

УТВЕРЖДАЮ

И.О. директора ФГБУН Института



Химии твёрдого тела Уральского

отделения Российской академии наук

д.х.н. М.В. Кузнецов

« 14 » сентября 2023 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Красилина Андрея Алексеевича
«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

Актуальность темы. Диссертационная работа Андрея Алексеевича Красилина посвящена разработке методов синтеза группы силикатных материалов со структурой хризотила, обладающих морфологией наносвитков. Такая морфология делает материалы полезными при создании носителей катализаторов, сорбентов, других функциональных материалов. Тубулярные наноматериалы природного происхождения известны относительно давно, однако детальный анализ причин формирования в слоистых силикатах тубулярной морфологии, физико-химических закономерностей сворачивания кристаллов в процессе их роста, влияния катионных допантов и вакансий на

геометрические характеристики тубулярных структур продолжает вызывать интерес исследователей и специалистов в области химии твёрдого тела и синтеза функциональных материалов. Это делает тематику обсуждаемой диссертационной работы весьма **актуальной**.

Цель работы определена как создание физико-химических основ направленного синтеза гидросиликатов со слоистой структурой, способных к самопроизвольному сворачиванию.

Научная новизна заявленной работы состоит в следующем:

- Создана оригинальная теория самопроизвольного сворачивания слоистых кристаллов на основе анизотропных слоёв в наносвитки. С энергетических позиций проанализированы условия формирования наносвитков на примере образования частиц гидросиликатов со структурами галлуазита, имоголита и хризотила.
- Экспериментально обнаружен и теоретически описан новый эффект формирования наносвитков смешанного катионного состава с монотонно меняющимся соотношением компонентов в радиальном направлении.
- Теоретически предсказано и экспериментально обнаружено существование оптимальной величины диаметра наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила.
- На основе предложенной теории впервые дано объяснение эффекта полигонизации наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила при достижении некоторого критического значения их диаметра.
- С позиций энергетической теории впервые определены условия формирования наносвитков при конкуренции возможных направлений сворачивания на примере наносвитков гидросиликатов со структурами хризотила и галлуазита.
- Дано объяснение причин вариации значений модулей Юнга и модулей сдвига наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила.

- Синтезированы новые металл-оксидные нанокомпозиты на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила, установлены их каталитические и магнитные свойства.

Указанные пункты характеризуют несомненную научную новизну и высокую фундаментальную значимость диссертации, перспективность практического использования её теоретических результатов.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в разработке автором оригинальной энергетической теории сворачивания кристаллов слоистых силикатов с образованием тубулярных структур. Следствия теории позволяют прогнозировать свойства и условия синтеза нанотубулярных структур гидросиликатов с заданными геометрическими размерами путём регулирования их химического состава, что необходимо для создания новых анодных материалов, магнитоуправляемых адсорбентов, катализаторов с контролируемыми характеристиками.

Обоснованность и достоверность научных результатов и выводов определяется использованием всесторонне проверенных теоретических методов и подходов для параметризации предложенной энергетической теории. Достоверность сформулированных положений теории самопроизвольного образования наносвитков на основе слоистых гидросиликатов подтверждается как согласием следствий модели с имевшимися экспериментальными данными, так и её прогнозами, подтвердившимися экспериментально. Достоверность экспериментальных исследований основана на использовании аттестованных измерительных приборов и методик физико-химического анализа выполнения измерений.

Диссертационная работа Красилина Андрея Алексеевича содержит 345 страниц машинописного текста, включает 186 рисунков и 29 таблиц с рисунками и таблицами Приложений. Список литературы содержит 432 источника. Диссертация состоит из введения, четырёх разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трёх Приложений.

