

Отзыв официального оппонента
на диссертацию **Красилина Андрея Алексеевича** на тему
«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 исследования. Об актуальности работ в области синтеза и изучения свойств наносвитков со стенками из неорганических соединений можно судить, в частности, сравнивая результаты поиска публикаций в наиболее представительных базах библиографических данных, в том числе SciFinder. Так, при поиске в этой базе по ключевым словам halloysite, imagolite и chrysotile можно заметить, что по множеству тем их получения и применения опубликовано уже более 16000 статей. Причем, начиная примерно с 2005 года интерес к изучению данных соединений существенно возрос и начиная с 2016 года публикуется уже более 1000 статей в год. И это, безусловно, свидетельствует об интересе к такого рода исследованиям. О практической значимости работ в этой области свидетельствует также и тот факт, что ряд из этих соединений существует в виде минералов и это дает возможность снизить стоимость конечных композитных материалов с их участием. Если обсуждать условия синтеза таких структур в лабораторных условиях, то, в первую очередь, следует отметить необходимость использования реакций, которые протекают в гидротермальных условиях. Однако, как известно, образование подобных структур в этих условиях довольно сложно моделировать и прогнозировать, поскольку отмеченные реакции протекают при температурах выше, чем 100°C и давлениях в десятки и сотни атмосфер. Поэтому тематика построения адекватных моделей, которые описывают условия подобных синтезов, вне всякого сомнения, является чрезвычайно актуальной.

Оценка содержания и структуры диссертации. Диссертация изложена на 345 страницах машинописного текста, содержит 29 таблиц и 186 рисунков, в списке литературы процитированы 432 источника. Работа состоит из введения, четырёх разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трёх приложений.

Во введении кратко обосновывается актуальность рассматриваемой темы и формулируются цель и основные задачи работы, ее научная новизна, теоретическое и практическое значение, излагаются методология исследования и основные защищаемые положения. Отмечается также личный вклад автора и уровень апробации работы.

В первом разделе диссертации представлен обзор литературы по тематике работы, который включает изложение структурно-химических особенностей наночастиц с тубулярной морфологией, подходов к моделированию формирования, структуры и свойств гидросиликатных нанотрубок и наносвитков, а также влияния параметров синтеза и катионного состава на морфологию и особенности их строения. Важно, что в одном из параграфов литобзора излагаются некоторые области применения гидросиликатных наносвитков на практике.

Второй раздел посвящён построению и обоснованию так называемой “энергетической” модели сворачивания плоского слоя в наносвиток. Приведены основные уравнения, которые описывают этот процесс, различные варианты граничных условий при их

использовании, а также выполнено сравнение некоторых теоретических результатов с экспериментальными данными.

В третьем разделе рассматриваются условия синтеза, особенности строения и морфологии гидросиликатов со структурой хризотила довольно широкого круга составов, полученных путем частичного замещения катионов Mg^{2+} на Ni^{2+} или Co^{2+} , Mg^{2+} и Si^{4+} на Al^{3+} или Fe^{3+} , Si^{4+} на Ge^{4+} , а также проверяются некоторые предсказания изложенной в предшествующих разделах диссертации “энергетической” модели образования наносвитков.

В четвертом разделе исследуются ряд свойств наносвитков и продуктов их модификации, а также примеры их применений в адсорбции, катализе и энергетике. В частности, изучены термическое поведение наносвитков состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ в окислительной и восстановительной газовых средах, возможность использования наносвитков $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов, наносвитков $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ - гибридных адсорбентов-фотокатализаторов на основе TiO_2 , наносвитков $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - суперкислотных катализаторов на основе и т.д., и наряду с этим проанализированы механические свойства индивидуальных Ni- и Fe-содержащих наносвитков. В заключении работы логично сформулированы основные выводы по работе.

