

Заключение диссертационного совета ИОНХ РАН 01.4.015.094

по диссертации на соискание ученой степени доктора наук
Решение диссертационного совета от «12» октября 2023 г. № 94.12
о присуждении Красилену Андрею Алексеевичу, гражданину РФ, ученой
степени доктора химических наук.

Диссертация «Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносвтков гидросиликатов со структурой хризотила» по специальности 1.4.15 Химия твердого тела принята к защите диссертационным советом «14» июля 2023 г., протокол № 94.11.

Соискатель Красилен Андрей Алексеевич, 1989 года рождения, окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по специальности «Химическая технология материалов современной энергетики» в 2011 г. В 2017 г. Красилен А.А. защитил диссертацию на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 – физика конденсированного состояния и 02.00.04 – физическая химия на диссертационном совете на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе). В настоящее время соискатель работает в лаборатории новых неорганических материалов в должности заведующего лабораторией.

Диссертация выполнена в лаборатории новых неорганических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный консультант: член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Гусаров Виктор Владимирович, главный научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

академик РАН, доктор физико-математических наук Ремпель Андрей Андреевич, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук;

член-корреспондент РАН, доктор химических наук Лукашин Алексей Викторович, заместитель декана по научной работе, профессор кафедры наноматериалов факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

доктор химических наук Толстой Валерий Павлович, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) в своем положительном заключении, подписанном членом-корреспондентом РАН, главным научным сотрудником ИХТТ УрО РАН Бамбуровым Виталием Григорьевичем, главным научным сотрудником ИХТТ УрО РАН Поляковым Евгением Валентиновичем и утвержденным и.о. директора ИХТТ УрО РАН Кузнецовым Михаилом Владимировичем, указала, что диссертация по

актуальности решаемых проблем, объему проведенных исследований, научной и практической значимости соответствует паспорту специальности 1.4.15 Химия твердого тела, отвечает критериям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых 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 имени Н.С. Курнакова Российской академии наук от 11 мая 2022, а ее автор достоин присуждения искомой степени.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации был продиктован профилем их специализации, близкой к тематике диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

На автореферат поступило **10** отзывов от следующих организаций:

1. Институт катализа им. Г.К. Борескова (Болдырева Е.В., д.х.н., профессор, в.н.с.);
2. Институт химии ДВО РАН (Гнеденков А.С., д.х.н., профессор РАН, в.н.с.);
3. Институт химии твердого тела УрО РАН (Еняшин А.Н., к.х.н., в.н.с.);
4. Институт химии твердого тела УрО РАН (Келлерман Д.Г., д.х.н., г.н.с.);
5. Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (Таланов В.М., д.х.н., профессор);
6. Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (Федоров П.П., д.х.н., г.н.с.);
7. Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (Черепанов В.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой);

8. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет. (Шляхтин О.А., д.х.н., в.н.с.).
9. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Геологический факультет. (Шванская Л.В., д.х.н., в.н.с., Еремин Н.Н. зав. каф., чл.-корр. РАН, д.х.н.).
10. Национальный исследовательский Нижегородский Государственный университет им. Н.И. Лобачевского. (Князев А.В., зав. каф., д.х.н., проф.)

Все отзывы имеют положительный характер. В поступивших отзывах отмечены новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость полученных результатов диссертационной работы. Вопросы и замечания носят частный и дискуссионный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы, а также на ее соответствие критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора наук.

Соискатель имеет 62 опубликованные работы. По тематике работы опубликовано 33 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень утвержденных Ученым советом ИОНХ РАН изданий, из них 22 статьи опубликованы после защиты кандидатской диссертации.

Статьи:

1. **Красилин А. А.** Влияние условий гидротермальной обработки на формирование гидрогерманата никеля с пластинчатой морфологией / **А. А. Красилин**, Е. К. Храпова // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 1. – С. 25–30. – eLIBRARY ID 28964543.
2. **Krasilin A. A.** Comparative Energy Modeling of Multiwalled $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ and $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ Nanoscroll Growth / **A. A. Krasilin**, V. N. Nevedomsky, V. V. Gusarov // J. Phys. Chem. C. – 2017. – V. 121, Iss. 22. – P. 12495–12502. – DOI 10.1021/acs.jpcc.7b03785.
3. **Krasilin A. A.** Redistribution of Mg and Ni cations in crystal lattice of conical nanotube with chrysotile structure / **A. A. Krasilin**, V. V. Gusarov // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2017. – V. 8, Iss. 5. – P. 620–627. – DOI 10.17586/2220-8054-2017-8-5-620-627.
4. **Krasilin A. A.** On an adsorption/photocatalytic performance of nanotubular $Mg_3Si_2O_5(OH)_4/TiO_2$ composite / **A. A. Krasilin**, I. S.

