

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу Красилина Андрея Алексеевича «Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

Уникальные физико-химические тубулярных структур обуславливают большой интерес исследователей к таким типам материалов, а также их потенциальное применение во многих областях науки, техники и промышленности. Нанотубулярные гидросиликаты обладают высокой анизотропией, имеют высокую удельную площадь поверхности, высокую термическую стойкость, высокий модуль Юнга и т.д. Это дает возможность применять такие минералы и их синтетические аналоги соединения в качестве носителей катализаторов, адсорбентов, капсул для функциональных веществ, наполнителей композитных материалов и т.д. Вместе с этим проблема формирования наносвитков гидросиликатов с определенными характеристиками и заданными физико-химическими свойствами остро стоит перед исследователями и в настоящее время.

В связи с этим, работа Красилина Андрея Алексеевича, посвященная химическому конструированию, синтезу и свойствам материалов на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила, отвечает критерию **актуальности**.

**Цель** данной диссертационной работы состояла в создании физико-химических основ направленного синтеза гидросиликатов со слоистой структурой, способных к самопроизвольному сворачиванию.

Для достижения поставленной цели диссидентом решались следующие задачи: построение энергетической теории формирования многостенных наносвитков и многослойных пластин; создание энергетических и термодинамических моделей, предлагающих распределения замещающих

друг друга катионов по спирали свитка, а также экспериментальная проверка данного эффекта; определение взаимосвязи химического состава слоя и строения гидросиликатных наносвитков  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$  в совокупности с исследованием их механических характеристик; определение условий формирования гидросиликатных наносвитков, содержащих элементы с изменяющейся степенью окисления; определение условий для химических и структурных трансформаций гидросиликатных наносвитков в окислительно-восстановительных газовых средах, необходимых для придания им новых свойств, в том числе магнитных и катализитических.

**Теоретическая и практическая значимость** диссертационной работы А.А. Красилина определяется тем, разработанная энергетическая теория самопроизвольного сворачивания кристаллов с образованием наносвитков стала теоретической основой прогноза и описания формирования и ряда принципиально новых эффектов в тетраде "состав-структура-дисперсность-свойство" в объектах, не являющихся классическими для физикохимии твёрдых тел. В частности, в этих объектах трансляционная симметрия может существовать по криволинейным осям, в том числе по спиральным.

Определены физико-химические условия направленного гидротермального синтеза гидросиликатных наносвитков широкого спектра составов и их последующей термохимической модификации с образованием металл-оксидных нанотрубуллярных композитов с градиентным распределением фаз по их радиусу.

Экспериментально обнаруженная и теоретически описанная взаимосвязь химического состава и кривизны слоя в наносвитках является новым фактором, определяющим возможность конструировать структуру и морфологию широкого круга нанотрубуллярных объектов.

Показано, что результаты энергетической теории сворачивания кристаллических наносвитков могут быть использованы для решения проблемы определения физико-химических условий устойчивого формирования в гидротермальных условиях наносвитков гидросиликатов со

структурой галлуазита заданного состава и для перехода к более чистым (в отличие от минералов) материалам биомедицинского и других важных для современной техники и технологии приложений.

Разработанный подход к гидротермальному синтезу гидросиликатных наносвитков, содержащих элементы с переменной степенью окисления может быть использован для расширения класса нанотубулярных гидросиликатов.

Определённая в работе взаимосвязь состава, строения и размеров гидросиликатных наносвитков является основой для физико-химического конструирования и синтеза металл/силикатных композитов с заданным фазовым составом, размером и распределением частиц металлических и оксидных фаз по объёму нанотубулярной композиционной частицы. В свою очередь, полученные металл/силикатные композиты потенциально перспективны для применения в качестве магнитоуправляемых адсорбентов, катализаторов и составляющих устройств для диагностики магнитной структуры материалов.

Следует отметить научную новизну результатов, которая определяется тем, что:

1. Разработана энергетическая теория самопроизвольного сворачивания кристаллов со слоистой структурой с образованием наносвитков. Впервые детально проанализированы с энергетических позиций условия формирования наносвитков на примере образования частиц гидросиликатов со структурами галлуазита, имоголита и хризотила.
2. Экспериментально обнаружен и теоретически описан эффект формирования наносвитков переменного состава с изменяющимся соотношением компонентов по спиральной координате свитка, как функции кривизны слоя. Показаны практические следствия эффекта, связанные с градиентным распределением фаз по радиусу металл-оксидных нанотубулярных композитов, формирующихся при термохимической обработке наносвитков на основе катионов переходных металлов в восстановительной газовой среде.

