«УТВЕРЖДАЮ»:
Проректор – начальник Управления
научной политики
МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор физ.-мат. наук, профессор,
член-корреспондент РАН

А.А. Федянин

«__» _____ 2026 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Диссертация «Синтез, структура и физико-химические свойства ионогелей на основе диоксида кремния и синтетических полимеров, а также имидазолиевых и аммониевых ионных жидкостей» выполнена в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) и на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (ФНМ МГУ).

В период подготовки диссертации Котцов Сергей Юрьевич обучался в очной аспирантуре ФНМ МГУ на кафедре наноматериалов по направлению 04.06.01 Химические науки, срок обучения с 01.10.2021 г. по 01.10.2025 г.

Документы, подтверждающие сдачу кандидатских экзаменов, выданы в 2025 г. / Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (по специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела) / Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (по специальности 2.6.6. Наноматериалы и нанотехнологии).

Научные руководители – д.х.н., академик РАН Иванов Владимир Константинович, и.о. директора; к.х.н., Баранчиков А.Е., в.н.с., зав. лаб. / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук/.

Утверждение научных руководителей обусловлено тем, что Владимир Константинович Иванов является специалистом в области химии гибридных наноматериалов и исследования структуры и структурно-чувствительных свойств функциональных материалов. Под его руководством защищено 9 диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук по неорганической химии и химии твёрдого тела. Александр Евгеньевич Баранчиков является специалистом в области неорганической химии, а также золь-гель химии мезопористых материалов. Под его руководством защищено 3 диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по химии твёрдого тела.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Котцова С.Ю. посвящена разработке физико-химических основ направленного синтеза ионогелей на основе нанопористых твердофазных матриц диоксида кремния и синтетических полимеров, а также имидазолиевых и аммониевых ионных жидкостей и определению особенностей состава, структуры и свойств ионогелей, получаемых с использованием различных синтетических подходов.

Актуальность представленного исследования связана с получением материалов, имеющих важные практические преимущества перед ионными жидкостями, и позволяющих минимизировать ключевые недостатки экстрагентов на основе ионных жидкостей, включая высокую вязкость и адгезию к твердым поверхностям, способность формировать устойчивые эмульсии и смешиваться с экстракционным раствором, что приводит к необратимым потерям ионных жидкостей в ходе реализации технологических процессов. В качестве таких материалов выступают ионогели, получаемые путем иммобилизации ионных жидкостей в твердофазных нанопористых носителях.

Характерной особенностью ионогелей является существенное искажение пространственной структуры и изменение физико-химических свойств ионной жидкости, иммобилизованной в пористой твердой фазе. Такие изменения делают решение классической для химии твердого тела задачи по установлению корреляций «состав – структура – свойство» для ионогелей особенно важным как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.

Важной проблемой практического использованием функциональных материалов на основе ионогелей является их низкая стабильность при контакте с водой за счет высвобождения ионной жидкости и ее перехода в водную фазу. К настоящему времени методы количественного анализа таких процессов не разработаны, что препятствует развитию подходов к получению стабильных ионогелей. Особое значение это имеет для создания новых ионогелей для экстракции ценных компонентов из водных растворов.

Личный вклад соискателя. Основу работы составляют результаты научных исследований, выполненных лично автором или при его

непосредственном участии в ходе работы в ИОНХ РАН и при обучении в очной аспирантуре ФНМ МГУ и в 2021–2025 гг. Личный вклад автора заключается в анализе литературных источников, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работы, включая работу со студентами ФНМ МГУ и Факультета химии НИУ ВШЭ, а также в обработке, интерпретации и обсуждении экспериментальных данных.

Автором осуществлен синтез всех образцов ионогелей, выполнены экстракционные эксперименты, проведены исследования методами гелиевой пикнометрии, низкотемпературной адсорбции азота, измерения краевого угла смачивания, ИК- и КР-спектроскопии, РФА, РЭМ, спектроскопии поглощения в УФ-видимой области. Автором проведена обработка и интерпретация результатов ЯМР-спектроскопии, полных изотерм низкотемпературной адсорбции азота, РФлА, элементного анализа, ТГА-ДТА, низкотемпературной ДСК и измерений электрохимического импеданса. Обсуждение результатов выполнено совместно с научными руководителями при участии соавторов соответствующих публикаций.

Часть работ была выполнена в рамках подготовки магистерской квалификационной работы А.О. Бадулиной (ФНМ МГУ), у которой автор являлся соруководителем. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования ИОНХ РАН. Исследования методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения проведены на базе Объединенного института ядерных исследований и Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обеспечивается согласованностью результатов, полученных с помощью взаимодополняющих методов физико-химического анализа, воспроизводимостью полученных данных, а также их соответствием литературным данным.