- Bodalyov, A. A. Malkov, E. K. Khrapova, T. P. Maslennikova, A. A. Malygin // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2018. – V. 9, Iss. 3. – P. 410–416. – DOI 10.17586/2220-8054-2018-9-3-410-416.
5. **Красилин А. А.** Сульфатированные наносвитки галлуазита в качестве суперкислотных катализаторов олигомеризации гексена-1 / **А. А. Красилин**, Е. А. Страумал, Л. Л. Юркова, Е. К. Храпова, М. В. Томкович, И. Г. Шунина, Л. П. Васильева, С. А. Лермонтов, В. К. Иванов // *Журнал прикладной химии.* – 2019. – Т. 92, № 9. – С. 1170–1178. – DOI 10.1134/S004446181909010X.
 6. Bodalyov I. S. Mechanism of formation of titanium dioxide crystallites in the reaction of titanium tetrachloride with magnesium hydrosilicate nanotubes / I. S. Bodalyov, A. A. Malkov, T. P. Maslennikova, **A. A. Krasilin**, A. A. Malygin // *Mater. Today Chem.* – 2019. – V. 11. – P. 156–168. – DOI 10.1016/j.mtchem.2018.10.013.
 7. **Krasilin A. A.** Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and pecoraite nanoscrolls / **A. A. Krasilin**, D. P. Danilovich, E. B. Yudina, S. Bruyere, J. Ghanbaja, V. K. Ivanov // *Appl. Clay Sci.* – 2019. – V. 173. – P. 1–11. – DOI 10.1016/j.clay.2019.03.007.
 8. **Krasilin A. A.** Cation Redistribution along the Spiral of Ni-Doped Phyllosilicate Nanoscrolls: Energy Modelling and STEM/EDS Study / **A. A. Krasilin**, E. K. Khrapova, A. Nominé, J. Ghanbaja, Th. Belmonte, V. V. Gusarov // *ChemphysChem.* – 2019. – V. 20, Iss. 5. – P. 719–726. – DOI 10.1002/cphc.201801144.
 9. Kunkel T. S. Charge injection into the Ni-phyllsilicate nanoscrolls with reduced Ni nanoparticles using Kelvin force probe microscopy / T. S. Kunkel, **A. A. Krasilin**, E. K. Khrapova, E. A. Straumal, A. Nomine, J. Ghanbaja, A. V. Ankudinov // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2019. – V. 699, N. 012023. – 7 p. – DOI 10.1088/1757-899X/699/1/012023.
 10. Храпова Е. К. Нанотубулярный гидросиликат никеля и продукты его термического отжига в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов / Е. К. Храпова, И. С. Ежов, А. М. Румянцев, В. В. Жданов, **А. А. Красилин** // *Неорганические материалы.* – 2020. – Т. 56, № 12. – С. 1317–1327. – DOI 10.31857/S0002337X2012009X.
 11. **Krasilin A. A.** Energy modeling of competition between tubular and platy morphologies of chrysotile and halloysite layers / **A. A. Krasilin** // *Clays Clay Miner.* – 2020. – V. 68. – P. 436–445. – DOI 10.1007/s42860-020-00086-6.
 12. **Krasilin A. A.** Cation Doping Approach for Nanotubular Hydrosilicates Curvature Control and Related Applications / **A. A. Krasilin**, E. K. Khrapova, T. P. Maslennikova // *Crystals.* – 2020. – V. 10, Iss. 8, N. 654. – 41 p. – DOI 10.3390/cryst10080654.
 13. Khalisov M. M. Young's modulus of phyllosilicate nanoscrolls measured by the AFM and by the in-situ TEM indentation / M. M. Khalisov, V. A.