3. Теоретически предсказан и экспериментально подтверждён эффект асимптотического стремления диаметра наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила в процессе их формирования к некоторому критическому значению.
4. С позиций энергетической теории самопроизвольного сворачивания кристаллов впервые объяснён эффект полигонизации наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила при достижении некоторого критического значения их диаметра.
5. С позиций энергетической теории впервые определены условия формирования наносвитков в случае конкуренции за направление сворачивания составляющих внутренней энергии на примере наносвитков гидросиликатов со структурой галлуазита.
6. Впервые показано, что причиной вариации значений модулей Юнга и сдвига наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила является наличие нескольких возможных направлений сворачивания, формирующихся под действием стремления к минимизации поверхностной энергии и изменяющегося химического состава слоя.
7. Определён комплекс каталитических и магнитных свойств наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила различного состава и образованных из них металл-оксидных нанокомпозитов.

Диссертация выполнена на 345 страницах машинописного текста, содержит 186 рисунков и 29 таблиц (включая рисунки и таблицы приложений). Список литературы содержит 432 источника. Диссертация состоит из введения, четырёх разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трёх приложений.

*Во введении* работы обосновывается её актуальность, формулируется цель исследования и основные задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, приводится научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, кратко описываются методология и методы исследования, обосновывается достоверность полученных результатов,

формулируются основные положения, выносимые на защиту, описывается личный вклад автора, перечисляется аprobация результатов и публикации по теме работы.

*В первом разделе* представлен литературный обзор по тематике работы, включающий описания класса частиц с тубулярной морфологией, подходов к моделированию формирования, структуры и свойств гидросиликатных нанотрубок и наносвитков, влияния параметров синтеза и катионного состава на морфологию и особенности строения, а также некоторых областей практического применения гидросиликатных наносвитков.

В заключении первого раздела сформулированы основные предпосылки для данной диссертации. Так, например, в должной мере не были изучены механические, термические, магнитные свойства наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила, а также наличие взаимосвязи между ними. Особый интерес представляет выявление свойств и эффектов, обязанных своему происхождению ненулевой кривизне гидросиликатного слоя или морфологии наносвитка.

*Второй раздел* посвящён построению энергетической теории сворачивания плоского слоя в свиток. Приведены основные уравнения энергетической теории, варианты их модификации, а также сравнение некоторых теоретических результатов с экспериментальными данными.

Была создана энергетическая теория зависимости размерных параметров гидросиликатного наносвитка от его химического состава и кристаллической структуры. Были рассчитаны радиусы кривизны механически ненапряжённых слоёв со структурой имоголита, хризотила и галлуазита в широком диапазоне составов.

Кроме того, была создана модель процесса сворачивания, позволяющая прогнозировать морфологию, а также предпочтительные линейные размеры частиц гидросиликатов со структурой хризотила и их аналогов конечной массы в зависимости от состава. Были определены критические содержания ряда катионов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ) в гидросиликатных слоях со структурой

хризотила, нивелирующие размерное несоответствие между подслоями. Теоретически предсказан эффект распределения катионов по растущему слою переменной кривизны в гидросиликатных наносвитках переменного состава.

Показано влияние удельной поверхностной энергии торцов на формирование наносвитков, свёрнутых под углом к основным кристаллографическим направлениям [100] или [010].

*В третьем разделе* рассматриваются синтез, строение и морфология гидросиликатов со структурой хризотила широкого круга составов, а также проверяются некоторые предсказания энергетической теории.

Проведено рентгеноструктурное исследование гидросиликатных наносвитков состава  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  ( $x = 0; 0,33; 0,5; 0,67; 1$ ). На основе данных о размерах кристаллитов вдоль различных направлений показано, что направление сворачивания часто отличается от чистых [100] и [010] и зависит от химического состава. В системе может присутствовать смесь наносвитков, свёрнутых вдоль различных направлений.