Научная новизна исследования. В тексте диссертации ее научная новизна изложена в 7 пунктах и среди них отмечается, что впервые детально проанализированы с единых позиций “энергетической” модели условия формирования наносвитков со структурами галлуазита, имоголита и хризотила, предсказан и экспериментально подтверждён эффект асимптотического стремления диаметра наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила в процессе их формирования к некоторому критическому значению, объяснён эффект полигонизации наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила при достижении некоторого критического значения их диаметра, на примере наносвитков гидросиликатов со структурой галлуазита определены условия их формирования в случае конкуренции за направление сворачивания составляющих внутренней энергии и т.д. Среди наиболее значимых результатов, обладающих всеми признаками научной новизны следует отметить также установленной автором эффект формирования наносвитков переменного состава с изменяющимся соотношением компонентов по спиральной координате свитка, как функции кривизны слоя. При этом, в работе показаны практические следствия данного эффекта, связанные с градиентным распределением составов стенок по радиусу наносвитков.

Практическая значимость. При оценке значимости работы прежде всего нужно отметить ее несомненную теоретическую значимость. Анализируемая в работе модель самопроизвольного сворачивания планарных ультратонких кристаллов с образованием наносвитков стала теоретической основой описания их формирования и объяснения ряда принципиально новых эффектов в тетраде "состав-структура-дисперсность-свойство" в рассматриваемых нанотубулярных объектах. При этом следует также отметить, что экспериментально обнаруженная и теоретически описанная взаимосвязь химического состава и кривизны слоя в наносвитках, несомненно, является новым фактором, который необходимо учитывать при конструировании широкого круга

подобных соединений. Важно, что полученные в расчетах результаты могут быть использованы при решении проблем определения условий формирования при гидротермальном синтезе наноситков гидросиликатов со структурой галлуазита заданного состава. И число подобных соединений, кроме того, может быть расширено за счет использования в синтезе химических элементов, имеющих несколько степеней окисления. Нельзя не отметить, что ряд полученных в работе композитов являются потенциально перспективными при их применении в качестве магнитоуправляемых адсорбентов, катализаторов и отдельных составляющих устройств для диагностики магнитной структуры материалов.

Основное содержание работы отражено в 22 публикациях в рецензируемых журналах, в том числе престижных международных, причем 8 из числа этих статей, по нашим данным, опубликованы в журналах из списка Q1. Выводы в диссертации сделаны с учетом анализа развитых модельных положений о “сворачивании” наноситков и часть из них подтверждается также данными эксперимента.

Вопросы и замечания

1. Список литературы в работе состоит из 432 наименований и, на мой взгляд, адекватно отражает существующую на сегодняшний день ситуацию с уровнем исследований в рассматриваемой области. Однако в тексте диссертации при обосновании актуальности и практической значимости исследования не приводятся статистические данные по количеству публикаций по различным разделам темы и их изменение с течением времени и это, на наш взгляд, не дает возможность в полной мере оценить основные направления развития работ в данной области.

2. Автор анализирует в диссертации большой массив экспериментальных данных по влиянию на морфологию наноситков ряда гидросиликатов их допирования различными катионами. Вместе с тем, можно констатировать, что введение в состав гидросиликатов таких катионов приводит к тому, что изменяется и природа гидроксильных групп, которые находятся в химической связи с большинством рассматриваемых катионов. Однако роль такого “модифицированного” гидроксильного “покрова” рассмотрена не в достаточной степени.

3. Текст диссертации и автореферата изложен ясным и логичным научным языком и содержит сравнительно мало опечаток, а приведенные в работе рисунки являются в достаточной степени информативными. При анализе приведенного материала можно выделить только несколько неточностей в оформлении, а именно:

- на рисунках 3.27 и 3.28, 3.51, 3.52, 3.58, 4.1, 4.4., 4.6 и 4.13, нет названий осей ординат, а на рисунках 3.48 и 4.3 сведений о масштабе величин на данных осях. Для большинства реактивов не указаны их производители и степень чистоты, но, с другой стороны, в тексте, практически в каждом параграфе, посвященном методикам характеристики изучаемых соединений, дается сравнительно полное подробное описание используемого научного оборудования и в большинстве случаев фактически повторение одних и тех же стандартных фраз.

