

## ОТЗЫВ НА АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ

Красилина Андрея Алексеевича «Формирование и свойства гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 — физика конденсированного состояния и 02.00.04 — физическая химия

В работе теоретически и экспериментально исследовано формирование нанотрубок со структурой хризотила в системах  $MgO - (NiO, Fe_2O_3, Al_2O_3) - SiO_2 - (H_2O, NaOH)$ . Изучены морфологические, механические и магнитные характеристики полученных продуктов. Работа является важным шагом на пути к направленному синтезу нанотрубок с заданными составом, морфологией и свойствами, которые могут использоваться в катализе, при создании композиционных материалов и в других областях. Таким образом, выбранная тема актуальна как для физики, так и для химии твёрдых веществ.

Предложена модель образования нанотрубки хризотила из плоского серпентинового слоя, который рассматривается как бислойная пластина, сворачивающаяся в свиток за счёт размерного несоответствия подслоёв. Учитывается также взаимодействие между отдельными слоями свитка и различное строение его наружной и внутренней поверхностей. Модель формирует более глубокое понимание рассматриваемого процесса на количественном уровне, что свидетельствует о её теоретической значимости. На практике она позволяет вычислить энергетический эффект сворачивания и оптимальные размеры сечения нанотрубки, соответствующие локальному (при заданной длине исходного бислоя) и глобальному минимумам энергии. Входные параметры могут быть определены теоретически (исходя из строения слоя) либо путём аппроксимации опытных данных. С помощью предложенной модели автор объясняет наблюдаемое распределение нанотрубок хризотила по внешним ( $d$ ) и внутренним ( $D$ ) диаметрам, а также большой разброс  $d$  при малых  $D$ .

Среди практически значимых результатов работы следует также отметить усовершенствованную методику синтеза хризотила из заранее подготовленного в щелочной среде слоистого предшественника, позволяющую понизить температуру и длительность гидротермальной обработки. По данной методике синтезированы нанотрубки различного состава. Обнаруженные закономерности влияния температуры и среды синтеза на морфологию продукта (доля конусообразных свитков и их разброс по углам конусности) обоснованы теоретически. Исследована морфология продуктов, полученных при введении в реакционную смесь ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  (наличие силикатных трубок, конусов, пластин, несиликатных фаз). Установлена взаимосвязь между содержанием никеля в нанотрубке и её диаметром. Выявленные закономерности объяснены с точки зрения модели сворачивания бислойной пластины. Исследованы механические и магнитные свойства синтезированных нанотрубок, ценные для практических приложений.

Достоверность и обоснованность сделанных в работе выводов подтверждается согласованностью результатов, полученных при исследовании объектов различной химической природы. Так, предложенная модель роста нанотрубок обладает достаточной общностью, чтобы описать их распределение по диаметрам даже в случае переменного состава. Кроме того, в работе применены дублирующие друг друга современные методы анализа. Например, морфологию синтезированных продуктов исследовали не только по микроснимкам, но и путём обработки изотерм адсорбции азота в соответствии с теорией функционала плотности.

Единственное замечание касается вывода выражения для  $\Delta E_{sm}$  в модели сворачивания напряжённого бислоя (формула (3) в автореферате). С точки зрения химика наличие у поверхности свободной энергии вызвано координационной или валентной ненасыщенностью поверхностных атомов. Однако при сворачивании серпентинового слоя в свиток количество атомов, выходящих на наружную и внутреннюю поверхность слоя, не изменяется — меняются (весьма незначительно) лишь межатомные расстояния и углы между связями. Таким образом, изменение геометрической площади поверхности в данном случае не

приводит к пропорциональному изменению поверхностной энергии, т. е. макроскопическое приближение здесь недопустимо. Если же пренебречь изменением межатомных расстояний (которое относится скорее к упругой деформации слоя), то поверхностная энергия бислоя при изгибе не изменяется вообще (т. е.  $\Delta E_{sm} = 0$ ). С другой стороны, следует учесть взаимосвязь между поверхностной энергией и межслоевыми связями: при образовании последних свободная поверхность уничтожается и выделяется соответствующая энергия  $u_a \approx \sigma_o + \sigma_i$ . Таким образом, при сворачивании плоской пластины большая часть поверхности поглощается, а свободными остаются только внешняя и внутренняя поверхности внешнего и внутреннего витков соответственно. Изменение энергии при этом будет соответствовать алгебраической сумме  $\Delta E_{sm} - \Delta E_{am}$  и составит (при  $n \geq 1$  и с допущением  $\delta_L \rightarrow 0$ , аналогичным сделанному на с. 36 диссертации)

$$\begin{aligned} -\frac{M}{h\rho L_1} \left( \sigma_o \int_0^{2\pi(n-1)} \ell_1(\varphi) d\varphi + \sigma_i \int_{2\pi}^{2\pi n} \ell_1(\varphi) d\varphi \right) &\approx -\frac{M}{h\rho L_1} \left( \sigma_o \int_0^{2\pi(n-1)} \ell_1(\varphi) d\varphi + \sigma_i \int_0^{2\pi(n-1)} (2\ell_a(\varphi) - \ell_1(\varphi)) d\varphi \right) = \\ &= \frac{M}{h\rho L_1} \left( \int_0^{2\pi(n-1)} (\ell_a(\varphi) - \ell_1(\varphi)) d\varphi (\sigma_o - \sigma_i) - \int_0^{2\pi(n-1)} \ell_a(\varphi) d\varphi (\sigma_o + \sigma_i) \right) = \\ &= \frac{M}{h\rho L_1} \int_0^{2\pi(n-1)} (\ell_a(\varphi) - \ell_1(\varphi)) d\varphi \Delta\sigma - \Delta E_{am}, \end{aligned}$$

откуда вытекает выражение для  $\Delta E_{sm}$ :

$$\Delta E_{sm} \approx \frac{M}{h\rho L_1} \int_0^{2\pi(n-1)} (\ell_a(\varphi) - \ell_1(\varphi)) d\varphi \Delta\sigma.$$

В данной трактовке  $\Delta E_{sm}$  представляет собой поправку к  $\Delta E_{am}$ , учитывающую тот факт, что на образование межслоевых связей пошло больше атомов с внутренней поверхности бислоя, чем с внешней. Отличие этого выражения от авторского невелико и потому не может повлиять на справедливость сделанных автором выводов. В то же время приведённая трактовка позволяет сделать более обоснованный выбор  $\Delta\sigma$  и  $u_a$ , учитывая ограничение  $|\Delta\sigma| < u_a$  (значения  $|\Delta\sigma| = 0.3—0.6$  Дж/м<sup>2</sup> представляются слишком большими при  $u_a \leq 0.1$  Дж/м<sup>2</sup>).

Таким образом, по актуальности выбранной темы, новизне, обоснованности, достоверности, теоретической и практической значимости полученных результатов диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней. Недостатков, ставящих под сомнение выводы работы, не обнаружено. Автор работы достоин присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 — физика конденсированного состояния и 02.00.04 — физическая химия.

Рецензент

И. С. Бодалёв

Бодалёв Иван Сергеевич, кандидат химических наук, инженер кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

Адрес: Московский пр., д. 26, г. Санкт-Петербург, 190013.

Телефон: (812) 494-93-86, (921) 793-22-83.

Адрес электронной почты: dmpsmsmith@gmail.com.

9 января 2017 г.