«УТВЕРЖДАЮ»
И.о. проректора по научной работе
Санкт-Петербургский
государственный университет
_____С. В. Микушев
29 января 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» о диссертации **Шибаевой Валерии Дмитриевны** «Ионогели на основе ионных жидкостей, бентонита, галлуазита и микрокристаллической целлюлозы. Термофизические и транспортные свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация Шибаевой Валерии Дмитриевны посвящена экспериментальному исследованию термофизических и транспортных свойств нанокомпозитных материалов – ионогелей —на основе нано-/мезо-пористых глин и ионных жидкостей разного строения, а также тройных ионогелей микрокристаллическая целлюлоза–глина–ионная жидкость. Актуальной является задача разработки ионогелей с заданными свойствами, сочетающих высокую ионную проводимость и улучшенные механические характеристики в широком интервале температур, и перспективных для создания новых функциональных материалов для электрохимических устройств. Для решения прикладной задачи необходимо получение систематических физико-химических данных для широкого круга подобных систем, включающих ионные жидкости разного строения, и как неорганические, так и полимерные нанодисперсные пористые наполнители. Проведение таких исследований позволит понять механизмы взаимодействия ионных жидкостей с поверхностью наполнителя и стенками мезопор, вследствие которых меняются термофизические и транспортные свойства (температуры стеклования/замерзания, термическая стабильность ионных жидкостей в составе композита, электропроводность и др.).

Диссертационная работа изложена на 205 страницах, включает 3 главы и приложение. В первой главе представлены литературные данные о структуре и некоторых свойствах ионных жидкостей в макроскопическом объеме и в ограниченном пространстве, а также о свойствах ионных жидкостей в составе алюмосиликатных ионогелей. Анализ литературных источников показал ограниченность круга исследованных систем и отсутствие систематической информации об изменении свойств ионных жидкостей (в том

числе структурных) в порах наполнителя. В заключении обзора литературы обоснован выбор объектов исследования в диссертационной работе. Вторая глава посвящена описанию используемого в работе широкого набора методов получения и характеризации объектов исследования. Методика синтеза устойчивых ионогелей с участием ионных жидкостей разработана научной группой, куда входит автор диссертационного исследования. Полученные автором результаты и их обсуждение представлены главой 3. Раздел «Результаты исследования и их обсуждение» начинается с представления подробных структурных данных для глин, используемых в работе. Проведенный анализ данных позволяет выявить ключевые различия в структуре и свойствах исследуемых глин. Представлены результаты термогравиметрического анализа (температуры разложения) и данные дифференциальной сканирующей калориметрии (температуры стеклования и кристаллизации) для системы глина (галлуазит/бентонит)-гидрофобная алкилимидазолиевая ионная жидкость (CnMimTFSI, анион: бис(трифторметилсульфонил)имид, катион с 4 различными углеводородными радикалами), а также для ионогелей на основе гидрофильной ионной жидкости, ацетата бутилметилимидазолия (C_4MimAc), и гидрофильного Na-бентонита. Впервые изучены реологические свойства ионогелей состава галлуазит – CnMimTFSI. Данные об удельных электропроводностях ионогелей обсуждаются с позиций современных представлений о доменной структуре ионных жидкостей разного строения (природа и размер катиона) и структурной организации различных ионов ионной жидкости на поверхности галлуазита. Заключительная часть раздела посвящена новым композитам состава гидрофильная алкилимидазолиевая ионная жидкость C_4MimAc - гидрофильный Na-бентонит или галлуазит – микрокристаллическая целлюлоза. Ионогели такого состава перспективные для создания электропроводящих материалов с повышенной механической прочностью, эластичностью и электропроводностью. В этом состоит и практическая значимость работы.

Научная новизна представленной к защите диссертации определяется новыми объектами исследования – композитами состава ИЖ – глина - микрокристаллическая целлюлоза; их структурное и фазовое поведение практически не изучено. Оригинальными являются результаты исследования реологических свойств изученных систем, а также данные метода кондуктометрии, полученные в широком диапазоне температур.

