

Отзыв

на автореферат диссертации А.А. Красилина «Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наноситков гидросиликатов со структурой хризотила», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Диссертационная работа А.А. Красилина направлена на решение важной научно-технической задачи создания новых методов синтеза современных наноматериалов и разработки теоретических основ таких методов. Бурное развитие исследований в области нанотехнологий во многом основано на накопленном ранее базисе эмпирических знаний о поведении и свойствах различных наноматериалов. Появление современных, существенно более мощных инструментов физико-химического исследования твердофазных материалов позволило дать научное обоснование многим из наблюдаемых явлений, однако природа многих из них до сих пор остается неясной.

В связи с этим **актуальность и научная новизна** работы А.А. Красилина обусловлены сразу двумя факторами. С одной стороны, автор предлагает свою оригинальную модель, объясняющую причины и особенности формирования наноситков при гидротермальной обработке некоторых типов гидроксосоединений. В то же время, наряду с теоретическими исследованиями, в работе представлен большой и интересный экспериментальный материал относительно строения и свойств наноструктурированных материалов со структурой хризотила. С точки зрения **практической значимости** данной работы наибольшую ценность, на мой взгляд, представляют разделы диссертации, связанные с синтезом, изучением и поиском возможных применений продуктов восстановления наноситков, которые до настоящего времени практически не изучались.

К числу наиболее очевидных научных достижений автора я бы отнес предсказанный им теоретически и подтвержденный экспериментально эффект неравномерного распределения катионов по слою переменной кривизны в наноситках гидросиликатов переменного состава; метод оценки возможности и направления сворачивания гидросиликатных слоёв, основанный на определении величины радиуса механически ненапряжённого слоя, а также экспериментальную отработку методов получения наноситков на основе ряда соединений со структурой хризотила.

Теоретические представления, развиваемые автором, созданы с использованием современных расчетных методов, в том числе основанных на использовании теории функционала плотности. Экспериментальные исследования в рамках диссертационной работы выполнены на современном техническом уровне с использованием большого

количества инструментальных методов исследования – рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов, рентгеноспектрального микроанализа, атомно- и магнитно-силовой микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, оптической спектроскопии в УФ- и видимом диапазонах, различных вариантов термического анализа, включая термопрограммируемое восстановление, а также адсорбционных методов изучения поверхности.

Работа прошла серьезную апробацию, ее результаты обсуждались на многих профильных научных конференциях всероссийского и международного уровня, а результаты опубликованы в 33 статьях, входящих в перечень изданий, утвержденных Учёным советом ИОНХ РАН. Материалы диссертации использованы в лекционных курсах, преподаваемых в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) и в Университете ИТМО. Тематика работы полностью соответствует паспорту специальности 1.4.15 – Химия твердого тела по большинству его позиций.

К тексту автореферата диссертации А.А. Красилина имеются и определенные замечания, которые касаются в основном различных аспектов применения синтезированных автором материалов.

1. Не вполне понятно, к какому именно процессу относится величина кажущейся энергии активации процесса восстановления $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (237 ± 34 кДж/моль). Из рис. 17а следует, что данный процесс протекает в три отчетливо различимых стадии, протекающих при разных температурах, природа которых в автореферате не обсуждается. При этом значительно большее значение этой величины по сравнению с аналогичным значением для NiO вряд ли связано именно с образованием кремний-кислородного подслоя, поскольку практически все сложные оксиды никеля отличаются гораздо большей термической устойчивостью по сравнению с его индивидуальным оксидом, и данное различие явно имеет более фундаментальный характер.

2. К сожалению, автор не обосновывает выбор для последующего восстановления и исследования наноситков именно материала состава $\text{Mg}_{1.2}\text{Co}_{1.8}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. При этом значительный интерес представляло бы исследование влияние соотношения катионов в этом твердом растворе со структурой хризотила на свойства синтезируемых композитов, аналогичное проделанному автором ранее для $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

3. Не совсем понятны ожидания автора, исследовавшего возможность использования в качестве анодного материала для литиевых батарей наноситков после термообработки при $T = 90 - 400$ °С (Рис. 23 а,б) при том, что разрушение структуры

хризотила начинается только при 580 °С (Рис. 16). Известно, что при сборке литиевых батарей присутствие даже малых следов воды в атмосфере или компонентах батарей крайне негативно сказывается на их свойствах.

4. К сожалению, вывод 8 о возможностях практического использования продуктов восстановления никель-содержащих хризотилов сформулирован автором в самом общем виде, что не дает представления о том, какие из этих направлений представляются ему наиболее перспективными.

Представленные замечания высказаны, скорее, в порядке ведения научной дискуссии и не влияют на общую высокую оценку этой большой, интересной и качественно выполненной научной работы. Диссертация А.А. Красилина является научно-квалификационной работой, которая полностью соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., а ее автор, Андрей Алексеевич Красилин, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 - Химия твердого тела.

Ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
доктор химических наук по специальности 02.00.21 –Химия твердого тела

Шляхтин Олег Александрович

«3» октября 2023 г.

Почтовый адрес: 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ,
химический факультет

E-mail: oleg@inorg.chem.msu.ru Тел.: +7 (985) 133-59-98



Паланская В.