

УТВЕРЖДАЮ:

Зам. директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе

Российской академии наук



П.Н. Брунков

05

2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Диссертация на тему «Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила» выполнена в лаборатории новых неорганических материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

В 2011 г. Красилин А.А. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по специальности «Химическая технология материалов современной энергетики».

С 2012 по 2016 обучался в очной аспирантуре ФТИ им. А.Ф. Иоффе по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. В 2017 г. Красилин А.А. защитил кандидатскую диссертацию по специальностям 01.04.07 – физика конденсированного состояния и 02.00.04 – физическая химия в ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

По результатам рассмотрения диссертации на тему «Физико-химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила» принято следующее заключение:

Актуальность темы:

Открытие тубулярной морфологии гидросиликатов со структурой хризотила в середине XX-го века заложило основы для формирования нового класса соединений со способностью к сворачиванию. Три нанотубулярных гидросиликата со структурами имоголита, хризотила и галлуазита обладают рядом важных особенностей, включая нахождение в природе в заметных количествах в виде различных минералов, высокое

аспектное отношение (отношение длины к диаметру), высокая удельная площадь поверхности, различное строение внутренней и внешней поверхностей, обилие ОН-групп для химической модификации, высокая термическая стойкость, высокий модуль Юнга и так далее. Данный ряд свойств обусловил применение этих минералов и синтетических соединений с аналогичной структурой в различных по назначению композиционных материалах, в качестве носителей катализаторов, адсорбентов, капсул для функциональных веществ. Вместе с этим проблема формирования наносвитков с близкими значениями радиуса кривизны (узким распределением по размерам) приобрела фундаментальный интерес, не угасающий до сих пор.

Разработка методов получения синтетических аналогов природных минералов существенно расширило круг соединений с нанотубулярной морфологией и потенциал их применения, однако и породило новые вопросы. Например, до сих пор не удалось надёжно воспроизвести синтез наносвитков со структурой галлуазита а также других соединений, сворачивающихся в аналогичном галлуазиту направлении (кремний-кислородным подслоем наружу) – часто в этом случае в лабораторных условиях образуются частицы с пластинчатой морфологией, а не тубулярной. Синтез ряда гидросиликатов, потенциально способных к сворачиванию, остаётся затруднён в том числе в связи с окислительными условиями гидротермальной среды. Катионные замещения, проводившиеся в нанотубулярных гидросиликатах, редко сопровождались количественной оценкой возможного изменения морфологии. Вместо этого приводились качественные соображения на основе эффективных ионных радиусов замещающих друг друга катионов. Имеются случаи выявления противоположно направленных тенденций изменения размеров гидросиликатных наносвитков при замещении на один и тот же катион. В ряде работ также отмечалось различное соотношение замещающих друг друга катионов от частицы к частице. В большинстве имеющихся работ гидросиликаты со структурой имоголита, галлуазита и хризотила не рассматривались как единая группа. Формальное разделение трёх структурных типов гидросиликатов по разным классам разобщило проводимые исследования до такой степени, что в статьях, например, по гидросиликатам со структурой имоголита другие структуры со схожим механизмом образования часто не упоминались (и наоборот). Отдельно следует отметить неоднозначность с определением механических свойств наносвитков, а именно большой разброс значений их модуля Юнга и существование размерной зависимости модуля Юнга от диаметра наносвитков.

Научная новизна:

1. Разработана энергетическая теория самопроизвольного сворачивания кристаллов со слоистой структурой с образованием наносвитков. Впервые детально проанализированы с энергетических позиций условия формирования гидросиликатных наносвитков на примере образования частиц 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 металла-

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 со структурой хризотила в процессе их формирования к некоторому критическому значению.

4. С позиций энергетической теории самопроизвольного сворачивания кристаллов впервые объяснён эффект полигонизации наносвитков 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 со структурой галлуазита.

6. Впервые показано, что причиной вариации значений модулей Юнга и сдвига гидросиликатных наносвитков 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 со структурой хризотила различного состава и образованных из них металл-оксидных нанокомпозитов.

Теоретическое и практическое значение работы:

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 нанотубулярных 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 нанотубулярных 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 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 нанотрубуллярной 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.

