

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **СКОРИКОВОЙ Ниёле Станиславовны** «Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнезёмных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Актуальность работы обусловлена, в первую очередь, интересом к изучению структуры современных материалов на основе аморфного кремнезема. Задачи синтеза порошковых материалов с регулируемыми и воспроизводимыми свойствами требуют использования адекватных методов определения их структурных характеристик.

Рентгеновский дифракционный метод для исследования некристаллических объектов (метод парных функций), позволяющий в том или ином виде получить распределение межатомных расстояний в изучаемом объекте, является классическим методом изучения структуры ближнего порядка. В то же время, в последние годы метод переживает определенный ренессанс, вызванный, с одной стороны расширением экспериментальных и вычислительных возможностей, а с другой стороны – растущими потребностями в его использовании для решения прикладных задач. Метод из экзотического и используемого только в единичных фундаментальных исследованиях постепенно становится инструментом, необходимым для материаловедения и достаточно широко используемым.

Целью диссертационной работы Скориковой Н.С. работы явилось получение и анализ структурных характеристик немодифицированных и модифицированных образцов ксерогелей методами рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования.

Образцы, выбранные для анализа (продукты золь-гель синтеза), представляют интерес как с практической точки зрения, так и в качестве примеров исследования малоизученных сложных иерархически организованных систем.

Содержание работы изложено на 149 страницах, включающих 137 страниц основного текста, 67 рисунков, 22 таблицы. Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, содержащего 122 наименования.

Во введении диссертантом обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели и задачи, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, также приведен перечень конференций, на которых исследование прошло апробацию, изложено краткое содержание диссертации.

Первая глава является обзором ряда литературных данных, имеющих по тематике работы в настоящее время. В четырех разделах главы рассмотрены основные модельные представления о структуре материалов в стеклообразном состоянии и современные методы их изучения, дан обзор исследований атомной структуры натриево-силикатных систем в кристаллическом и аморфном состояниях. Особое внимание уделено результатам исследований ближнего порядка в аморфных силикатных материалах, в частности, проблемам, касающихся изучения локального координационного окружения катионов металлов в указанных материалах. В заключительном разделе описано современное положение в области компьютерного моделирования структуры аморфных кремнеземов.

Во второй главе представлены основные методики, применяемые в процессе выполнения диссертационной работы: приготовления образцов, проведения рентгеноструктурных исследований, обработки получаемых данных. Дано подробное описание используемого в работе метода Уоррена-Финбака, рассмотрены особенности расчетов характеристик ближнего порядка в случае многокомпонентных систем. Также в данной главе представлены методика построения теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов, в основе которой лежит модифицированная формула Дебая, и методика моделирования ближнего порядка в ксерогелях на основе жидкого стекла методом молекулярной динамики.

Третья глава посвящена исследованию ближнего порядка в ксерогелях на основе жидкого стекла в исходном и модифицированном состояниях.

Для немодифицированных ксерогелей обсуждено влияние на характер расположения атомов в области ближнего упорядочения двух типов условий дегидратации до постоянного веса: при 200°C и в условиях микроволнового воздействия. В обоих образцах зафиксировано присутствие включений кристаллической фазы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Касательно аморфной составляющей исследуемых ксерогелей, диссертантом показано, что ближний порядок в ней соответствует характеру расположения атомов в кристаллической фазе $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (пространственная группа $P12_1/c1$). В образце, дегидратированном в условиях микроволнового воздействия, обнаружены расположенные регулярно неоднородности электронной плотности. Показано, что длительное хранение в лабораторных условиях приводит к изменению структурного состояния исходных образцов.

На основании анализа полученных методом Уоррена-Финбака структурных характеристик ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных солями кобальта, никеля, титана и железа, диссертантом показано, что характер расположения атомов в области ближнего упорядочения отличается от такового в близких по составу кристаллических фазах. В результате модифицирования ксерогелей солями указанных металлов во всех системах возникают регулярно расположенные неоднородности электронной плотности.

В четвертой главе в первом разделе Скориковой Н.С. предпринята попытка описания этих неоднородностей (как по составу, так и по структурной организации областей ближнего упорядочения) в рамках модели механической смеси ультрамалых кристаллитов различной природы. Опираясь на данную модель, диссертант получила интересные, с научной точки зрения, результаты, которые, однако, носят больше качественный, нежели количественный характер, несмотря на то, что в работе приведены условные концентрации для каждой из подобранных моделей областей когерентного рассеяния (ОКР). Моделирование структуры ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированного солями металлов, в рамках мелкокристаллитной модели показало, что в образцах присутствуют концентрационные и структурные неоднородности по типу ультрадисперсных кристаллитов различного состава и морфологии. Так в случае с образцом, модифицированным хлоридом железа ксерогель состоит из ультрамалых ОКР, организованных по типу кристаллитов $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, $\alpha\text{-SiO}_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$, NaCl . При этом диссертантом отмечено, что доля ОКР со структурой кристаллита $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ достаточно мала.

