

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 02.1.003.01, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» (ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ – ПРАВИТЕЛЬСТВО
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ), ПО ДИССЕРТАЦИИ ЮЗВЮК МАРИИ
ХЕРАРДОВНЫ «КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РОСТА
ДВОЙНЫХ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ»
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ФИЗИКО-
МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21.10.2021 г., № 6

О присуждении ЮЗВЮК Марии Херардовне, гражданке РФ, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация Юзвюк М.Х. на тему «Кристаллографические особенности роста двойных слоистых гидроксидов на поверхности металлов» по специальности 1.3.8. (01.04.07) – «Физика конденсированного состояния» принята к защите 20.05.2021 г., протокол № 12, диссертационным советом 02.1.003.01 (Д 520.009.01), созданным на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»), 123182 г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1 (утвержден Приказом Минобрнауки России № 561/нк от 03.06.2021 г.).

Соискатель Юзвюк Мария Херардовна, дата рождения 25 сентября 1992 года.

В 2016 г. Юзвюк М.Х. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Петрозаводский государственный университет» (ПетрГУ) по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» с присвоением квалификации «Магистр». Диплом магистра с отличием 101024 № 0870434 выдан 30 июня 2016 г.

С 01 сентября 2017 г. по 31 августа 2021 г. соискатель обучалась в очной аспирантуре Петербургского института ядерной физики (ПИЯФ) НИЦ «Курчатовский институт» по направлению подготовки 03.06.01 «Физика и астрономия», по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния». По окончании ей была присвоена квалификация «Исследователь. Преподаватель-исследователь». Во время обучения Юзвюк М.Х. сдала

кандидатские экзамены и получила оценки: иностранный язык (английский) – «отлично», история и философия науки – «отлично», физика конденсированного состояния (01.04.07) – «отлично». Диплом об окончании аспирантуры 104724 № 5887383 выдан ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» 30 июня 2021 г.

Диссертация Юзвюк М.Х. на тему «Кристаллографические особенности роста двойных слоистых гидроксидов на поверхности металлов» по специальности 1.3.8. (01.04.07) – «Физика конденсированного состояния» выполнена в Отделе исследований конденсированного состояния Отделения нейтронных исследований ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт».

В период подготовки диссертации Юзвюк М.Х. работала в Отделе исследований конденсированного состояния Отделения нейтронных исследований ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт» в должности лаборанта-исследователя.

В настоящее время Юзвюк М.Х. работает в Отделе эксплуатации нейтронных станций Отделения нейтронных исследований ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт» в должности лаборанта-исследователя.

Научный руководитель: Зобкало Игорь Александрович, кандидат физико-математических наук, заведующий Отделом исследований конденсированного состояния Отделения нейтронных исследований ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт».

Официальные оппоненты:

- Федоров Анатолий Валентинович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», г. Санкт-Петербург;

- Садыков Равиль Асхатович, кандидат физико-математических наук, и.о. заведующего Сектором конденсированных сред Института ядерных исследований РАН, г. Москва

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ), г. Санкт-Петербург, в своём положительном заключении, подписанном профессором кафедры ядерно-физических методов исследования Физического факультета СПбГУ, доктором

физико-математических наук Григорьевой Н.А. и утвержденном доцентом, проректором по научной работе СПбГУ, кандидатом физико-математических наук, Микушевым С.В., указала, что представленная диссертационная работа актуальна в связи с большим интересом к исследуемым в работе соединениям, которые рассматриваются как новые экологичные антикоррозионные материалы.

Ведущая организация отмечает, что полученные знания о структуре слоистых двойных гидроксидов и механизмах анионного обмена в них, изложенные в диссертации Юзвюк М.Х., определяют практическую значимость работы. Помимо этого, в отзыве отмечено, что используемая методология проведения *in situ* экспериментов и анализа данных будет востребована при изучении других пленочных образцов.

В конце отзыва ведущей организации резюмируется: «По объему выполненных исследований, научной обоснованности и значимости полученных результатов диссертация М.Х. Юзвюк «Кристаллографические особенности роста двойных слоистых гидроксидов на поверхности металлов» соответствует критериям, предъявляемым ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации к кандидатским диссертациям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней ВАК», а сама Мария Херардовна Юзвюк заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.».

Соискатель имеет 4 публикации по теме диссертации в ведущих рецензируемых изданиях, индексируемых WoS, Scopus и в действующем Перечне ВАК:

1. Serdechnova, M. The Influence of PSA Pre-Anodization of AA2024 on PEO Coating Formation: Composition, Microstructure, Corrosion, and Wear Behaviors / M. Serdechnova, S. A. Karpushenkov, L. S. Karpushenkava, M. Starykevich, M. G. S. Ferreira, T. Hack, M. H. Iuzviuk, I. A. Zobkalo, C. Blawert, M. L. Zheludkevich // *Materials*. – 2018. – V. 11. – P. 2428 [1–18];
2. Bouali, A. C. Zn-Al LDH growth on AA2024 and zinc and their intercalation with chloride: Comparison of crystal structure and kinetics / A. C. Bouali, M. H. Iuzviuk, M. Serdechnova, K. A. Yasakau, D. C. F. Wieland, G. Dovzhenko, H. Maltanova, I. A. Zobkalo, M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – V. 501. – P. 144027 [1–10];
3. Iuzviuk, M. H. In situ kinetics studies of Zn-Al LDH intercalation with corrosion

related species / M. H. Iuzviuk, A. C. Bouali, M. Serdechnova, K. A. Yasakau, F. D. C. Wieland, G. Dovzhenko, A. Mikhailau, C. Blawert, I. A. Zobkalo, M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22. – P. 17574–17586;