Достоверность полученных результатов:

Достоверность полученных результатов определяется использованием современного аналитического оборудования, корреляцией расчётных и экспериментальных результатов, публикациями в рецензируемых изданиях, а также широкой апробацией на научных конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Энергетическая теория образования кристаллических наносвитков с градиентными внутренними напряжениями, как инструмент для определения их морфологии, размерных параметров, поведения и свойств
2. Эффект неравномерного распределения изоморфно замещающихся катионов в наносвите с изменяющейся кривизной сворачивающегося слоя.
3. Физико-химические основы управления строением и морфологией слоистых гидросиликатов со структурой хризотила путём варьирования химического состава катионных подрешёток.
4. Характер влияния состава гидросиликатов со структурой хризотила и термохимически стимулированных превращений на их свойства и перспективы применения.

Апробация работы и публикации:

Апробация работы проводилась на ряде конференций: Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Сузdal' 2018, Иваново 2021 гг.); International conference on clay science and technology «Euroclay» (Paris 2019 г.); International conference mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films «MGCTF» (St.-Petersburg 2019 г.); Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск 2019 г.); Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород 2020, 2021, 2022 гг.); Российское совещание по экспериментальной минералогии (Иркутск 2022 г.); Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (Kazan, 2022); Всероссийская конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы» и Симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург 2022 г.).

Отдельные результаты работы были получены в рамках Государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе, а также при финансовой поддержке Российского научного

фонда (гранты 16-13-10252, 17-73-10426, 19-13-00151), Министерства образования и науки (грант Президента РФ МК-1962.2021.1.3).

По тематике работы опубликовано 33 статьи в рецензируемых журналах, из них 22 статьи опубликованы после защиты кандидатской диссертации. Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

1. Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния / А. А. Красилин, О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 10. – С. 1222–1226. – eLIBRARY ID 16893008.
2. Механические свойства наносвитков на основе $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ / И. А. Няпшаев, Б. О. Щербин, А. В. Анкудинов [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2011. – Т. 2, № 2. – С. 48–57. – URL: <http://nanojournal.ifsmo.ru/files/volume3/paper4.pdf> (дата обращения 14.03.2023).
3. Влияние соотношения компонентов в соединении $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ на формирование нанотубулярных и пластинчатых частиц / А. А. Красилин, А. М. Супрун, В. В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 11. – С. 1681–1685. – eLIBRARY ID 43815427.
4. Энергетика образования нанотрубок со структурой хризотила / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 12. – С. 1937–1941. – eLIBRARY ID 22593743.
5. Энергетическая модель сворачивания бислойной нанопластины: образование наносвитка хризотила / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 10. – С. 1605–1608. – eLIBRARY ID 24226945.
6. Управление морфологией магний-алюминиевых гидросиликатных наносвитков / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 12. – С. 1681–1688. – eLIBRARY ID 42833040.
7. Формирование конических наносвитков $(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ / А. А. Красилин, А. М. Супрун, В. Н. Неведомский, В. В. Гусаров // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 460, № 5. – С. 558–560. – DOI 10.7868/S0869565215050163.
8. Формирование железо(III)содержащих гидросиликатов переменного состава со структурой хризотила / А. А. Красилин, В. В. Панчук, В. Г. Семенов, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, № 12. – С. 1943–1950. – eLIBRARY ID 28776698.
9. Энергетика радиального роста нанотубулярного кристалла / А. А. Красилин, В. В. Гусаров // Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 1–8. – eLIBRARY ID 25669667.
10. Magnetic properties of synthetic $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ nanotubes / A. A. Krasilin, A. S. Semenova, D. G. Kellerman [et al.] // EPL. – 2016. – V. 113, Iss. 4, N. 47006. – 5 p. – DOI 10.1209/0295-5075/113/47006.
11. Morphology vs. chemical composition of single Ni-doped hydrosilicate nanoscroll / A. A. Krasilin, A. M. Suprun, E. V. Ubyivovk, V. V. Gusalov // Mater. Lett. – 2016. – V. 171. – P. 68–71. – DOI 10.1016/j.matlet.2016.01.152.