- Lebedev, A. S. Poluboyarinov, A. V. Garshev, E. K. Khrapova, **A. A. Krasilin**, A. V. Ankudinov // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2021. – V. 12, Iss. 1. – P. 118–127. – DOI 10.17586/2220-8054-2021-12-1-118-127.
14. **Krasilin A. A.** The influence of edge specific surface energy on the direction of hydrosilicate layers scrolling / **A. A. Krasilin** // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2021. – V. 12, Iss. 5. – P. 623–629. – DOI 10.17586/2220-8054-2021-12-5-623-629.
15. **Krasilin A. A.** Surface Tension and Shear Strain Contributions to the Mechanical Behavior of Individual Mg-Ni-Phyllosilicate Nanoscrolls / **A. A. Krasilin**, M. M. Khalisov, E. K. Khrapova T. S. Kunkel, D. A. Kozlov, N. M. Anuchin, A. N. Enyashin, A. V. Ankudinov // *Part. Part. Syst. Charact.* – 2021. – V. 38, Iss. 12, N. 2100153. – 13 p. – DOI 10.1002/ppsc.202100153.
16. Khrapova E. K. Thermal behavior of Mg–Ni-phyllosilicate nanoscrolls and performance of the resulting composites in hexene-1 and acetone hydrogenation / E. K. Khrapova, V. L. Ugolkov, E. A. Straumal, S. A. Lermontov, V. A. Lebedev, D. A. Kozlov, T. S. Kunkel, A. Nominé, S. Bruyere, J. Ghanbaja, T. Belmonte, **A. A. Krasilin** // *ChemNanoMat.* – 2021. – V. 7, Iss. 3. – P. 257–269. – DOI 10.1002/cnma.202000573.
17. Храпова Е. К. Гидротермальный синтез гидросиликатных наносвитков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в растворе Na_2SO_3 / Е. К. Храпова, Д. А. Козлов, **А. А. Красилин** // *Журнал неорганической химии.* – 2022. – Т. 67, № 6. – С. 770–781. – DOI 10.31857/S0044457X22060125.
18. **Krasilin A. A.** Thermal Treatment Impact on the Mechanical Properties of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Nanoscrolls / **A. A. Krasilin**, M. M. Khalisov, E. K. Khrapova, V. L. Ugolkov, A.N. Enyashin, A.V. Ankudinov // *Materials.* – 2022. – V. 15, Iss. 24, N. 9023. – 14 p. – DOI 10.3390/ma15249023.
19. Levin A. Structure refinement, microstrains and crystallite sizes of Mg-Ni-phyllosilicate nanoscroll powders / A. Levin, E. Khrapova, D. Kozlov, **A. Krasilin**, V. Gusarov // *J. Appl. Crystallogr.* – 2022. – V. 55, Iss. 3. – P. 484–502. – DOI 10.1107/S1600576722003594.
20. Ankudinov A. V. Mechanical and magnetic properties of Mg-Ni hydrosilicate nanoscrolls as study objects for atomic force microscopy / A.V. Ankudinov, N. A. Belskaya, D. A. Kozlov, **A. A. Krasilin**, T. S. Kunkel, M. M. Khalisov, E. K. Khrapova // *Ferroelectrics.* – 2023. – V. 604, Iss. 1. – P. 1–7. – DOI 10.1080/00150193.2023.2168972.
21. Ankudinov A. Atomic force microscopy bending tests of a suspended rod-shaped object: Accounting for object fixing conditions / A. Ankudinov, M. Dunaevskiy, M. Khalisov, E. Khrapova, **A. Krasilin** // *Phys. Rev. E.* – 2023. – V. 107, N. 025005. – 8 p. – DOI 10.1103/PhysRevE.107.025005.

22. Leonov N. A. Formation of a 10 Å phase with halloysite structure under hydrothermal conditions with varying initial chemical composition / N. A. Leonov, D. A. Kozlov, D. A. Kirilenko, N. Bert, A. O. Pelageikina, A. A. Nechitailov, M. B. Alikin, **A. A. Krasilin** // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2023. – V. 14, Iss. 2. – P. 264–271. – DOI 10.17586/2220-8054-2023-14-2-264-271.

