

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Красилина Андрея Алексеевича «Формирование и свойства гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила»**, представленную 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 Андрея Алексеевича посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процессов формирования тубулярных слоистых гидросиликатных соединений в гидротермальных условиях, способам управления морфологией частиц этих соединений, а также другими их свойствами, например, механическими или магнитными.

Актуальность темы диссертации

В последние годы нанотубулярные системы стали вызывать повышенный интерес во многом благодаря обнаруженным для них высоким функциональным характеристикам. Например, высокие механические и электрические свойства углеродных нанотрубок, высокие каталитические и мемристорные свойства диоксид-титановых нанотрубок, высокие радиационные свойства оксид-алюминиевых нанотрубок и т.д. В частности, проводились исследования, направленные как на поиск новых способов синтеза самых различных нанотубуленов в различном химическом составе. Особое внимание уделялось функционализации нанотубуленов с целью улучшить прикладные свойства за счет синергетического эффекта.

Совсем недавно началось и переосмысление накопленных знаний о гидросиликатах, нанотубулярные формы которых, как отмечено в литературном обзоре диссертации, наблюдались еще несколько десятилетий назад. Действительно замечательной особенностью гидросиликатных нанотрубок и наносвитков является их способность к самопроизвольному изгибу и сворачиванию. Благодаря этой обеспеченной природой возможности тубулярные волокна со структурой хризотила и галлуазита можно встретить в виде минеральных залежей в различных уголках нашей планеты, в частности, в нашей стране. В то же время, как показывают результаты, приведенные в диссертации, такие тубулярные частицы могут быть успешно синтезированы в лаборатории в контролируемых условиях, в том числе, с известным химическим составом, что выгодно отличает искусственные-синтетические образцы от природного сырья.

Известно, что нанотубулярные гидросиликаты, как синтетические, так и природного происхождения, активно используются в качестве компонентов, повышающих механические и теплофизические характеристики композиционных материалов. Помимо этого, наличие внутреннего канала открывает возможность использования частиц в качестве сорбентов или контейнеров для различных веществ, например, для лекарственных препаратов, или наоборот, для опасных веществ, которые необходимо иммобилизовать. При синтезе нанотубулярных материалов для

перечисленных целей необходимо располагать прогностической оценкой их морфологических и других требуемых характеристик.

В связи с этим, исследование процесса сворачивания тубулярных соединений, предпринятое в данной работе, имеет исключительную важность и актуальность в свете поиска возможности формирования нанотрубок различных химических соединений и объяснения морфологических особенностей уже известных нанотрубок.

Содержание диссертации

Диссертация изложена на 170 страницах, включает 56 рисунков и 8 таблиц, разделена на введение, три главы, заключение и список литературы.

Введение содержит сформулированную цель работы и обоснование ее актуальности, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава состоит из развернутого литературного обзора известных нанотубулярных соединений, в том числе матрицах с наноканалами, особенностей синтеза, строения, свойств и применения нанотубулярных гидросиликатных соединений. Помимо экспериментальных результатов, литературный обзор содержит сведения о моделировании структуры и свойств нанотубулярных гидросиликатов, проведено сравнение квантово-химического и энергетического подходов, их области соприкосновения.

В теоретической части второй главы автором подробно описывается использованный им энергетический подход к моделированию процесса сворачивания составного гидросиликатного слоя. Далее, в экспериментальной части главы приводятся сведения о методе синтеза, в основном, состоящем в проведении реакции осаждения или соосаждения гидроксидов из растворов солей с последующей гидротермальной обработкой осадка, и об основных экспериментальных методах химической и структурной аттестации, а также исследования самых различных свойств.

Третья глава посвящена изложению результатов моделирования и проведенных экспериментов. С помощью разработанной модели автор анализирует различные примеры сворачивания, начиная с одностенного и т.д. Здесь же проводится очень важное сравнение энергетического эффекта сворачивания в свиток или в трубку. После анализа одностенного свитка автор переходит к исследованию сворачивания многостенных свитков конечных размеров, и, что наиболее примечательно, растущих в радиальном направлении. Переходной частью главы является сравнение результатов моделирования с имеющимися экспериментальными данными по морфологии наносвитков со структурой хризотила, галлуазита и имоголита. Помимо анализа связи внешнего и внутреннего диаметров автор обращает внимание на другие морфологические особенности, такие как расширение внутреннего канала на концах свитков или формирование своеобразной полигональной внешней оболочки вокруг наносвитка.