12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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 [et al.] // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2018. – V. 9, Iss. 3. – P. 410–416. – DOI 10.17586/2220-8054-2018-9-3-410-416.
16. Сульфатированные наносвитки галлуазита в качестве суперкислотных катализаторов олигомеризации гексена-1 / А. А. Красилин, Е. А. Страумал, Л. Л. Юркова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 9. – С. 1170–1178. – DOI 10.1134/S004446181909010X.
17. 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 [et al.] // Mater. Today Chem. – 2019. – V. 11. – P. 156–168. – DOI 10.1016/j.mtchem.2018.10.013.
18. Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and pecoraite nanoscrolls / A. A. Krasilin, D. P. Danilovich, E. B. Yudina [et al.] // Appl. Clay Sci. – 2019. – V. 173. – P. 1–11. – DOI 10.1016/j.clay.2019.03.007.
19. Cation Redistribution along the Spiral of Ni-Doped Phyllosilicate Nanoscrolls: Energy Modelling and STEM/EDS Study / A. A. Krasilin, E. K. Khrapova, A. Nominé [et al.] // ChemPhysChem. – 2019. – V. 20, Iss. 5. – P. 719–726. – DOI 10.1002/cphc.201801144.
20. Charge injection into the Ni-phyllosilicate nanoscrolls with reduced Ni nanoparticles using Kelvin force probe microscopy / T. S. Kunkel, A. A. Krasilin, E. K. Khrapova, E. A. Straumal [et al.] // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2019. – V. 699, N. 012023. – 7 p. – DOI 10.1088/1757-899X/699/1/012023.
21. Нанотубулярный гидросиликат никеля и продукты его термического отжига в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов / Е. К. Храпова, И. С. Ежов, А. М. Румянцев [и др.] // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56, № 12. – С. 1317–1327. – DOI 10.31857/S0002337X2012009X.
22. Energy modeling of competition between tubular and platy morphologies of chrysotile and halloysite layers // Clays Clay Miner. – 2020. – V. 68. – P. 436–445. – DOI 10.1007/s42860-020-00086-6.
23. 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/crust10080654.
24. 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 [et al.] // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2021. – V. 12, Iss. 1. – P. 118–127. – DOI 10.17586/2220-8054-2021-12-1-118-127.

25. 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.
26. 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 [et al.] // Part. Part. Syst. Charact. – 2021. – V. 38, Iss. 12, N. 2100153. – 13 p. – DOI 10.1002/ppsc.202100153.
27. 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 [et al.] // ChemNanoMat. – 2021. – V. 7, Iss. 3. – P. 257–269. – DOI 10.1002/cnma.202000573.
28. Гидротермальный синтез гидросиликатных наносвитков состава $(Mg_{1-x}Co_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ 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.
29. Thermal Treatment Impact on the Mechanical Properties of $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ Nanoscrolls / A. A. Krasilin, M. M. Khalisov, E. K. Khrapova [et al.] // Materials. – 2022. – V. 15, Iss. 24, N. 9023. – 14 p. – DOI 10.3390/ma15249023.
30. Structure refinement, microstrains and crystallite sizes of Mg-Ni-phyllosilicate nanoscroll powders / A. Levin, E. Khrapova, D. Kozlov [et al.] // J. Appl. Crystallogr. – 2022. – V. 55, Iss. 3. – P. 484–502. – DOI 10.1107/S1600576722003594.
31. 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 [et al.] // Ferroelectrics. – 2023. – V. 604, Iss. 1. – P. 1–7. – DOI 10.1080/00150193.2023.2168972.
32. Atomic force microscopy bending tests of a suspended rod-shaped object: Accounting for object fixing conditions / A. Ankudinov, M. Dunaevskiy, M. Khalisov [et al.] // Phys. Rev. E. – 2023. – V. 107, N. 025005. – 8 p. – DOI 10.1103/PhysRevE.107.025005.
33. 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 [et al.] // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2023. – V. 14, Iss. 2. – P. 264–271. – DOI 10.17586/2220-8054-2023-14-2-264-271.

Соответствие паспорту специальности:

Диссертация Красилина А.А. «Физико-химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила» соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твердого тела в частях: 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».

Личный вклад соискателя:

Личный вклад Красилина А.А. 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 наносвитков со структурой хризотила и продуктов их модификации.

Диссертация «Химическое конструирование, синтез и свойства материалов на основе наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила» Красилина Андрея Алексеевича рекомендуется к защите на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – химия твердого тела.

В качестве научного консультанта утверждается доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН Гусаров Виктор Владимирович, главный научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Заключение принято на семинаре лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Присутствовало на заседании 26 человек. Результаты голосования: «за» – 26 человек, «против» – нет, «воздержалось» – нет. Протокол № 6 от 11.05.2023 г.

Секретарь собрания,
к.х.н., н.с.

Е.А. Тугова