Представляет интерес и второй путь моделирования структурных неоднородностей, описанный во втором разделе четвертой главы, в виде создания стартовых конфигураций, представляющих собой сферы составов SiO_2 и $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, окруженных оболочками, содержащими ионы-модификаторы, с последующей релаксацией сформированных кластеров в ходе молекулярно-динамического эксперимента. Так использование данного подхода позволило диссертанту получить выводы о пространственном распределении атомов кобальта в силикатной матрице ксерогеля.

В Заключении представлены основные результаты и выводы по работе.

Научная новизна работы. Диссертантом

- впервые определены количественные характеристики ближнего порядка ксерогелей на основе жидкого стекла, немодифицированных и модифицированных солями кобальта, никеля, титана и железа;

- впервые предложена модель механической смеси ультрамалых кристаллитов различных фаз, размеров и формы для описания структурно-неоднородного состояния ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных солями металлов;

- впервые показано, что ионы кобальта слабо проникают в кремнекислородную матрицу ксерогелей на основе жидкого стекла;

- впервые установлено, что катионы натрия в процессе модифицирования взаимодействуют с анионами солей, чем вызывают возрастание доли ОКР, обедненных натрием.

Практическая значимость. Выявлена специфика воздействия модификаторов на структуру матрицы. Полученные результаты кристаллохимического характера могут быть использованы химиками-синтетиками для целенаправленного регулирования структурных характеристик и, соответственно, свойств ксерогелей за счет выбора модификаторов и оптимизации их содержания.

В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справился с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получил результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость.

Автореферат диссертации полностью соответствует самой диссертационной работе. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах (в том числе, 2 в изданиях, рекомендованных ВАК), и доложены на 6-ти российских и международных конференциях. Надежность результатов базируется на использовании адекватных методик рентгеноструктурного анализа некристаллических соединений и метода молекулярной динамики в сочетании с кристаллохимическими критериями оценки достоверности рассматриваемых моделей.

Все основные результаты диссертационной работы получены лично автором под руководством научного руководителя.

Результаты, полученные в диссертационной работе Н.С. Скориковой, могут использоваться при проведении научных исследований в Институте химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, МГУ, СПбГУ, НГУ, Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН и других научных организациях.

Имеющиеся по работе замечания сводятся к следующему:

1. Вывод 5, утверждающий, что «структурное состояние ксерогеля на основе жидкого стекла, модифицированного оксалатом титана, может быть описано моделью механической смеси кристаллитов», является, безусловно, важным и вполне обоснованным. Однако по мнению оппонента, требует дополнительных комментариев. Такое заключение означает, что дифракционный метод в данном случае достиг своего предела – очевидно, что в реальном состоянии эти наноразмерные области не составляют механическую смесь. Возможность описания дифракции в рамках такой модели означает, что метод в данном случае не чувствителен к характеру реальной стыковки этих областей, т.е. к наноструктуре. Поэтому важно понимать, в каких случаях эта модель полезна для описания тех или иных характеристик объектов, а в каких случаях она только формально описывает дифракционную картину. Это, в большей степени, не замечание, а вывод, который оппонент делает из полученного экспериментального результата. Возможно, что у диссертанта есть иное мнение.

2. В разделе 3.1, при изучении процесса старения предварительно дегидратированных образцов ксерогелей, установлено наличие на рентгенограммах дополнительных максимумов под малыми углами (стр. 74). Жаль, что диссертант остановилась на том, что выдвинула две принципиально различные гипотезы появления этих максимумов – модель глобулярного строения и модель упорядоченных пор. Хотелось бы получить больше аргументов в пользу той или иной модели. Какие-то заключения, наверное, можно было бы сделать из измерения плотности либо привлекая метод электронной микроскопии.
3. В диссертации не всегда корректно используются некоторые термины или используются жаргонные выражения. Термин «фаза», имеющий строгий термодинамический смысл, не желательно использовать для обозначения наноразмерных областей, не имеющих к тому же свободной поверхности, а находящихся в составе сложных наногетерогенных композитов. Выражение «диффузный максимум» (например, стр.64) следует, видимо, понимать как «максимум диффузного рассеяния».

Высказанные замечания имеют уточняющий характер и не затрагивают существа выполненной работы. Работа выполнена на высоком методическом и научном уровне. Диссертация написана хорошим профессиональным языком и содержит минимум опечаток. Полученные результаты отличаются новизной и оригинальностью. Диссертационная работа «Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнезёмных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла» соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант, Скорикова Ниёле Станиславовна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Заведующий лабораторией
структурных методов исследования
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
доктор физико-математических наук, профессор

 С.В.Цыбуля

Сергей Васильевич Цыбуля, д.ф.-м.н., профессор,
ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», лаборатория структурных методов
исследования, заведующий лабораторией.

Адрес: пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: tsybulya@catalysis.ru, телефон: +7-(383) 326-95-97

«Подпись Цыбули С.В. заверяю»
Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



А.А.Ведягин