Первый раздел содержит литературный обзор по структурам с тубулярной морфологией, описание известных подходов к моделированию свойств гидросиликатных нанотрубок и наносвитков, перспективные области практического применения материалов. Сформулированы основные цель и задачи диссертации. **Во втором разделе** излагаются основы энергетической теории сворачивания плоского слоя в свиток, уравнения энергетической теории, сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными. **Третий раздел** посвящён вопросам синтеза, морфологии гидросиликатов со структурой хризотила различного состава, их интерпретация в свете энергетической теории. **В четвёртом разделе** приведены результаты исследования физико-химических свойств (термических, механических, магнитных) синтезированных и химически модифицированных наносвитков, примеры использования их как адсорбентов, катализаторов. В заключении сформулированы выводы по результатам диссертации.

По тематике диссертационной работы опубликовано 33 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень утверждённых Учёным советом ИОНХ РАН изданий, из них 22 статьи опубликованы после защиты кандидатской диссертации. Публикации и автореферат полностью соответствуют содержанию диссертационной работы.

Содержание диссертации всесторонне апробировано на российских и международных конференциях, симпозиумах, семинарах. Тема диссертации вошла в Государственное задание ФТИ им. А.Ф. Иоффе, была поддержана РНФ и Министерством науки и высшего образования РФ.

Результаты, полученные А.А. Красилиным, **вносят существенный вклад в химию твёрдого тела, теорию реакционной способности твёрдофазных соединений со слоистой структурой, раскрывают новые закономерности формирования нанотубулярных структур слоистых гидросиликатов со структурой имоголита, галлуазита, хризотила.**

Весьма существенным **положительным качеством** диссертации являются полученные автором экспериментальные доказательства правильности основных положений сформулированной им **энергетической теории самопроизвольного сворачивания слоёв гидросиликатов с образованием наносвитков**. На основе анализа морфологии и параметров элементарной ячейки отдельных гидросиликатов, большого массива литературных данных и результатов собственных экспериментов, полученных методами растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом, просвечивающей микроскопии с локальным микроанализом, рентгеновской дифракции, колебательной спектроскопии, мёссбауэровской спектроскопии, подтверждено закономерное изменение числа слоёв в стенке свитка с периметром сечения свитка, рис. 2.8 – 2.9 диссертации. Теоретически обоснованы и приведены доказательства эффекта неравномерного распределения катионов в слое наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила, появления частиц конической морфологии в результате химического модифицирования состава $Mg_{1,5}Ni_{1,5}Si_2O_5(OH)_4$ по сравнению с другими крайними членами твёрдых растворов Mg-Ni, рис. 3.28 – 3.30 диссертации. Для наносвитков общего состава $Mg_{1,5}Ni_{1,5}Si_2O_5(OH)_4$ цилиндрической морфологии с различным числом витков экспериментально показано закономерное изменение атомного отношения Mg:Ni от заданного по синтезу 1:1 с уменьшением числа витков наносвитка, в отличие от сохранения заданного отношения для изогнутых нанопластин, рис. 3.33. Диссидентом предложен оригинальный способ определения концентрации элемента (Ni) по длине поперечного сечения полых нанотрубок, что позволило доказать зависимость содержания никеля от расстояния до оси отдельных гидросиликатных наносвитков, рис. 3.36 – 3.38. На примере силикатов Mg – Ni диссидентом получены экспериментальные данные о сворачивания слоистых силикатов при увеличении содержания Ni(II) в системе по некоторым возможным кристаллографическим направлениям, в том числе отличным от общепринятых [100] и [010]. В соответствии с предложенной

теорией экспериментально доказано, что введение в состав тубулярных силикатов при гидротермальном синтезе катионов-допантов с определённым ионным радиусом (выбраны катионы Al^{3+} , Fe^{3+} и Ge^{4+}) позволяет блокировать сворачивание и стабилизировать пластинчатую морфологию частиц гидросиликатов за счёт выравнивания размеров кремний-кислородных и металл-кислородным подслоев при образовании твёрдого раствора в наносвитке. Эти выводы сделаны на основе данных колебательной, мёссбауэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей растровой микроскопии с рентгеновским микроанализом и согласуются с результатами теоретической оценки изменения радиуса кривизны ненапряжённого слоистого кристалла, рис. 2.11 диссертации.