4. Bouali, A. C. Mechanism of LDH Direct Growth on Aluminum Alloy Surface: A Kinetic and Morphological Approach / A. C. Bouali, M. H. Iuzviuk, M. Serdechnova, K. A. Yasakau, D. Drozdenko, A. Lutz, K. Fekete, G. Dovzhenko, D. C. F. Wieland, H. Terryn, M. G. S. Ferreira, I. A. Zobkalo, M. L. Zheludkevich // *J. Phys. Chem. C.* – 2021. – V. 125. – P. 11687–11701.

По своему содержанию все опубликованные работы посвящены изучению кристаллической структуры слоистых двойных гидроксидов до и после анионного обмена, а также механизмов последнего.

На автореферат поступило 2 отзыва. Все отзывы положительные.

1. Отзыв из ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург. Отзыв подписан Мистоновым А.А., кандидатом физико-математических наук, доцентом Физического факультета. Замечаний не содержит.
2. Отзыв из Института физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка. Отзыв подписан Страумал Е.А., кандидатом химических наук, научным сотрудником. Содержит «несколько вопросов, которые носят исключительно уточняющий характер и не влияют на общий высокий уровень, качество работы и достоверность результатов: 1. В работе рассматривались процессы замены аниона NO_3^- на ряд других: хлорид-, сульфат-, ванадат- и глюконат анионы. Из текста автореферата не очень понятно, почему были выбраны именно эти анионы, и почему только они. 2. На страницах 7 – 8 подробно описаны изменения кристаллических структур СДГ, выращенных на субстратах из цинка и из сплава AA2024, при замене родительских NO_3^- анионов на анионы Cl^- , SO_4^{2-} , а также на ванадат- и глюконат-анионы. Показано, что СДГ, выращенные на разных субстратах ведут себя идентично, за исключением случаев с ванадат- и сульфат-анионами. Рассматривались ли в работе причины «исключительного» влияния этих анионов на изменение структуры СДГ? 3. На странице 11 показано, что скорость интеркаляции соединений во время анионного обмена уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{VO}_x$. Как Вы считаете, чем может

быть обусловлена эта зависимость между скоростью реакции и составом «гостевых» анионов? Почему такая зависимость наблюдается только для Zn-СДГ, хотя, судя по исследованиям, описанным в главе 3 диссертации (страница 7 автореферата), исходные Zn-СДГ-NO₃⁻ и Al-СДГ-NO₃⁻ имеют схожую структуру? Вписывается ли как-то в эту последовательность глюконат-анион? 4. Могут ли расти СДГ непосредственно на поверхностях металлических субстратов или для этого необходимо предварительно сформировать «керамический» слой методом ПЭО? Как Вы считаете, будут ли отличия между СДГ, сформированным при наличии ПЭО-слоя и в его отсутствии?»

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что Федоров А.В., доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО» имеет серьезный опыт исследования наноструктурированных объектов, близких по физике к объектам диссертационных исследований. Садыков Р.А., кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Сектора конденсированных сред Института ядерных исследований РАН, является известным специалистом с большим опытом проведения дифракционных исследований, в том числе в сложных экспериментальных условиях.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» в лице кафедры Ядерно-физических методов исследования Физического факультета СПбГУ проводит фундаментальные и прикладные научные исследования в области изучения структурных особенностей различных соединений, в том числе с применением дифракции рентгеновского излучения.

Диссертационный совет на основании выполненных соискателем исследований отмечает, что:

1). Проведены *in situ* синхротронные исследования кинетики анионного обмена в слоистых двойных гидроксидах (СДГ) на основе катионов Zn²⁺ и Al³⁺, выращенных непосредственно на поверхностях Zn и AA2024. Тем же способом исследована кинетика роста СДГ с анионами нитрата (NO₃⁻) на поверхности сплава AA2024.

2). Синтезированы кристаллические структуры СДГ-NO₃, СДГ-Cl, СДГ-SO₄, СДГ-ОН на обоих типах подложек. Проведено исследование кристаллической структуры СДГ до и после анионного обмена.

3). Проведены кинетические расчеты параметров анионных обменов «нитрат-хлорид», «нитрат-сульфат», «нитрат-ванадат» и «нитрат-гидроксид» на обоих типах подложек. Сделаны выводы о механизмах реакций анионного обмена.

Установлено, что:

1). Кристаллографическая структура СДГ (кроме СДГ-SO₄) на обоих типах подложек представляет собой дважды объемноцентрированную решетку с инверсионной осью симметрии 3-го порядка.