Научная новизна:

1. Впервые выполнен систематический сравнительный анализ физико-химических свойств наноструктурированных ионогелей на основе диоксида кремния, полученных различными методами, включая золь-гель синтез в присутствии ионной жидкости, а также пропитку ионной жидкостью лиогелей и аэрогелей. Получены и систематизированы сведения о структуре нанопористых носителей в составе ионогелей, эффектах пространственного ограничения ионной жидкости в нанопористых твердофазных матрицах, химическом составе и функциональных свойствах ионогелей, а также о воспроизводимости характеристик таких материалов, полученных с использованием различных методов.
2. Предложен метод анализа стабильности ионогелей при контакте с водой, основанный на определении количества высвобождаемой из них ионной жидкости путем непрерывного измерения проводимости водной

фазы. Впервые проведено систематическое исследование корреляций «состав – структура – стабильность в водной среде» для ионогелей на основе нанопористых диоксида кремния и синтетических полимеров.

3. Показано, что в зависимости от состава ионогелей на основе нанопористого пирогенного диоксида кремния и тетрафторобората 3-метил-1-октилимидазолия наблюдается систематическое изменение длины полярно-аполярных корреляций в ионной жидкости в диапазоне 2,2–2,6 нм.

4. Установлено влияние состава и структуры твердофазной матрицы ионогелей (нанопористых диоксида кремния или синтетических полимеров), содержащих коммерческий экстрагент Aliquat 336, на механизм экстракции, а также на эффективность и скорость экстракции и реэкстракции железа(III) из водных растворов.

5. Предложен новый метод получения полимерных ионогелей, основанный на пропитке ионными жидкостями нанопористых полимерных аэрогелей на основе полиолефинов и полиамида 6,6.

Практическая значимость работы:

1. В результате сравнительного анализа физико-химических характеристик ионогелей на основе диоксида кремния, полученных различными методами, показано, что золь-гель синтез в присутствии ионной жидкости обеспечивает получение материалов с более воспроизводимыми характеристиками, чем методы синтеза, основанные на пропитке ионной жидкостью аэрогелей и лиогелей.

2. Предложен метод количественного анализа стабильности ионогелей в водной среде, позволяющий определять кинетические параметры процесса высвобождения ионных жидкостей из этих материалов. Методика валидирована методом ВЭЖХ, оценены её повторяемость и определены источники систематических погрешностей. Применение данного метода анализа по отношению к материалам различного состава позволило выработать рекомендации по повышению эксплуатационных характеристик ионогелей.

3. Предложен способ регенерации ионогелей на основе диоксида кремния, используемых для извлечения железа (III) из водных растворов, основанный на выдерживании ионогелей в растворе хлорида натрия. Показано, что использование химически инертных нанопористых полимеров в качестве матриц позволяет избежать деградации экстракционных свойств ионогелей при циклировании, присущей ионогелям на основе диоксида кремния. Выявленные закономерности могут быть использованы при разработке новых гидрометаллургических технологических процессов с участием твердофазных экстрагентов, содержащих иммобилизованные ионные жидкости.

Текст диссертации соответствует установленным правилам научного цитирования, библиографические ссылки оформлены корректно.

Диссертационное исследование по своему содержанию соответствует заявленным специальностям 1.4.15. Химия твёрдого тела и 2.6.6. Наноматериалы и нанотехнологии (Химические науки).

Основные идеи и положения работы изложены в 13 научных трудах автора общим объемом 9.5 п.л., в том числе 5 статьях (объемом 8.5 п.л.) в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

В своих научных трудах соискатель получил ионогели на основе твердофазных матриц – нанопористых диоксида кремния или синтетических полимеров (полиамида 6,6 и полиолефинов) – и имидазолиевых или аммониевых ионных жидкостей. Им были установлены корреляции между составом и структурой ионогелей и их эксплуатационными характеристиками, в том числе стабильностью в водной среде и экстракционными свойствами (эффективностью и скоростью экстракции и реэкстракции железа(III) из водных растворов).

В работах соискателя впервые сопоставлены физико-химические свойства и структура ионогелей на основе диоксида кремния и бис(трифторометилсульфонил)имида 3-метил-1-октилимидазолия, полученных с использованием различных подходов. Установлено, что золь-гель метод обеспечивает наиболее высокую воспроизводимость характеристик материалов. Ионогели, синтезированные золь-гель методом, характеризовались наименьшим искажением структуры ионной жидкости, иммобилизованной в нанопористом твердофазном носителе, и более низкой ионной подвижностью по сравнению с ионогелями, полученными методом пропитки (ионная проводимость 1,9 и 3,4 мкСм·см$^{-1}$, соответственно).

