерными материалами. Это должно привести к выявлению закономерностей, которые можно использовать для разработки новых ионогелей с заданными свойствами. В последнее время возрос интерес к использованию ионных жидкостей для создания растворов на основе целлюлозы и глин, что открывает возможности для получения новых типов ионогелей, комбинируя свойства этих материалов.

В качестве основных элементов ***научной новизны*** диссертации можно выделить следующее постулаты: впервые исследованы реологические свойства ионогелей, полученных смешением галлуазита с анионными и катионными ионными жидкостями конкретного состава. Установлены зависимости напряжения сдвига от степени деформации, проанализированные с помощью бивязкой модели, что позволило разделить вязкость на составляющие в различных состояниях. Показано, влияние размера катиона на реологические характеристики систем. Впервые получены данные об ионной проводимости ионогелей с галлуазитом в широком диапазоне температур и проанализированны по модели Vogel–Fulcher–Tammann. Выявлено, что для ионогелей с галлуазитом коэффициенты VFT увеличиваются с использованием насыщенных циклических аминиев. Установлен факт формирования тройных ионогелей на основе ионной жидкости, глины и микрокристаллической целлюлозы с ацетатом BMImAc. Исследованы их физико-химические свойства, включая электропроводность и температуры фазовых переходов, которые зависят от содержания компонентов. Обнаружены изменения проводимости и температуры стеклования ионной жидкости из-за интеркаляции в глину и модификации целлюлозой.

Теоретическая значимость работы основана на разработке эффективного метода получения ионогелей, включающий механическую и ультразвуковую диспергацию, температурную обработку, вакуумирование и центрифугирование, что позволяет достичь устойчивости и пространственного ограничения ионов в нанополостях алюмосиликатов. Определены оптимальные концентрационные диапазоны и составы ионогелей с высокой электропроводностью и вязкопластичностью, а также установлены закономерности формирования их физико-химических свойств в тройных системах с глинами и целлюлозой. ***Практическая значимость*** основана на предпосылках для применения разработанных систем в качестве твердотельных электролитов для накопителей энергии,

это связано с тем, что целлюлоза улучшает термическую устойчивость ионогелей, сохраняя ионную проводимость в широком температурном диапазоне. Результаты исследований открывают перспективы использования систем на основе глины и целлюлозы в разработке высокоэффективных ионогелей для новых ионопроводящих устройств.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность. Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена применением современных инструментальных методов исследования и общеизвестных методов анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям. Результаты, приведенные в работе, были в полной мере опубликованы в высокорейтинговых научных издательствах, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science.

К ***значимым и новым результатам*** относятся следующие ***положения, выносимые на защиту***: 1. Закономерности влияния метода получения ионогеля, типа катиона и аниона на структурные, термические, кондуктометрические и реологические свойства двухкомпонентных ионогелей (ИЖ/Глина);

2.Закономерности влияния состава систем ионная жидкость/глина/микрокристаллическая целлюлоза на структурные, термические и кондуктометрические свойства двухкомпонентных ионогелей.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы. В первую очередь рассмотрены ионные жидкости, которые представляют собой интересный класс материалов, представлена классификация ионных жидкостей, а также некоторые особенности формирования их структуры в объеме. Важными аспектами являются свойства и применение ионных жидкостей. Также стоит отметить процессы формирования ионогелей, их свойства и перспективы использования. Классификация и получение ионогелей, имобилизация ионной жидкости в пористых неорганических загустителях, структура замкнутых ионных жидкостей и влияние эффекта ограничения на свойства ионных жидкостей являются важными темами для изучения. Рассмотрены работы, где ионогели на основе глинистых минералов представляют собой еще одну значимую область, где смектиты и глины каолинитового ряда выступают в роли наполнителей для современных ионогелей. Нанокомпозиты глина/полимер, включая ионогели на основе целлюлозы, также заслуживают внимания благодаря своим уникальным свойствам и возможностям применения. На основе проведенного обзора литературы диссертант формулирует актуальные цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** подробно рассмотрены применяемые автором экспериментальные методики и методы исследования. Получение ионогелей базируется на ряде методик,

которые позволяют варьировать большое число параметров, позволяющих регулировать состав и свойства материалов. Далее в главе приведен используемый в диссертации современный и достаточный комплекс методов исследования образцов, что гарантирует адекватность и достоверность полученных результатов. Корректно описаны эксперименты по изучению электрохимических свойств материалов.