- На рис 4.30 проводится сравнение СЭМ изображений, полученных во вторичных и обратно-рассеянных электронах и делается вывод об отсутствии фаз TiO_2 и др. При этом не указывается значение ускоряющего напряжения при получении таких изображений. Между тем известно, что для большинства микроскопов подобное различие можно обнаружить только при ускоряющих напряжениях 10 и более кВ.

- На стр. 226 при описании методики синтеза нанослоев TiO_2 не приводится время обработки образца парами воды на каждом цикле наслаивания, а при обсуждении

результатов изучения фотокаталитических свойств информация об относительном количестве нанесенного оксида.

4. Как известно, морфологию наносвитков (nanoscrolls) имеют не только изучаемые в диссертации гидросиликаты, но и ряд других оксидов, в частности, ниобия, ванадия, марганца, молибдена, вольфрама и, в этой связи, на наш взгляд, было бы уместно сделать предварительную оценку возможности применения рассмотренных моделей “сворачивания” хотя бы для части отмеченных соединений.

Заключение

Представленная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15 Химия твердого тела в большинстве пунктов (1, 2, 3, 4, 7, 8 и 10). Исследование вносит существенный вклад в описание формирования, строения и свойств соединений со слоистой структурой, обладающих способностью к “сворачиванию”.

Можно заключить, что 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 достоин присуждения степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки).

Официальный оппонент:
Толстой Валерий Павлович

28.09. 2023 г.
Дата

Профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», доктор химических наук (02.00.21 – химия твердого тела), старший научный сотрудник.

198504, Санкт-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский проспект, дом 26
+7 (812) 363-67-22, v.tolstoy@spbu.ru

Подпись профессора Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», доктора химических наук (02.00.21 – химия твердого тела), старшего научного сотрудника заверяю

Должность
МП.

Фамилия И.О.

И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова

Конст
28.09.2023

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей



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 ученой степени доктора химических наук по специальности
1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Толстой Валерий Павлович
Шифр и наименование специальности, по которой защита диссертация	02.00.21 – химия твердого тела
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Занимаемая должность	Профессор
Почтовый адрес, индекс	198504, Санкт-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский проспект, дом 26
Телефон	+7 (812) 363-67-22
Адрес электронной почты	v.tolstpy@spbu.ru
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Tolstoy, V.P., Gulina, L.B., Meleshko, A.A., 2D nanocrystals of metal oxides and hydroxides with nanosheet/nanoflake morphology in biomedicine, energy and chemistry, RUSS CHEM REV, 92, RCR5071, DOI: https://doi.org/10.57634/RCR5071. 2. Korotcenkov, G., Tolstoy, V.P. Current Trends in Nanomaterials for Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors: Advantages and Limitations—Part 2: Porous 2D Nanomaterials. <i>Nanomaterials</i>, 2023, 13, 237. https://doi.org/10.3390/nano13020237. 3. Gulina, L.B., Skripnyak, P.O., Tolstoy, V.P., Synthesis of ceria nanosheets on the surface of Ce(NO₃)₃ solution by interaction with gaseous ammonia, <i>Mendelev Communications</i>, 33, 1, 2023, 124-126, https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.01.039. 4. Tolstoy, V.P., Meleshko, A.A., Golubeva, A.A. and Bathischeva, E.V., The Effect of the Open Vase-like Microcapsules Formation with NiFe Double-Hydroxide Walls during Hydrolysis of the Mixture NiSO₄ and FeSO₄ Salt Solution Microdroplets Deposited on the Alkaline Solution Surface, <i>Colloids Interfaces</i>, 2022, 6 (2), 32; https://doi.org/10.3390/colloids6020032. 5. Kaneva, M.V., Reveguk, A.A., Tolstoy, V.P., SILD-preparation of nanostructured Ru⁰_x-RuO₂·nH₂O thin