В работе впервые показано, что в ионогелях на основе пирогенного диоксида кремния и тетрафторобората 1-метил-3-октилимидазолия наблюдается существенное искажение структуры ионной жидкости, проявляющееся в систематическом уменьшении длины полярных-аполярных корреляций (ξ_{PNP}) от 2,6 нм до 2,2 нм при увеличении содержания ионной жидкости от 28 до 80 мол.%. Обнаруженное изменение величины параметра ξ_{PNP} является рекордно высоким среди известных ионогелей и вызвано химическим взаимодействием ионной жидкости с поверхностью диоксида кремния.

Соискателем предложен и апробирован метод анализа стабильности ионогелей при контакте с водной фазой, основанный на проведении непрерывных кондуктометрических измерений. Впервые в рамках единого подхода проведен сравнительный анализ скорости и степени высвобождения водорастворимых компонентов из ионогелей различного состава и структуры. Выявленные закономерности позволили определить условия получения материалов с невысокой предельной степенью высвобождения

ионных жидкостей – до ~15% из ионогелей на основе диоксида кремния, и до ~50% из ионогелей на основе нанопористого полиэтилена (за 1 сутки).

Соискателем установлены особенности процесса экстракции железа (III) из водных растворов ионогелями на основе ионной жидкости Aliquat 336 и нанопористого диоксида кремния. Показано, что экстракция ионов железа(III) ионогелями происходит в форме ионов $FeCl_4^-$, $Fe_2Cl_7^-$ и $FeCl_3^-$, тогда как при экстракции индивидуальным Aliquat 336 железо экстрагируется только в форме ионов $FeCl_4^-$. Выявлено, что в ходе экстракции ионогелями дополнительно происходит химическое связывание ионов железа твердофазной кремнийоксидной матрицей. Установлены корреляции между эффективностью экстракции (57–70%) и реэкстракции (22–61%) железа(III) и химическим составом ионогелей (содержанием ионной жидкости и химическим составом твердофазной матрицы).

Соискателем разработан новый подход к получению ионогелей путем пропитки ионной жидкостью нанопористых полимеров, не взаимодействующих с ионами железа (полиамид 6,6 и полиолефины). Показано, что механизм экстракции железа(III) из водных растворов ионогелями на основе синтетических полимеров и ионной жидкости Aliquat 336 включает в себя формирование только ионов $FeCl_4^-$ при удержании ионогелем в ходе экстракционного эксперимента более 90% ионной жидкости.

В целом, диссертационная работа С.Ю. Котцова имеет несомненную научную ценность.

Таким образом, диссертация «Синтез, структура и физико-химические свойства ионогелей на основе диоксида кремния и синтетических полимеров» Котцова Сергея Юрьевича соответствует требованиям, установленным Федеральным законом от 23.08.1996 № 127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике» и Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), к диссертационным исследованиям, а также Положением о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по всем указанным в настоящем заключении пунктам.

Текст диссертации соответствует требованиям законодательства, которыми предусматривается обязательное письменное указание на наличие у упомянутых в тексте лиц специального статуса (иностранного агента, запрещенной или нежелательной в Российской Федерации организации, террориста, экстремиста и т.п.).

Экспертное заключение о возможности открытого опубликования рукописи диссертации на соискание ученой степени кандидата наук и автореферата диссертации прилагается.

Представленная диссертация рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по научным специальностям 1.4.15. Химия твёрдого тела и 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (Химические науки) в диссертационном совете ИОНХ РАН 12.0.156.96.

Заключение принято на заседании кафедры наноматериалов факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова. Присутствовало на заседании 10 чел. Результаты голосования: «за» – 10 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол № 116 от «08» сентября 2026 г.

Заключение составлено повторно по заявлению соискателя на основании ранее принятого (протокол заседания кафедры наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова №105 от 15 сентября 2025 г.) и утвержденного 14 октября 2025 г. в связи с уточнением темы диссертации и уточнением специальностей, по которым диссертация рекомендуется к защите, и действительно в пределах трехлетнего срока с даты ранее утвержденного.

И.о. декана Факультета наук о материалах
МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН А.В. Лукашин

Заведующий кафедрой наноматериалов
Факультета наук о материалах
МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН Е.А. Гудилин

Ученый секретарь кафедры наноматериалов
Факультета наук о материалах
МГУ имени М.В. Ломоносова,
доцент, кандидат химических наук А.В. Григорьева