В **третьей главе** рассматриваются вопросы детального изучения свойств ионогелей, созданных на основе ионных жидкостей и глин, что позволило выявить их уникальные характеристики. Была проведена всесторонняя характеристика структуры и состава глинистых минералов, что дало возможность лучше понять их природные особенности. Также была выполнена физико-химическая и структурная характеристика необработанных глин, что помогло установить базовые параметры для дальнейших экспериментов.

В процессе работы были рассмотрены физико-химическая и структурная характеристики обогащенных глин, что позволило оценить влияние различных добавок на их свойства. Были проанализированы свойства ионогелей, основанных на ионных жидкостях и глинах, что дало нам представление о их функциональных возможностях. Исследование морфологии ионогелей позволило визуализировать их структуру и понять, как она влияет на поведение.

Была проведена оценка влияния эффекта ограничения ионов ионной жидкости на структурные и термические свойства ионогелей, что открыло новые горизонты для понимания их стабильности. Изучив влияние структурных ограничений на реологию ионогелей на основе галлуазита, были выявлены ключевые аспекты, влияющие на их текучесть и механические свойства. Определено влияние эффекта ограничения на кондуктометрические свойства ионогелей на основе галлуазита позволило глубже понять электрофизические характеристики этих материалов.

В дополнение к этому были исследованы свойства ионогелей, созданных из комбинации ионных жидкостей, глин и микрокристаллической целлюлозы, что расширило представления о возможностях их применения. Изучение кристаллической структуры глины и ионогеля BMImAc/Глина/МКЦ стало важным шагом в исследовании, так как это позволило установить взаимосвязь между структурой и свойствами материалов. Также было проведено исследование термической деградации ионогелей BMImAc/Глина/МКЦ и их компонентов, что дало представление о стабильности этих систем при повышенных температурах. Кроме того, были рассмотрены фазовые переходы в ионогелях BMImAc/Глина/МКЦ, что позволило выявить их термодинамические особенности. Полученные ИК-спектры ионогелей BMImAc/Глина/МКЦ и их компонентов были проанализированы для определения функциональных групп и взаимодействий между ними.

Результаты механических испытаний синтезированных ионогелей позволили подтвердить их потенциальные применения в различных областях. Таким образом, исследование охватывает широкий спектр аспектов, связанных с ионогелями на основе ионных жидкостей и глин.

В целом, диссертация написана хорошо, оформлена в соответствии с требованиями, иллюстративный материал информативен. Работа является подготовленным, аккуратно проведенным научным исследованием.

По тексту возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Каким образом различные методы синтеза ионогелей влияют на интеркаляцию молекул ионной жидкости в межслоевые пространства бентонитовых глин, и почему механическое истирание оказывается наиболее эффективным методом для достижения этой интеркаляции?
2. Возможно ли оценить или предположить, какое количество ионной жидкости встраивается в структуру минерала, а какое адсорбируется на поверхности? Какое состояние выгодней? Меняет ли это соотношение наличие целлюлозы?
3. В работе отмечено, что вода влияет на свойства материалов, проводилась ли дополнительная обработка для удаления адсорбционной или структурированной воды?
4. Как концентрация микрокристаллической целлюлозы в тройных ионогелях влияет на интеркаляцию ионной жидкости в полости глины, и какие механизмы обуславливают изменение эффективности вхождения катионов и анионов в межслоевое пространство Na-бентонита при увеличении концентрации МКЦ?
5. Меняется ли электропроводность ионогелей при циклических измерениях, происходит ли деградация электрохимических свойств?

Указанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла качественную и достаточную апробацию – 14 докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 13 печатных работ, из них 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности «Физическая химия» п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

Таким образом, работа Шибаевой Валерии Дмитриевны на тему «Ионогели на основе ионных жидкостей, бентонита, галлуазита и микрокристаллической целлюлозы. Термофизические и транспортные свойства» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи получения эффективных накопителей энергии и источников тока, которая имеет существенное значение для развития химического и энергетического секторов РФ, обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Выводы достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Шибаевой Валерии Дмитриевны "Ионогели на основе ионных жидкостей, бентонита, галлуазита и микрокристаллической целлюлозы. Термофизические и транспортные свойства", отвечает требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 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 –
Директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»,
доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцент

26.12.2024 Павел Васильевич Кривошапкин

191002, г. Санкт-Петербург,
ул. Ломоносова, д.9. к.2313-3
телефон 89992435393
e-mail: krivoshapkin@itmo.ru

Подпись Кривошапкина П.В
удостоверяю
Менеджер ОПС
Пономарева О.В