Практическая направленность полученных в диссертации результатов представлена данными автора по адсорбционной, фотокаталитической, электрохимической активности и магнитным свойствам синтезированных нанотубулярных слоистых металл-силикатных материалов. При термообработке в восстановительной среде наносвитков состава $\text{Mg}_{1,2}\text{Co}_{1,8}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ впервые получены композиты, состоящие из металлических наностержней $\text{Co}(0)$, заполняющих внутренний канал наносвитков. Для наносвитков на основе продуктов термической обработки $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ созданы и испытаны анодные материалы для литиевых источников тока. Показана принципиальная возможность их применения в качестве анодов для литий-ионных аккумуляторов.

Образцы материалов на основе наносвитков хризотила ($\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ после восстановления $\text{Ni}(\text{II})$ водородом приобрели высокую каталитическую активность в реакции гидрирования гексена-1, степень конверсии 100 мол.% при 120 °C. Благодаря присутствию металлического никеля наносвитки могут быть использованы в качестве кантилевера в устройствах диагностики магнитной структуры. Каждый из этих результатов получен в процессе глубокого всестороннего экспериментального исследования функциональных физико-химических свойств, их детальной

интерпретации. Результаты диссертации могут быть рекомендованы в качестве лекционного курса для студентов химико-металлургических специальностей, для создания новых материалов в области полупроводниковых устройств, техники атомно-силовой микроскопии, катализаторов органического синтеза и переработки углеводородов.

Недостатки работы являются продолжением её достоинств. Автору удалось сформулировать и всесторонне подтвердить положения своей энергетической теории устойчивости наносвитков. Теоретические представления энергетической кристаллохимии, модели образования твёрдых растворов, механики сплошных сред, положенные в основу созданной им энергетической теории самопроизвольного сворачивания слоистых кристаллов с образованием наносвитков, полностью описывают закономерности самопроизвольной деформации слоистых структур в группах гидросиликатов со структурой имоголита, галлуазита и хризотила, изменение их локального фазового, химического и морфологического состава в процессах синтеза и гидротермальной обработки. Однако, предложенная теория не позволяет полностью объяснить особенности механических, магнитных, электрических и оптических свойств наносвитков в сравнении с таковыми для упаковок плоских слоёв. Вероятно, это будет предметом будущих исследований диссертанта.

Диссертационная работа написана хорошим литературным языком и удобна для чтения. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Замечания по работе:

1. В диссертационной работе сделан подробный обзор литературных данных, относящихся к истории и логике развития представлений о причинах возникновения тубулярных структур у аллотропных модификаций углерода, простых металлов, оксидов переходных металлов и других неорганических соединений. Этот обзор представляет самостоятельный интерес и его целесообразно опубликовать в высокорейтинговом журнале.

2. Диссертант предлагает оригинальный способ определения локальной концентрации элемента (Ni) по длине поперечного сечения полых нанотрубок из данных рентгеноспектрального микроанализа, уравнения 3.17 – 3.19 диссертации. Это подтверждает одно из ключевых следствий энергетической теории сворачивания, устанавливающее зависимость содержания никеля в свитке от расстояния до оси гидросиликатных слоёв. Предложенный способ представляет общий интерес для обработки данных элементного анализа электронной микроскопии и авторские права на него следует защитить патентом.

Вопросы: 1. Раздел 2.5.6 диссертации посвящён исследованию стабилизации пластинчатой морфологии синтетического галлуазита и его структурных аналогов на основе предложенной автором энергетической теории. Проводилось ли автором моделирование этих процессов методами теории функционала плотности и если да, то наблюдалось ли согласие с результатами энергетической теории?

2. Автор подробно проанализировал сорбционные свойства наносвитков состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, продуктов их термической обработки по отношению к органическим красителям на примере кристаллического фиолетового. Известно, что слоистые алюмосиликаты являются эффективными сорбентами катионов d-, f- элементов, радионуклидов. Каковы могут быть особенности сорбционных характеристик указанных наносвитков по отношению к катионам металлов в растворах?

