

**Отзыв официального оппонента
на диссертацию Красилина Андрея Алексеевича**

«Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)

Актуальность темы исследования

Докторская диссертационная работа Красилина Андрея Алексеевича предлагает новый подход к моделированию структуры и свойств слоистых композиций, а также корректное научное исследование слоистых гидросиликатных соединений, строение которых обуславливает возможность изгиба и сворачивания в свиток.

Данная особенность слоистых соединений известна для ряда минералов со структурами хризотила, галлуазита и имоголита. В настоящее время номенклатура соединений со структурами указанных гидросиликатов расширяется благодаря гидротермальному синтезу их изоморфно замещенных аналогов. В связи с этим становятся доступными также и новые области применения нанотубулярных гидросиликатов, включающие адсорбцию и катализ, капсулирование и доставку функциональных веществ, упрочнение и повышение термостойкости композиционных материалов. За последние годы число публикаций, связанных с нанотубулярными гидросиликатами, превысило несколько десятков тысяч, что подчеркивает важность данной тематики для науки и практики.

Несмотря на большое количество опубликованных результатов, для нанотубулярных гидросиликатов существует ряд актуальных проблем, наиболее яркими из которых являются: (а) получение на практике частиц пластинчатой морфологии при формальном наличии у слоев потенциала к сворачиванию; (б) определение направления сворачивания гидросиликатных слоев и возможного влияния на свойства наносвитков; (в) выяснения роли изоморфных катионов в формировании наносвитков сложной нецилиндрической морфологии; (г) определение механических характеристик наносвитков. На рассмотрение данного комплекса проблем нацелена диссертационная работа Красилина А.А.

Содержание диссертации

Диссертация Красилина А.А. по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук. Работа

состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трех приложений. Работа изложена на 345 страницах, содержит 186 рисунков и 29 таблиц. Список литературы включает 432 источника.

Во **введении** описана актуальность работы, ее новизна, обоснована цель исследования и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первый раздел посвящен обзору опубликованных на данный момент работ по моделированию структуры, процессов формирования и свойств различных по составу нанотрубок. Помимо этого, рассматриваются достигнутые результаты по влиянию параметров процесса синтеза, а также по экспериментальному исследованию адсорбционных, каталитических, магнитных и механических свойств наносвитков гидросиликатов. На основании обобщения литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во **втором разделе** формулируется энергетическая теория сворачивания плоского слоя в свиток, включая основные уравнения и варианты их модификации для частиц переменного состава. Определены расчётные радиусы кривизны гидросиликатных слоев различной структуры в широком диапазоне составов. Показана возможность прогнозирования критической концентрации замещающих катионов, при которой происходит смена морфологии частиц с тубулярной на пластинчатую. Приведены теоретические основания для возникновения распределения катионов по растущему слою переменной кривизны в наносвитках гидросиликатов переменного состава.

В **третьем разделе** представлены результаты по гидротермальному синтезу гидросиликатов различного состава, уточнению их кристаллической структуры, а также по проверке прогнозов энергетической теории в части критических концентраций и возникновения распределения по слою переменной кривизны. На основе данных порошковой рентгеновской дифракции выявлена возможность сворачивания гидросиликатного слоя под углом к основным кристаллографическим направлениям. С помощью электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа получены качественные и количественные подтверждения эффекта распределения замещающих друг друга катионов Mg^{2+} и Ni^{2+} в наносвитках различного диаметра. Разработаны основы получения наносвитков на основе катионов, подверженных окислению в гидротермальных условиях.

Четвертый раздел посвящен исследованию комплекса термических, механических, адсорбционных, каталитических и магнитных свойств наносвитков гидросиликатов различного состава, а также материалов на их основе. В результате исследования термических характеристик показана возможность создания металл-

силикатных нанокомпозитов и выявлена роль промежуточных фазовых превращений в процессе восстановления металла. Исследованы особенности механического поведения отдельных наносвитков гидросиликатов, а также установлен характер влияния термической обработки на механические свойства. Раздел завершается представлением ряда приложений гидросиликатных наносвитков и продуктов их обработки в качестве адсорбентов, гетерогенных катализаторов различного назначения, материалов для анодов и модификаторов зондов атомно-силового микроскопа для осуществления магнитной диагностики.