Общее число цитирований публикаций согласно базам данных Web of Science 635, Scopus 595, РИНЦ (ядро) 632. Число цитирований публикаций по теме диссертации, согласно базе данных РИНЦ 234.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Создана энергетическая теория образования кристаллических наносвитков с градиентными внутренними напряжениями позволяющая определять их морфологию, размерные параметры, поведение и свойства.
2. Предсказан и подтвержден эффект неравномерного распределения изоморфно замещающихся катионов в наносвитке с изменяющейся кривизной сворачивающегося слоя.
3. Разработаны физико-химические основы управления строением и морфологией слоистых гидросиликатов со структурой хризотила путём варьирования химического состава катионных подрешёток.
4. Установлен характер влияния состава гидросиликатов со структурой хризотила и термохимически стимулированных превращений на их свойства и перспективы применения.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется тем, что разработанная в ходе ее выполнения 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 твердых тел. 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. В экспериментальной части работы были определены физико-химические условия направленного гидротермального синтеза гидросиликатных наносвитков широкого спектра составов и их последующей термохимической модификации с образованием металл-оксидных нанотубулярных композитов с градиентным распределением фаз по их радиусу. Разработанный подход к гидротермальному синтезу гидросиликатных наносвитков, содержащих элементы с переменной степенью окисления открывает перспективы для расширения класса нанотубулярных гидросиликатов. Экспериментально обнаруженная и теоретически описанная взаимосвязь химического состава и кривизны слоя в наносвитках является новым фактором, определяющим возможность конструировать структуру и морфологию широкого круга нанотубулярных объектов. 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. Полученные металл/силикатные композиты потенциально перспективны для применения в качестве магнитоуправляемых адсорбентов, катализаторов и составляющих устройств для диагностики магнитной структуры материалов.

Достоверность полученных результатов определяется использованием современного аналитического оборудования, корреляцией

расчётных и экспериментальных результатов, публикациями в рецензируемых изданиях, а также широкой апробацией на научных конференциях.

Личный вклад автора состоял в создании энергетической теории сворачивания и получении всех расчётных закономерностей в рамках теории. Синтез и термическая модификация гидросиликатов со структурой хризотила осуществлялась самим автором или под его руководством. Химическая модификация природного гидросиликата, исследования свойств, анализ и обобщение результатов проводились при непосредственном участии автора. Автор внёс существенный вклад в постановку цели и задач исследования в целом, отдельных его этапов, а также в части выявления и интерпретации взаимосвязей состава, строения и свойств наноситков гидросиликатов со структурой хризотила и продуктов их модификации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15 Химия твёрдого тела в частях: 1 «Разработка и создание методов синтеза твёрдофазных соединений и материалов»; 2 «Конструирование новых видов и типов твёрдофазных соединений и материалов»; 3 «Изучение твёрдофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твёрдых фаз, а также топохимических реакций и активирования твёрдофазных реагентов»; 4 «Изучение пространственного и электронного строения твёрдофазных реагентов»; 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твёрдофазных 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 твёрдофазных соединений и материалов» и 10 «Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз».

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Красилина Андрея Алексеевича на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная проблема современной химии твердого тела по созданию энергетической теории сворачивания кристаллов со слоистой структурой с образованием наносвитков, направленная на определение условий самопроизвольного сворачивания гидросиликатных слоев заданного состава, строения и свойств, выявление условий их трансформации с образованием квазиодномерных металл-оксидных наноконпозитов, создание квазиодномерных наноструктур, перспективных для широкого спектра практических приложений, в том числе в качестве адсорбентов, катализаторов и магнитных материалов.

В диссертации Красилина Андрея Алексеевича соблюдены установленные пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335) и пп. 2.1–2.5 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г. критерии, которым должна соответствовать диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор, Красилин Андрей Алексеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

На заседании 12 октября 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Красилину Андрею Алексеевичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **10** человек, из них **9** докторов наук, участвовавших в заседании,

из 12 человек, входящих в состав совета (дополнительно введены на разовую защиту 0 человек), проголосовали: за 10, против 0, недействительных бюллетеней 0. Протокол счетной комиссии № 94.12 а.

Председатель диссертационного совета
Чл.-корр. РАН, д.х.н.



Иванов Владимир
Константинович

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to the academic secretary mentioned in the text.

Рюмин Михаил
Александрович

12.10.2023