Получено экспериментальное подтверждение существования распределения катионов для случая наносвитков формального состава  $\text{Mg}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  как между наносвитками различного диаметра, так внутри самих наносвитков. Приведены косвенные подтверждения эффекта в виде формирования наносвитков  $\text{Mg}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  конической морфологии, а также в виде морфологии продуктов восстановления в водороде наносвитков  $\text{Mg}_{1,2}\text{Co}_{1,8}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

Разработаны физико-химические основы синтеза гидросиликатных наносвитков на основе элементов с переменной степенью окисления, в частности  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  со структурой хризотила, чувствительных к присутствию кислорода. В соответствии с прогнозом энергетической теории в результате данного подхода были получены двустенные нанотрубки состава  $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

Экспериментально определены области концентраций катионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ , приводящие к стабилизации пластинчатой морфологии содержащих

их гидросиликатов со структурой хризотила и коррелирующие с прогнозом теории.

*В четвёртом разделе* исследуются свойства, в том числе термические, механические и магнитные, наносвитков и продуктов их модификации, а также ряд их применений в адсорбции, катализе и энергетике.

Выявлено формирование сепиолитоподобной фазы в процессе термической обработки наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила в области 600 °C, строение которой оказывает существенное влияние на адсорбционные и механические свойства за счёт перезарядки поверхности и возникновение ковалентных связей между соседними слоями. Помимо этого, сепиолитоподобная фаза оказывает структурно-стабилизирующий эффект при восстановлении катионов  $Ni^{2+}$  до металла.

Продемонстрирована эффективность нанотубулярных гидросиликатов и композитов на их основе в качестве адсорбентов, катализаторов и анодов Li-ионных аккумуляторов.

Выявлено сложное механическое поведение гидросиликатных наносвитков, величина модуля Юнга которых во многом определяется возможностью сдвиговых деформаций. В свою очередь величина модуля сдвига определяется типом химической связи (водородной, ковалентной) соседних слоёв друг с другом. Последнее может быть существенно нарушено из-за нерегулярности сетки водородных связей, вызванной меняющейся кривизной и сворачиванием под углом к основным кристаллографическим направлениям. Тип химического связывания может быть изменён посредством термической обработки.

Восстановление никеля в виде металлических наночастиц в объёме свитка придаёт получившемуся нанокомпозиту магнитный отклик при комнатной температуре. С помощью магнитно-силовой микроскопии показано, что каждый наносвиток с наночастицами металла имеет одно направление намагниченности. Показана работоспособность магнитного

зонда на основе гидросиликатного наносвитка с восстановленными наночастицами металла.

*В заключении* сформулированы основные выводы по работе.

В целом работа производит впечатление законченного исследования, результатом которого является разработка подходов химического конструирования и синтез материалов на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила. Однако к работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В работе не приводится обоснования, почему для замещения магния в структуре хризотила были выбраны никель и кобальт.
2. Непонятно немонотонное изменение параметров элементарной ячейки и объема элементарной ячейки в зависимости от содержания никеля в  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ .
3. На стр. 145 диссертации автор пишет: “Доля конических свитков достигла максимума при гидротермальной обработке смеси с эквимолярным соотношением Mg:Ni в водной и щелочной средах. Высокая доля наносвитков конической формы коррелирует с неоднородностью состава осажденных гидроксидов  $(Mg,Ni)(OH)_2$  в исходной композиции.”. Непонятно, о какой неоднородности состава осажденных  $(Mg,Ni)(OH)_2$  в данном случае идет речь (как я понимаю, осаждался хризотил состава  $Mg_{1,5}Ni_{1,5}Si_2O_5(OH)_4$ ) и как определяли эту неоднородность?
4. В ходе выполнения работы автором было установлено увеличение концентрации никеля во внешних слоях наносвитков  $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ . При восстановлении таких образцов в токе водорода должно наблюдаться преимущественное образование наночастиц никеля на поверхности наносвитков, однако по данным просвечивающей электронной микроскопии наблюдается достаточно равномерное распределение наночастиц никеля по толщине наносвитка. В то же время, для образцов  $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ , концентрирование кобальта в центре

наносвитков приводит к ожидаемому формированию наночастиц кобальта во внутреннем канале наносвитка в процессе восстановления. С чем связано такое поведение?