В **заключении** сформулированы обоснованные выводы, соответствующие целям и задачам диссертации. Положения, выносимые на защиту, в полной мере соответствуют содержанию работы.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современного аналитического оборудования, а также всесторонним и тщательным подходом автора к исследованию. Помимо этого, следует отметить высокую степень сходимость теории и эксперимента, а также широкую апробацию результатов на всероссийских и международных конференциях. По тематике работы автором опубликованы 33 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень утвержденных Учёным советом ИОНХ РАН изданий, из них 22 статьи опубликованы после защиты кандидатской диссертации.

Следует отметить несомненные **новизну и практическую значимость** полученных в ходе работы результатов. Разработанный теоретический подход сворачивания выполняет важную объединяющую роль для слоистых гидросиликатов, а также соединений других состава и структуры с потенциалом к сворачиванию. С помощью уравнений этого подхода впервые были показаны эффекты размерных ограничений и локального изменения химического состава, возникающие в растущих слоях под действием внутренних напряжений. Также были впервые сформулированы условия стабилизации пластинчатой морфологии гидросиликатов по типу и концентрации замещающего катиона, а также по направлению действия составляющих внутренней энергии. Среди экспериментальных результатов следует отметить получение гидросиликатов кобальта (II), в том числе в виде двустенных нанотрубок, с высокой степенью однофазности. В работе в целом был успешно развит низкотемпературный подход к гидротермальному синтезу слоистых гидросиликатов, ранее не использованный. Отдельного внимания заслуживает методика получения металлических наночастиц внутри гидросиликатной матрицы. Такой способ

позволяет осуществлять контролируемое восстановление металла, препятствовать впоследствии его окислению и срастанию частиц между собой за счёт стабилизирующего действия матрицы. Благодаря термической обработке в восстановительных условиях в работе удалось создать нанокомпозиционный материал, перспективный для целого ряда приложений. В частности, в работе предложено использование данного материала в качестве катализатора гидрирования и в качестве зонда атомно-силового микроскопа с повышенной разрешающей способностью по отношению к магнитной доменной структуре.

При ознакомлении с текстом диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) На стр. 209 диссертации и стр. 32 автореферата представлены зарядно-разрядные кривые макета Li-ионного аккумулятора с анодным материалом на основе гидросиликатных наносвитков. Обращает на себя внимание большой скачок перенапряжения (эдс при перемене направления тока). Затрудняет ли использование предлагаемых объектов на практике ?
- 2) Для изучения каталитических свойств рассматриваются наносвитки с частицами и стержнями металлов внутри наносвитка или нанотрубки (рис. 4.32, стр. 233 диссертации и рис. 17 и 18, стр. 28 автореферата). Естественно, такое расположение частиц и стержней затрудняет каталитический процесс, что отмечает и сам автор (стр. 34 автореферата, последний абзац). Являются ли исследованные объекты в этом случае оптимизированными для катализа ?
- 3) На стр. 247 диссертации приведена формула для модуля Юнга, где модуль Юнга обратно пропорционален внешнему диаметру D в 4-й степени. Это должно приводить к сильной зависимости модуля Юнга от диаметра для малых D . Подтверждает ли это рис. 4.42 на стр. 251 диссертации и рис. 19 на стр. 30 автореферата ?

Главное достижение работы, перевешивающее все недостатки – разработан общий подход к моделированию структуры и свойств слоистых композиций, с учетом физико-химических свойств индивидуальных слоев.

Заключение

На основании рассмотрения материалов диссертации можно заключить, что представленная работа является научно-квалификационным исследованием, в котором установлены взаимосвязи между процессами формирования, химическим составом, строением и свойствами гидросиликатных наносвитков. Диссертация изложена научным языком и оформлена в соответствии с государственными стандартами. Автореферат, а также публикации автора в полной мере отражают содержание диссертации. Диссертационная работа Красилина А.А. соответствует паспорту специальности 1.4.15 Химия твердого тела в пунктах 1, 2, 3, 4, 7, 8 и 10.

По новизне, актуальности, теоретической и практической значимости проведенных исследований и их результатов диссертационная работа Красилина Андрея Алексеевича «Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила» соответствует критериям, указанным в пп. 9–14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (с изменениями от 18.03.2023 № 415) и пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук от 11.05.2022, а ее автор заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки).

Официальный оппонент:
Ремпель Андрей Андреевич

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор, академик.

620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
+7 (343) 267-91-24, tempel.imet@mail.ru

Подпись директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, доктора физико-математических наук (02.00.04 – физическая химия), профессора, академика заверяю

Ученый секретарь, к.х.н.
М.П.