Проведенные исследования позволили обнаружить закономерности, которые расширяют имеющиеся представления о структуре и фазовом поведении ионогелей на основе ионных жидкостей. В частности, выявлено изменение свойств, электропроводности и температуры стеклования ионной жидкости при ее адсорбции или введении в межслоевое пространство глинистого материала. Это важный физико-химический результат,

характеризующий особенности систем на границе раздела фаз и в ограниченном пространстве.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию в научных и образовательных организациях, где проводятся исследования в области физической химии наноматериалов: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», Филиал ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский Институт» — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, ФГАОУ ВО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»; ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», а также в Федеральных государственных бюджетных учреждениях науки: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова» РАН и др.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по областям исследования: п.2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе квантово-химических расчетов, статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»; п.3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях».

Материал диссертационной работы изложен последовательно и достаточно подробно. Достоверность результатов и обоснованность выводов работы подтверждаются применением набора современных экспериментальных методов исследования, согласованностью результатов. Сформулированные выводы следуют из выполненного анализа полученных экспериментальных результатов. Основные результаты работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых журналах категории К1, из них в журналах, индексируемых в Q1 – пять публикаций, в Q2 – одна статья. Автореферат отражает содержание диссертации Шибаевой В.Д. с достаточной полнотой.

По тексту диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Какова погрешность определения базального расстояния по формуле 3.2? В таблицах данных (Таблицы 3.6, 3.13 и др.) некоторые величины имеют три знака после запятой. Обоснованы ли в связи с этим рассуждения (стр. 91 и далее) об изменении расстояния между слоями алюмосиликата? Как зависит эта величина от концентрации ионной жидкости (гидрофильной/гидрофобной)?

2. В части пробоподготовки не ясно, как оценивалось количество адсорбированной ионной жидкости, эффективность введения в межслоевое пространство, степень набухания глинистого материала. От этого зависит, в частности, скорость разложения ионной жидкости и воспроизводилось данных ТГА.

3. Какова температура разложения ацетат-аниона? Как учитывалось содержание воды в C_4MimAc при интерпретации результатов кондуктометрического исследования? Воспроизводятся ли литературные данные об электропроводности для этой ионной жидкости? Насколько стабильна эта ионная жидкость в чистом виде?

4. Известно, что C_4MimAc способна растворять целлюлозу, однако, растворение происходит при высоких температурах. Какова растворимость микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в C_4MimAc при выбранной в работе температуре (80 °C)? Поясните выбор C_4MimAc, а не C_2MimAc (растворимость в которой будет лучше). В работе не представлены данные СЭМ для растворов МКЦ в ионной жидкости.

5. В случае галлуазита не наблюдалось набухания (интеркаляции) и для гидрофобных ионных жидкостей, и для C_4MimAc? Какова роль природы аниона?

6. С чем связано отсутствие кристаллизации ионной жидкости C_4MimAc при адсорбции из раствора в смеси с Na-бентонитом, но в то же время наличие кристаллитов при истирании компонентов? Подтверждают ли данные ДСК/ТГА наличие кристаллитов?

7. В тексе диссертации не указано, как были приготовлены образцы для реологических измерений? Поясните выбор бивязкой модели для интерпретации результатов, если на рис 3.15а наклон зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига не меняется. В разделах, где представлены реологические свойства композитов не указаны исследуемые составы и температура, при которой проводились измерения.

8. В представленной работе в качестве одной их характеристик ионных жидкостей определяется температура стеклования Tg. Ни в обзоре литературы, ни в обсуждении результатов не указана фундаментальная значимость этой величины, констатируются, но не объясняются причины смещения величины Tg в зависимости от состава каждой из исследуемых систем.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают научной значимости рассматриваемой диссертационной работы.

Диссертационное исследование **Шибаевой Валерии Дмитриевны «Ионогели на основе ионных жидкостей, бентонита, галлуазита и микрокристаллической целлюлозы. Термофизические и транспортные свойства»** является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены новые композиты состава ионная жидкость – глина – микрокристаллическая целлюлоза как основа для создания будущих функциональных материалов, изучены их структурные особенности и целевые физико-химические свойства. Работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор, **Шибаева Валерия Дмитриевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовлен к.х.н., доцентом кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» Сафоновой Евгенией Алексеевной.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» 24 января 2025 г, Протокол № 1.

К.х.н., доцент
кафедры физической химии Сафонова Евгения Алексеевна

Д. х. н., профессор,
заведующий
кафедрой физической химии Викторов Алексей Исмаилович

Подписи заверяю:

Личную подпись
Е.А. Сафоновой, А.И. Викторова
заверяю
И.О. начальника отдела кадрового
И.И. Константинова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.
Телефон (812) 328-97-01
E-mail: spbu@spbu.ru