5. Какой механизм образования пассивирующего слоя SEI на отрицательном электроде литий-ионных аккумуляторов и как он связан с высокой удельной площадью поверхности исследуемого материала (стр. 209 диссертации)?
6. В работе представлены данные по циклированию литий-ионных аккумуляторов с максимальным количеством циклов 6. На основании этих данных делается вывод о принципиальной возможности применения гидросиликатов в качестве материалов для литий-ионных аккумуляторов. Однако, такое маленькое число циклов явно недостаточно для подобной оценки.
7. В диссертации активно исследуются адсорбционные и каталитические свойства полученных материалов, однако никак не обсуждается вопрос, являются ли данные тубуллярные структуры открытыми или закрытыми на концах, что будет оказывать существенное влияние на поверхностные свойства. В работе приводятся данные по исследованию поверхностных свойств методом низкотемпературной адсорбции азота, однако приводятся сведения только о величине удельной поверхности, а информации по распределению пор по размерам нет
8. В работе с помощью магнитно-силовой микроскопии показано было показано, что восстановление никеля в виде металлических наночастиц в объёме свитка, приводит к формированию свитков с наночастицами металла с одним направлением намагниченности. Это достаточно необычные результат, так как формирование изотропных наночастиц, как правило, не приводит к магнитной анизотропии. Являются ли данные материалы ферромагнетиками

или супермагнетиками? Проводились ли исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости?

Высказанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Сделанные в диссертации выводы являются обоснованными, а полученные результаты имеют высокую практическую значимость. По материалам диссертации опубликовано 33 статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ИОНХ рецензируемых научных изданий, также материалы диссертации опубликованы в тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Тематика работы соответствует паспорту специальности «1.4.15 – химия твердого тела» в пунктах 1 «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов»; 2 «Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов»; 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов»; 4 «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных реагентов»; 7 «Установление закономерностей «состав-структура–свойство» для твердофазных соединений и материалов»; 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» и 10 «Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз».

Автореферат адекватно передает основное содержание диссертации.

### **Заключение**

Диссертационная работа Красилина Андрея Алексеевича «Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносвичков гидросиликатов со структурой хризотила» по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям, пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утверждённого

Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук. Её автор Красилин Андрей Алексеевич заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Профессор кафедры наноматериалов  
Факультета наук о МГУ им. М.В. Ломоносова  
Заместитель декана по научной работе

д.х.н., чл.-корр. РАН



Лукашин Алексей Викторович

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, факультет наук о материалах МГУ

Тел.: мобильный + 7 916 6515519

абочий +7 495 9328877

E-mail: alexey.lukashin@gmail.com

«30» 09 2023 г.

## Сведения об оппоненте

По диссертационной работе Красилина Андрея Алексеевича на тему  
**«Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила»**, представленную

на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности

1.4.15 – Химия твёрдого тела (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Лукашин Алексей Викторович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.21 – химия твердого тела
Учёная степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Занимаемая должность	Заместитель декана по научной работе, профессор кафедры наноматериалов, факультет наук о материалах
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, факультет наук о материалах МГУ
Телефон	+7(495)9328877
Адрес электронной почты	alexey.lukashin@gmail.com
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Chernova E.A., Gurianov K.E., Brotsman V.A., Valeev R.G., Kapitanova O.O., Berekchiian M.V., Lukashin A.V., Comparative study of transport properties of membranes based on graphene oxide prepared by Brodie and improved Hummers single methods. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.

2023, vol 14, N2, p. 272-278

2. Садыков А.И., Леонтьев А.П., Кушнир С.Е., Лукашин А.В., Напольский К.С. Кинетика формирования и растворения анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот, Журнал неорганической химии, 2022, том 66, № 2, с. 265-273.

3. Chernova E.A., Roslyakov I.V., Dorofeev S.G., Lukashin A.V. Composite membranes based on geometrically constrained PIM-1 for dehumidification of gas mixtures. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019, vol 10, N3, p. 282-288

4. Chernova E.A., Bermeshev M.A., Petukhov D.I., Boytsova O.V., Lukashin A.V., Eliseev A.A. The effect of geometric confinement on gas separation characteristics of additive poly[3-(trimethylsilyl)tricyclonone ne-7], Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2018, vol. 9 N2, p. 252–258

5. Гудилин Е.А., Semenova A.A., Petrov A.A., Tarasov A.B., Лукашин А.В., Солнцев К.А. Развитие современного фундаментального

материаловедения на  
факультете наук о  
материалах МГУ.  
Неорганические  
материалы, 2018, том 54,  
№ 13, с. 16-48

Заместитель декана по научной работе  
профессор кафедры наноматериалов  
факультет наук о материалах  
Московского государственного университета  
Имени М.В. Ломоносова, д.х.н., чл.-корр. РАН



Лукашин А.В.  
«30» сентября 2023 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный университет имени  
М.В. Ломоносова»

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, факультет  
наук о материалах МГУ

Тел.: +7(495)9328877, e-mail: alexey.lukashin@gmail.com