Котенков П.В.
23.09.2023

Сведения об оппоненте

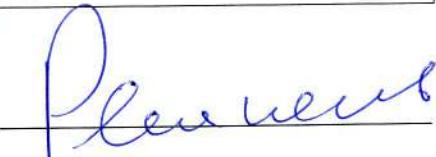
по диссертационной работе **Красилина Андрея Алексеевича** на тему
«Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносврхтов
гидросиликатов со структурой хризотила», представленную на соискание ученой
степени доктора химических наук по специальности

1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Ремпель Андрей Андреевич
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.04 – физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор физико-математических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
Занимаемая должность	Директор
Почтовый адрес, индекс	620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
Телефон	+7 (343) 267-91-24
Адрес электронной почты	rempel.imet@mail.ru
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Zhukov, V.P. Influence of carbon or nitrogen dopants on the electronic structure, optical properties and photocatalytic activity of partially reduced titanium dioxide / V.P. Zhukov, M.G. Kostenko, A.A. Rempel, I.R. Shein // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. Vol. 10. N 3. – P. 374-382.</p> <p>2. Valeeva, A.A. Influence of calcination on photocatalytic properties of nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes / A.A. Valeeva, I.B. Dorosheva, R.V. Kamalov, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein, A.A. Rempel, E.A. Kozlova, D.S. Selishchev, A.A. Saraev, E.Y. Gerasimov // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 796. – P. 293-299.</p> <p>3. Bogdanova, E.A. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina, N.A. Sabirzyanov, H. Schrottner, A.A. Rempel // SN Applied Sciences. 2020. Vol. 2. N 9. – P. 1565.</p> <p>4. Rempel, A.A. High photocatalytic activity under visible light of sandwich structure based on anodic TiO₂/CdS nanoparticles/Sol-Gel TiO₂ / A.A. Rempel,</p>

- I.B. Dorosheva, I.A. Weinstein, Y.V. Kuznetsova, A.A. Valeeva, E.A. Kozlova, A.A. Saraeva, D.S. Selishchev // Topics in Catalysis. 2020. Vol. 63. N 1-2. – P. 130-138.
5. Chebanenko, M.I. Novel high stable electrocatalyst based on non-stoichiometric nanocrystalline niobium carbide toward effective hydrogen evolution / M.I. Chebanenko, V.I. Popkov, D.P. Danilovich, A.A. Lobinsky, **A.A. Rempel**, A.A. Valeeva // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. N 32. – P. 16907-16916.
6. Dorosheva, I.B. Synthesis and physicochemical properties of nanostructured TiO₂ with enhanced photocatalytic activity / I.B. Dorosheva, A.A. Valeeva, **A.A. Rempel**, M.A. Trestsova, I.A. Utепова, O.N. Chupakhin // Inorganic Materials. 2021. Vol. 57. N 5. – P. 503-510.
7. Bachina, A.K. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of spherulite-like r-TiO₂ in hydrogen evolution reaction and methyl violet photodegradation / A.K. Bachina, V.I. Popkov, A.S. Seroglazova, M.O. Enikeeva, A.Yu. Kurenkova, E.A. Kozlova, E.Y. Gerasimov, A.A. Valeeva, **A.A. Rempel** // Catalysts. 2022. Vol. 12. N 12. – P. 1546.
8. Kozlova, E.A. Photocatalytic activity of titanium dioxide produced by high-energy milling / E.A. Kozlova, A.A. Valeeva, A.A. Sushnikova, A.V. Zhurenok, **A.A. Rempel** // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2022. Vol. 13. N 6. – P. 632-639.
9. Kuznetsova, Y.V. Cadmium sulfide quantum dots in water media: Enhanced photoluminescence, dispersion and stability / Y.V. Kuznetsova, I.D. Popov, E.Yu. Gerasimov, **A.A. Rempel** // Journal of Molecular Liquids. 2023. Vol. 371. – P. 121084.
10. Dorosheva, I.B. Induced surface photovoltage in TiO₂ Sol-Gel nanoparticles / I.B. Dorosheva, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein, **A.A. Rempel** // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2023. Vol. 14. N 4. – P.447-453.

Официальный оппонент:
Ремпель Андрей Андреевич



23.09.2023

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор, академик РАН.

620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
+7 (343) 267-91-24, rempel.imet@mail.ru

Подпись директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, доктора физико-математических наук (02.00.04 – физическая химия), профессора, академика РАН заверяю

Ученый секретарь К.Х.Н.



Котенков П.В.