3. В разделе 4.4 диссертации приведены результаты исследования фотокаталитической активности гибридного адсорбента-фотокатализатора на основе наносвитков $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и TiO_2 под действием фотонов видимого света. Каковы оптические свойства использованных диссидентом фотокатализаторов в области видимого и ультрафиолетового диапазона спектра, и как может меняться ширина запрещённой зоны у материалов с конусной морфологией наносвитков?

Заключение

Диссертационная работа Красилина А.А. на тему «Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила» представляет собой актуальную законченную научно-квалификационную работу. Изложенные в работе научные результаты показывают, что цель и задачи диссертационной работы выполнены. Диссертация представляет значимый вклад в химию твёрдого тела, теорию реакционной способности твёрдофазных соединений со слоистой структурой, существенно углубляет представления о формировании нанотрубуллярных структур при их химическом модифицировании. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «химия твёрдого тела» в частях 1-4, 7, 8, 10.

Работа отвечает требованиям п.п. 9-14 Положения о порядке присуждения учёных степеней в редакции Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335 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 мая 2022 г., а её автор Красилин Андрей Алексеевич заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – «химия твёрдого тела».

Отзыв заслушан на семинаре по химии твёрдого тела ФГБУН Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, протокол от 8 сентября 2023 года.

Председатель семинара,
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, главный
научный сотрудник



Бамбуров Виталий Григорьевич

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник

Поляков Евгений Валентинович

Адрес: 620108990, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91.

Телефон: +7 (343) 374-52-19

E-mail: server@ihim.uran.ru

Подписи В.Г. Бамбурова и Е.В. Полякова

заверяю, учёный секретарь института, к.х.н.



Е.А. Богданова

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

1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХТТ УрО РАН
Почтовый индекс, адрес организации	620108, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
Веб-сайт	https://www.ihim.uran.ru/
Телефон	+7 (343) 374-52-19
Адрес электронной почты	server@ihim.uran.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Sh.M. Khaliullin, V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov, A.A. Khort, S.I. Roslyakov, G.V. Trusov, D.O. Moskovskikh. Effect of the residual water content in gels on solution combustion synthesis temperature. <i>J. Sol-Gel Sci. Technol.</i> 93 (2020) 251–261. https://doi.org/10.1007/s10971-019-05189-8 . 2. L.V. Ermakova, V.D. Zhuravlev, Sh.M. Khaliullin, E.G. Vovkotrub. Thermal analysis of the products of SCS of zinc nitrate with glycine and citric acid. <i>Thermochimica Acta</i> . Available online. 2 November 2020, 178809. https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178809 . 3. V.D. Zhuravlev, M.O. Kalinkin, D.G. Kellerman, A.P. Tyutyunnik, A.Yu. Chufarov, N.I. Lobachevskaya, L.V. Ermakova, I.V. Baklanova. The crystal structure and magnetic properties of the new phosphate-vanadates Sr _{2.4-x} Co _{2.6+x} P ₃ VO ₁₅ , x=0.00, 0.02 and 0.04. <i>J. Solid State Chem.</i> 282 (2020) 121117. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121117 4. M.V. Rotermel, T.I. Krasnenko, S.G. Titova, S.V. Praynichnikov «Negative volume thermal expansion of monoclinic Cu _{2-2x} Zn _{2x} V ₂ O ₇ in the temperature range from 93 to 673 K» // <i>J. Solid State Chem.</i> 285 (2020) 121221 DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121221 5. M.G. Zuev, V.G. Il'ves, S.Y. Sokovnin, A.A. Vasin, E.G. Vovkotrub, E.V. Batalova, E.A. Shebuhova and E.Yu. Zhuravleva «Upconversion luminescence of germanate nanophosphors activated by Er ³⁺ and Yb ³⁺