Так, СДГ-NO₃ и СДГ-Cl описываются пространственной группой $R\bar{3}m$. Упаковка слоев СДГ-Cl, выращенного на цинковой подложке соответствует трёхслойному политипу $3R_1$, а его структура состоит из двух типов галерей, отличающихся друг от друга координатами межслоевого аниона и воды.

Обмен с C₆H₁₁O₇⁻ на Zn и AA2024 привёл к образованию СДГ-ОН, структура которого описывается пространственной группой $R\bar{3}m$.

Структуры СДГ-SO₄ на обоих типах подложек описываются пространственной группой $P\bar{3}$.

2). Интеркаляция и рост структур СДГ с разными функциональными группами на обоих типах подложек имеют различные физические особенности. В частности, продемонстрировано, что:

- Интеркаляция для обменов NO₃ – Cl, NO₃ – SO₄ и NO₃ – OH в СДГ на цинке является двухстадийным процессом. Первая и вторая стадии характеризуются, соответственно, двумерной и одномерной диффузионно-контролируемыми реакциями с эффектом замедления зародышеобразования.

- Процесс интеркаляции NO₃ – VO_x в СДГ на цинке характеризуется одностадийной двумерной реакцией с мгновенным зародышеобразованием.

- Рост СДГ-NO₃ на AA2024 – это одностадийный двумерный диффузионно-контролируемый процесс с мгновенным зародышеобразованием. Во время роста СДГ не образуется промежуточных кристаллических фаз.

- Интеркаляция при обменах NO₃ – Cl и NO₃ – SO₄ в СДГ на AA2024 является одностадийным трёхмерным полностью диффузионно-контролируемым процессом.

- Процесс анионного обмена $\text{NO}_3 - \text{OH}$ в СДГ на АА2024 является двухстадийным. Вторая стадия – трёхмерная полностью диффузионно-контролируемая реакция.

3). В результате реакции обмена с VO_x на цинковой подложке образуются две новые структуры СДГ с различными поливанадатными формами, предположительно $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ и $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$. На алюминиевом сплаве образуется однофазный СДГ.

Научная и практическая значимость диссертации заключается в том, что подобные *in situ* синхротронные исследования анионного обмена в Zn-Al слоистых двойных гидроксидах, выращенных непосредственно на металлических поверхностях, были проведены впервые. Данные результаты являются хорошей основой для дальнейшего исследования данной тематики и внедрения СДГ, как защитных материалов, в практическое применение.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и методик. В их числе исследования в крупном исследовательском центре DESY (Гамбург). Сформулированные в работе основные научные положения и выводы непротиворечивы и обоснованы. Полученные результаты опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях соответствующей тематики.

Личный вклад автора

Все результаты, включенные в диссертацию, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор участвовала в синтезе исследуемых образцов, в проведении синхротронных экспериментов. Провела все кристаллографические и кинетические расчеты при обработке данных *in situ*. Автор принимала непосредственное участие в подготовке всех публикаций по выполненной работе.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

- В работе присутствует достаточно много химических терминов. В чем заключалось физическое исследование?

- Из доклада неясно, с чем связано возникающее аморфное гало, а также, каким образом оно было вычтено из рентгенограмм при уточнении кристаллической структуры; каким методом было проведено уточнение структур.

Было отмечено, что использовалась некорректная запись пространственных групп.

- Не пояснена причина определенной упаковки анионов нитрата NO_3^- в структуре слоистых двойных гидроксидов.

- Не озвучено, насколько практично применение слоистых двойных гидроксидов, как защитных материалов на больших площадях по сравнению с известными методами защиты от коррозии (например, оцинковкой), а также в отношении каких металлов такое покрытие применимо.

- Не рассмотрена роль положительных катионов в формировании защитного слоя, мало внимания уделено самому процессу защиты металлов от коррозии с помощью данного материала.

Юзвюк М.Х. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

- Основное исследование направлено на изучение кристаллографической структуры методами рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения. Химический процесс лишь позволил получить исследуемые соединения.

- Аморфное гало связано с сигналом от водного раствора и с частичным развалом структуры слоистых двойных гидроксидов в ходе обмена анионами. Корректно вычистить фон удалось только из рентгенограммы от Zn-СДГ-Cl в программе Amorph. В остальных случаях кристаллическая структура уточнялась при наличии аморфного гало. Для уточнения всех структур применялся метод Ритвельда.

- Упаковка плоскостей анионов NO_3^- под углом приблизительно 70° позволяет полностью скомпенсировать положительный заряд катионных слоев слоистых двойных гидроксидов.

- Применение слоистых двойных гидроксидов оправдано при защите от химической коррозии. На данном этапе исследований, технология синтеза данных материалов на защищаемой поверхности опробована на подложках размерами $5 \times 5 \text{ см}^2$.

- Исследование влияния положительных катионов выходит за рамки текущей работы. Основное внимание было сконцентрировано на структурных особенностях слоистых двойных гидроксидов до и после анионного обмена.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Юзвюк М.Х. «Кристаллографические особенности роста двойных слоистых гидроксидов на