	films: Effect of deposition cycles on electrocatalytic properties, <i>Ceramics International</i>, 48, 8, 2022, 11672-11677, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.025. 6. Kaneva M.V., Borisov E.V., Tolstoy V.P., Pt(0) microscrolls obtained on nickel surface by galvanic replacement reaction in H_2PtCl_6 solution as the basis for creating new SERS substrates. <i>Nanosystems: Phys. Chem. Math.</i>, 2022, 13 (5), 509–513. DOI 10.17586/2220-8054-2022-13-5-509-513. 7. Mujtaba, J., Liu, J., Dey, K.K., Li, T., Chakraborty, R., Xu, K., Makarov, D., Barmin, R.A., Gorin, D.A., Tolstoy, V.P., Huang, G., Solovev, A.A., Mei, Y. <i>Micro-Bio-Chemo-Mechanical-Systems: Micromotors, Microfluidics, and Nanozymes for Biomedical Applications</i> (2021) <i>Advanced Materials</i>, 33 (22), article № 2007465, DOI: 10.1002/adma.202007465. 8. Kaneva, M.V., Tolstoy, V.P. The “rolling up” effect of platinum layer obtained on nickel surface by interaction with solution of H_2PtCl_6 and its electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water electrolysis in alkaline medium (2021) <i>Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics</i>, 12 (5), pp. 630-633. DOI: 10.17586/2220-8054-2021-12-5-630-633. 9. Strykanova, V.V., Gulina, L.B., Tolstoy, V.P., Tolstobrov, E.V., Danilov, D.V., Skvortsova, I., Synthesis of the FeOOH Microtubes with Inner Surface Modified by Ag Nanoparticles (2020) <i>ACS Omega</i>, 5 (25), pp. 15728-15733. DOI: 10.1021/acsomega.0c02258. 10. Gulina, L.B., Tolstoy, V.P., Solovev, A.A., Gurenko, V.E., Huang, G., Mei, Y. Gas-Solution Interface Technique as a simple method to produce inorganic microtubes with scroll morphology, (2020) <i>Progress in Natural Science: Materials International</i>, 30 (3), pp. 279-288. DOI: 10.1016/j.pnsc.2020.05.001. 11. Tolstoy, V.P., Vladimirova, N.I., Gulina, L.B. Formation of Ordered Honeycomb-like Structures of Manganese Oxide 2D Nanocrystals with the Birnessite-like Structure and Their Electrocatalytic Properties during Oxygen Evolution Reaction upon Water Splitting in an Alkaline Medium (2019) <i>ACS Omega</i>, 4 (26), pp. 22203-22208, DOI: 10.1021/acsomega.9b03499. 12. Tolstoy, V.P., Vladimirova, N.I., Gulina, L.B. Ordered honeycomb-like network of $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanocrystals formed on the surface of a $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ solution drop upon interaction with O_3 gas (2019) <i>Mendeleev Communications</i>, 29 (6), pp. 713-715, DOI: 10.1016/j.mencom.2019.11.039.
--	--

	13. Gurenko, V., Gulina, L., Tolstoy, V. Sol-gel-xerogel transformations in the thin layer at the salt solution-gaseous reagent interface and the synthesis of new materials with microtubular morphology (2019) Journal of Sol-Gel Science and Technology, 92 (2), pp. 342-348, DOI: 10.1007/s10971-019-04949-w. 14. Gulina, L.B., Gurenko, V.E., Tolstoy, V.P., Mikhailovskii, V.Y., Koroleva, A.V. Interface-Assisted Synthesis of the $Mn_{3-x}Fe_xO_4$ Gradient Film with Multifunctional Properties (2019) Langmuir, DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b02338. 15. Gulina, L.B., Tolstoy, V.P., Lobinsky, A.A., Petrov, Y.V. Formation of Fe and Fe_2O_3 Microspirals via Interfacial Synthesis (2018) Particle and Particle Systems Characterization, 35 (9), статья № 1800186, DOI: 10.1002/ppsc.201800186.
--	---

Официальный оппонент:
Толстой Валерий Павлович

28.09.2023 г.
Дата

Профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», доктор химических наук (02.00.21 – химия твердого тела), старший научный сотрудник.

198504, Санкт-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский проспект, дом 26
+7 (812) 363-67-22, v.tolstoy@spbu.ru

Подпись профессора Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», доктора химических наук (02.00.21 – химия твердого тела) старшего научного сотрудника заверяю

Должность

М.п.

Фамилия И.О.
И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова

Конст
28.09.2023



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.htm>