

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей физики
им. А.М. Прохорова
Российской академии наук

_____ В.Г. Михалевич

«28» декабря 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук о диссертации Красилина Андрея Алексеевича «Формирование и свойства гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 – физика конденсированного состояния и 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Красилина А.А. посвящена развитию теоретических представлений о процессе роста нанотубулярных кристаллов, особенностям синтеза слоистых гидросиликатов различного состава и морфологии и исследованию ряда их функциональных характеристиках.

Рассмотренные в работе вопросы являются в высокой степени **актуальными** в связи с активно расширяющимся спектром применения наночастиц тубулярной формы в качестве важного элемента композиционных и функциональных материалов различного назначения. Для этого процесса чрезвычайно важным является развитие фундаментальных представлений о процессах формирования и роста тубулярных кристаллов, с привлечением как модельных представлений, так и экспериментальных данных, а также установление связей «состав-строение-свойство» для данного класса объектов.

Целью работы является создание физико-химической основы дизайна тубулярных гидросиликатных соединений с заданными свойствами путем всестороннего теоретического и экспериментального исследования процесса их формирования в гидротермальных условиях. Для достижения поставленной цели автор разработал энергетическую модель формирования свитков из напряженных слоев, имеющих составную структуру, провел и суммировал результаты широкого спектра методов синтеза и характеристики гидросиликатных кристаллов различного состава и морфологии.

Новизна работы заключается, во-первых, в предложенной энергетической модели, позволяющей исследовать достаточно сложные случаи сворачивания в многостенный свиток с полностью определенными, конечными размерами. Модель позволяет исследовать также процессы радиального и аксиального роста, выявляет

позволяет исследовать также процессы радиального и аксиального роста, выявляет корреляцию морфологических параметров свитков, а также равновесный диаметр многостенного свитка, и в перспективе может быть применена для анализа более высокоуровневых систем, состоящих из нескольких частиц, или включающих дополнительные химические компоненты. Автору удалось показать, каким образом химическая предыстория сказывается на процессе образования тубулярных кристаллов. Кроме того, в процессе исследования гидросиликатов переменного состава, Красилин А.А. обнаружил и объяснил ряд эффектов: увеличение частоты формирования трубок-конусов, зависимость состава частицы от диаметра, не наблюдавшуюся ранее. Автором представлена также важная информация о механическом и магнитном поведении синтетических наносвитков, в частности, впервые определена температура магнитного фазового перехода гидросиликатных нанотрубок, содержащих катионы никеля.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы.

Во введении обоснованы актуальность и цели исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена тщательному и обширному обзору современного состояния подходов к синтезу и моделированию гидросиликатов, способных к образованию нанотубулярной формы, а также их основных свойств и перспектив применения.

Во второй главе, состоящей из теоретической и экспериментальной частей, выведены основные уравнения энергетической модели и описаны методы синтеза и комплексной физико-химической характеристики объектов исследования.

В третьей главе содержатся основные результаты исследования. В теоретической части сначала рассматриваются случаи сворачивания с образованием одностенных и многостенных тубуленов заданной длины, анализируется роль различных структурных параметров в морфологии тубулена. Далее, с точки зрения развитой модели, рассматриваются и сравниваются с экспериментом более сложные случаи: радиального роста свитка, образование нескольких частиц, полигонизация внешних слоев тубулена и увеличение числа изоморфных катионов. Красилин А.А. показал, что разработанная модель способна адекватно описывать целый ряд морфологических особенностей слоистых тубулярных гидросиликатов со структурой хризотила и галлуазита, в частности, распределение по размерам таких свитков. В экспериментальной части главы анализируется характер влияния физико-химических параметров синтеза (строения прекурсора, его химического состава, температуры, времени гидротермальной обработки, состава гидротермальной среды) на формирование гидросиликатов с тубулярной морфологией. Автором показано, как с помощью изоморфного замещения влиять на морфологические характеристики наносвитков: изменять их внутренний и внешний диаметры, увеличивать содержание свитков конической морфологии или стабилизировать пластинчатую морфологию, изменять их сорбционные свойства, механическое поведение или придавать свиткам магнитный отклик.

В заключении приведены основные результаты работы. Список литературы содержит 476 наименований.

В диссертационной работе можно отметить некоторые недостатки

1. Несмотря на весьма обширный список литературы, не в полной мере учтены публикации прошлого тысячелетия. Это касается многочисленных работ, посвященных исследованию свойств, структуры, реальной структуры и применению асбеста. Кроме того, вопросы синтеза полых микротрубок активно обсуждались в связи с проблемой получения нитевых кристаллов (вискеров), например, в монографиях: Givargizov E.I. Highly anisotropic crystals. Dordrecht e.a.: D. Reidel Publ. Com.- Tokyo: Terra Sci. Publ. Comp., 1987, 453p.; Небольсин В.А., Щетинин А.А. Рост нитевидных кристаллов. Воронеж: ВГУ, 2003. 620с.
2. На с.42 диссертации неаккуратно описана методика отделения осадка от раствора. Текст можно понять так, что промывка вовсе не проводилась.
3. Теоретическая модель образования наносвитков, разработанная в диссертации, имеет общий характер, и, по-видимому, применима для широкого круга объектов. Однако в ней заложено представление об исходном идеальном нанослое. В то же время огромный объем теоретического и экспериментального материала свидетельствует о том, что в процессах образования кристаллов, особенно на начальных стадиях формирования, большую роль играют дефекты кристаллической структуры. Приведенные в диссертации данные (см. рис. 3.46) показывают, что среди исследованных наносвитков достаточно много экземпляров с низкими значениями модуля Юнга, по-видимому, содержащих дефекты. В дальнейшем желательно учесть в теории реальную структуру объектов, учитывая дефектообразование. Это замечание носит характер рекомендации постановки работы на будущее.

Приведенные замечания не снижают общий высокий уровень диссертации. Представленные результаты прошли многократную апробацию на российских и международных конференциях. Список публикаций автора содержит статьи в рецензируемых журналах как физического, так и физико-химического профилей. Научные положения и результаты диссертации аргументированы и обоснованы, подходы к решению задач тщательно продуманы. Полученные результаты вносят существенный вклад в понимание процессов формирования тубулярных кристаллов, а также их свойств.

Полученные результаты работы целесообразно использовать в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, НИУ ИТМО, ИОФ РАН, СПбГУ, СПбПУ им. Петра Великого, СПбГТИ(ТУ), МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОНХ РАН, ИХТТ УрО РАН, УрФУ, ИФП СО РАН в рамках проводимых этими организациями исследовательских программ.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа полностью отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (ред. от 02.08.2016), а ее автор, Красилин Андрей Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 – физика конденсированного состояния и 02.00.04 – физическая химия. Диссертация Красилина Андрея Алексеевича «Формирование и свойства гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила»

соответствует паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния в части 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», в части 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы», в части 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» и в части 5 «Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения», а также паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в части 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», в части 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», в части 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и в части 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

Научное сообщение и отзыв ведущей организации по результатам диссертационной работы Красилина А.А. были заслушаны и обсуждены на семинаре Научного центра лазерных материалов и технологий ИОФ РАН (протокол № 156 от 16 декабря 2016 г.)

Отзыв составили:

Заведующий отделом технологий и измерений атомного масштаба

д. ф.-м. н.

К.Н. Ельцов

Ученый секретарь ИОФРАН

к. ф.-м. н.

С.Н. Андреев

Данные ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН)
ИНН/КПП 7736029700/773601001
Юридический и фактический адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38