- ions.» // Russ. Chem. Bull. 69(5) (2020) 952–957. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2854-z>
6. E.I. Konstantinova, I.A. Leonidov, A.A. Markov, R.F. Samigullina, A.V. Chukin and I.I. Leonidov «How morphotropy and polymorphism impact on electric properties of manganites: the case of $\text{Sr}_0.5\text{Ca}_0.5\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3-\delta$ » // J. Materials Chemistry A. 8(32) (2020) 16497-16505. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TA03731A>
7. M.O. Kalinkin, M.Yu. Yanchenko, L.Yu. Buldakova, A.V. Dmitriev, N.A. Zhuravlev, D.G. Kellerman. «Photocatalytic activity of LiMgPO_4 in the hydroquinone decomposition and related surface phenomena» // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 129 (2020) 1061-1076. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01754-3>
8. V.N. Krasil'nikov, V.P. Zhukov, E.V. Chulkov, I.V. Baklanova, D.G. Kellerman, O.I. Gyrdasova, T.V. Dyachkova, A.P. Tyutyunnik/ Novel method for the production of copper(II) formates, their thermal, spectral and magnetic properties// Journal of Alloys and Compounds (2020), 845, 156208. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156208>. AAAA-A19-119031890025-9 Г3 (IF = 4.175) Q1
9. V. M. Zainullina and M. A. Korotin. Energy gap decrease in cation multidoped aluminum oxide// Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics. 2022, V. 259, N 1, 2100355-2100360. <https://doi.org/10.1002/pssb.202100355>.
10. V.N. Krasil'nikov, I.V. Baklanova, E.V. Polyakov, I.V. Volkov, A.N. Khlebnikov, A.P. Tyutyunnik, N.V. Tarakina, Amorphous nanostructured composites $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{nC}$ with enhanced sorption affinity to La(III), Ce(III), U(VI) ions in aqueous solution, Inorganic Chemistry Communications (2022), doi: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109313>
11. V.M. Zainullina and M.A. Korotin. Multicomponent doping as a tool for controlling the energy gap of corundum. Physics of metals and metallography. Vol. 123, No. 8 (2022) 726-732. <https://doi.org/DOI:10.1134/S0031918X22080178>
12. N.S. Kozhevnikova, M.A. Melkozerova, A.N. Enyashin, A.P. Tyutyunnik, L.A. Pasechnik, I.V. Baklanova, A.Yu. Suntsov, A.A. Yushkov, L.Yu. Buldakova, M.Yu. Yanchenko. «Janus ZnS nanoparticles: Synthesis and photocatalytic properties» //

Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2022. – V. 161. – P. 110459. (РНФ, Г3) <http://doi.org/DOI10.1016/j.jpcs.2021.110459>
13. I. Kuklin, N. Khlebnikov, E. Polyakov, N. Barashev, M. Zdorovets1. Investigation on electrochemical reduction of Cu(II) using a nanocomposite track membrane electrode. AIP Conference Proceedings. 2022. V.2466. Issue 1. <https://doi.org/10.1063/5.0088760>
14. Semenishchev, V.S., Polyakov, E.V., Kulyashova, E.N. et al. A new method for evaluation of diffusion coefficients of alpha emitters via mathematical treatment of alpha spectra. J Radioanal Nucl Chem (2022). <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08689-0>
15. Е.В. Поляков, Р.Р. Цуканов, Л.Ю. Булдакова, Ю.В. Кузнецова, И.В. Волков, В.П. Жуков, М.А. Максимова, А.В. Дмитриев, И.В. Бакланова, О.А. Липина, А.П. Тютюнник. «Химическое осаждение и свойства плёнок -Ni(OH)2, полученных в аммиачных растворах» // Журнал неорганической химии – 2022. - V. 67. - № 6. – P. 852-861. (Г3) <https://DOI10.31857/S0044457X22060204>

И.О. Директора ИХТТ УрО РАН,
доктор химических наук

«08» 09 2023 г.

Кузнецов М.В.