Экспериментальная часть главы начинается с приведения результатов влияния строения исходной композиции и различных параметров синтеза: температуры, времени, состава среды, – на морфологию гидросиликатных наносвитков. Далее автор приводит результаты синтеза и аттестации наносвитков гидросиликатов d-элементов и наносвитков

переменного состава. Отдельные параграфы главы посвящены механическим и магнитным свойствам наносвитков различного состава.

В заключении диссертации сформулированы основные выводы по работе.

Основные научные результаты и их новизна

С помощью разработанной модели впервые было показано на количественном уровне, что при сворачивании и радиальном росте гидросиликатов с различным строением слоя существует определенный диаметр свитка, рост больше которого энергетически невыгоден. Важно также и то, что экспериментальные данные, включающие как распределения по размерам нанотубулярных частиц, так и их морфологические особенности, хорошо согласуются с приведенными модельным представлением.

Используемый автором энергетический подход показывает не только свою жизнеспособность, но и демонстрирует некоторые далеко идущие следствия, как, например, возможность существования распределения изоморфных катионов по спирали свитка, чему в диссертации также приводятся экспериментальные подтверждения. Следует отметить также и высокую степень универсальности модели, возможность ее применения для исследования других нанотубулярных структур, образующихся благодаря сворачиванию.

Повышенное внимание в работе уделено статистической обработке данных просвечивающей электронной микроскопии, в том числе касающихся наносвитков конической морфологии. Как показано в диссертации, их относительное содержание отражает особенности протекания процесса сворачивания.

В результате определения механических характеристик и особенно магнитных свойств гидросиликатных наносвитков удалось получить новые сведения, ранее отсутствующие в литературе. Эти сведения принципиально важны для дальнейшего практического применения результатов диссертации.

Полученные результаты работы могут быть использованы при проведении научно-исследовательской работы в области синтеза и исследования свойств наноматериалов в таких организациях, как ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПбГУ, ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, ИОНХ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИПХФ РАН, ИХТТ УрО РАН, УрФУ, ИФПМ СО РАН, СФУ, ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, ИХ ДВО РАН.

Несмотря на общее благоприятное впечатление от диссертационной работы хотелось бы задать диссертанту следующие вопросы:

1. почему при моделировании использовалось приближение непрерывной среды, которое в случае применения к частицам нанометровых размеров не является вполне обоснованным? Как правило, к таким к наноструктурированным системам должны применяться микроскопические модели.

2. каким образом в рамках предложенной модели можно учесть напряжения кристаллического слоя в аксиальном направлении наносвитка, которые могут возникать при сопряжении слоев свитка друг с другом ?

3. насколько точно предложенная модель может применяться для оценки кинетики процесса сворачивания в наносвитки ?

4. насколько статистически значимыми являются экспериментальные данные по гамма-резонансу в случае изоморфного замещения с участием железа (III) ? Есть ли необходимость существенно увеличить число экспериментальных точек в последующих экспериментах ?

Сделанные замечания не снижают хороший уровень диссертации. Список публикаций автора и представление результатов на конференциях различной направленности свидетельствует о высокой степени апробации работы. Научные положения диссертации сформулированы ясно и достаточно хорошо обоснованы. Текст диссертации в целом выверен и не содержит существенных ошибок. Автореферат полностью отражает содержание работы.

Считаю, что диссертационная работа Красилина А.А. полностью отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» Правительства РФ №842 от 24.09.2013 (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.

Заведующий лабораторией
нестехиометрических соединений,
доктор физ.-мат. наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Ремпель А.А.

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук

Адрес: 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Телефон: (343) 374-73 06

Факс : (343) 374-44 95

E-mail: rempel@ihim.uran.ru

Подпись Ремпеля А.А. заверяю:

Ученый секретарь ИХТТ
д.х.н. Денисова Т.А.