

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Юзвюк Марии Херардовны «Кристаллографические особенности роста двойных слоистых гидроксидов на поверхности металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

### Актуальность темы

Диссертационная работа Юзвюк М.Х. посвящена изучению слоистых двойных гидроксидов (СДГ): их структурных особенностей и механизмов анионного обмена. Объектами исследования были Zn-Al СДГ с различными анионами, выращенные на подложках цинка и на алюминиевого сплава AA2024. Данные соединения рассматриваются в качестве базовых материалов для новых экологичных антикоррозионных покрытий взамен существующих токсичных покрытий на основе Cr(VI). Способность СДГ к анионному обмену позволяет использовать данные соединения в качестве наноконтейнеров для хранения ингибиторов коррозии и их контролируемого выделения. Помимо этого, в процессе анионного обмена также происходит захват агрессивных частиц из окружающей среды. На этих двух процессах основан принцип работы СДГ как защитного материала. С учетом вышесказанного, изучение структурных особенностей и механизмов анионного обмена в СДГ является актуальным исследованием.

### Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

Во Введении обсуждается актуальность выполненной работы, описываются ее цели и задачи, показывается новизна и практическая значимость проведенного исследования, формулируются положения, выносимые на защиту, приводится информация об апробации работы и отмечается вклад автора в полученные результаты.

В Первой главе проведен обзор общих сведений о структуре и свойствах слоистых двойных гидроксидов, их применении в различных областях. Отдельно отмечены работы, посвященные изучению СДГ применительно к коррозионной защите алюминиевого сплава AA2024.

Во Второй главе описаны методики, применяемые в данном исследовании. Для исследования структурных особенностей и анионного обмена использовалась *in situ* дифракция синхротронного излучения. Благодаря высокому временному разрешению она позволяет наблюдать изменения, происходящие со структурой во время химических реакций, и получать качественные дифракционные картины.

Механизмы, задействованные в анионных обменах, изучались с помощью универсального подхода Арами-Ерофеева, который широко используется при изучении твердотельных реакций.

В Третьей главе приводится методика синтеза исследуемых образцов, а также их характеристики, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии. Показано, что кристаллическая структура родительского СДГ с нитрат-анионами (СДГ-NO<sub>3</sub>), а также структуры, полученные в результате анионного обмена нитрат-хлорид (СДГ-Cl) и нитрат-гидроксид (СДГ-OH), описываются ромбоэдрической пространственной группой R-3m на обоих типах подложек. Для СДГ-Cl на цинке получен политип упаковки слоев – 3R<sub>1</sub>. Структура СДГ-SO<sub>4</sub>, полученного после анионного обмена нитрат-сульфат, описывается пространственной группой R-3. Для СДГ-NO<sub>3</sub>, СДГ-Cl и СДГ-SO<sub>4</sub> получены уточненные координаты атомов в элементарной ячейке.

В Четвертой главе приведены результаты анализа анионного обмена в СДГ. Показано, что на цинковой подложке обмена нитрат-хлорид, нитрат-сульфат и нитрат-гидроксид – это диффузионно-контролируемые реакции с замедлением зародышеобразования. Скорость данных реакций определяется скоростью диффузии гостевых анионов между гидроксидными слоями. Обмен нитрат-ванадат отличается тем, что проходит без промежуточной фазы, как предыдущие, и характеризуется диффузионно-контролируемой реакцией с мгновенным зародышеобразованием.

На алюминиевом сплаве характер реакций другой, обмена нитрат-хлорид и нитрат-сульфат протекают в одну стадию, а обмен нитрат-гидроксид – в две. Все три реакции являются полностью диффузионно-контролируемыми, в их скорость не вносят вклад процессы зародышеобразования. Также показано, что скорость обменов на алюминии ниже, чем на цинке.

В Заключении подведены итоги и перечислены результаты проделанной работы.

### **Научная новизна**

В работе *впервые* были получены характеристики анионных обменов в Zn-Al слоистых двойных гидроксидах, синтезированных на металлических подложках (Zn и AA2024).

### **Достоверность результатов**

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Для получения результатов использовалось современное исследовательское оборудование и программы обработки. Результаты работы опубликованы в высокорейтинговых зарубежных научных изданиях и многократно доложены на конференциях и семинарах.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

Необходимо отметить, что существует небольшое количество работ, посвященных изучению кинетики анионного обмена в СДГ, а также что определение структуры СДГ представляет определенные трудности. С этой точки зрения работа Юзвюк М.Х. представляет большой интерес. Помимо этого, полученные результаты лягут в основу разработки нового защитного покрытия для таких сплавов, как АА2024.

## **Вопросы и замечания**

Несмотря на высокий научный уровень диссертации она не лишена некоторых недостатков.

При общем четком изложении подходов к исследованиям, их результатов, а также обработке и интерпретации полученных данных, в работе встречаются выражения, не очень удачно передающие суть предмета. Например, на стр. 9 автор утверждает, что «Электростатические взаимодействия также могут объяснить, почему состав ...» - а ведь взаимодействия ничего не объясняют, они либо существуют, либо не существуют. Не слишком удачное выражение на стр. 64 – «... было показано, что наилучший результат при уточнении структуры Zn-СДГ-Сl был получен при совместном существовании двух кристаллических фаз с одинаковыми параметрами ячейки...».

Некоторые утверждения вызывают вопросы.

На стр. 11 автор замечает: «Поскольку интеркалированные анионы могут нести разные заряды, можно заметить, что электрические заряды не компенсируются от места к месту». Что имеется в виду?

На стр. 22 М.Х. Юзвюк указывает: «Было показано [116], что по сравнению с непокрытыми образцами ... золь-гелевые композиции обеспечивают улучшенную защиту сплава АА2024 от коррозии...». Однако, что из себя представляют золь-гелевые композиции, нигде не указывает.

Высказанные выше замечания по тексту диссертации ни в коей мере не умаляют ее достоинств.

## **Заключение**

В целом, диссертационная работа Юзвюк М.Х. выполнена на высоком научном уровне. Основные результаты своевременно и полно опубликованы в высокорейтинговых научных журналах, многократно доложены на конференциях.

Основываясь на вышесказанном, считаю, что диссертация М.Х. Юзвюк «Кристаллографические особенности роста двойных слоистых гидроксидов на поверхности металлов» является актуальной и законченной научно-квалификационной работой. Она полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к

кандидатским диссертациям. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. М.Х. Юзвюк заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:  
Главный научный сотрудник  
Центр информационных оптических технологий  
Университет ИТМО  
д.ф. -м.н., профессор

  
16.09.2021

А.В. Федоров

Подпись   
удостоверяю

Менеджер ОП НПР  
Ершов Д.А.



