

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО
ДИССЕРТАЦИИ ПЕТРУШИНОЙ МАРИИ ЮРЬЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 15 сентября 2021 года № 13

О присуждении Петрушиной Марии Юрьевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Система $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$): синтез, химические и структурно-фазовые превращения при воздействии температуры и давления» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 23 июня 2021 г. (протокол заседания № 10) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр-кт. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Петрушина Мария Юрьевна, 10 марта 1994 года рождения, в 2017 г. окончила магистратуру ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению 04.04.01 «Химия». В августе 2021 г. окончила аспирантуру ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению 04.06.01 «Химические науки». С февраля 2013 г. по август 2021 г. работала в должности младшего научного сотрудника лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ, в настоящее время не работает.

Диссертация выполнена в лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук, Губанов Александр Иридиевич, работает в ИНХ СО РАН в должности старшего научного сотрудника лаборатории химии редких платиновых металлов.

Официальные оппоненты:

– Исупова Любовь Александровна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник научно-трудового коллектива «Лаборатория катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов» в составе Инжинирингового центра Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН», г. Новосибирск;

– Савченко Николай Леонидович, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории контроля качества материалов и конструкций Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», г. Томск дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХТТМ СО РАН), г. Новосибирск, в своем **положительном** отзыве,

подписанном директором ИХТТМ СО РАН, чл.-корр. РАН, д.х.н. Немудрым Александром Петровичем, составленном главным научным сотрудником, д.х.н. Уваровым Николаем Фавстовичем, указала, что «Диссертационная работа Петрушиной Марии Юрьевны по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции). В ходе исследований автором была решена задача получения смешанных оксидных твердых растворов методом гидротермального синтеза предшественника, получены надежные данные о структурно-фазовых превращениях системы под воздействием температуры и давления, впервые рассчитаны коэффициенты термического расширения для непрерывного ряда твердых растворов, а также получены данные о механических и дилатометрических свойствах горячепрессованной керамики на основе материалов с отрицательным тепловым расширением. Диссертация соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия».

Соискатель имеет 28 опубликованных работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 8 работ. Все статьи опубликованы в изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных работ – 3.75 печ. л., авторский вклад – 2 печ. л. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах в диссертации отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Петрушина М. Ю., Корнев С. В., Дедова Е.С., Губанов А. И. Материалы AM_2O_8 ($A = Zr, Hf; M = W, Mo$) с отрицательным тепловым расширением // ЖСХ. – 2020. – Т. 61. – №. 11. – С. 1749.
2. Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Yusenko, K. V., Portnyagin, A. S., Papynov, E. K., Filatov, E. Y., & Gubanov, A. I. Pressure induced change in the $ZrWMoO_8$ // Mater. Today: Proceedings. – 2020. – V.25. – P.428-430
3. Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Yusenko, K. V., Portnyagin, A. S., Papynov, E. K., Filatov, E. Y., & Gubanov, A. I. (W-rich mixed oxide solid solutions under pressure // J. Phys. Conf. Ser. – IOP Publishing. – 2020. – V. 1611. – №. 1. – P. 012037.
4. Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Yusenko, K. V., Portnyagin, A. S., Papynov, E. K., Filatov, E. Y., & Gubanov, A. I. Effect of temperature and pressure on mixed oxide solid solutions // Inorg. Chem. Commun. – 2020. – V. 117. – P. 107965.
5. Petrushina M. Y., Dedova, E., Gubanov, A., Ruban, N., Kirilovich, A., Topchian, P., & Portnyagin, A. Hydrothermal Synthesis and Study of the Properties of the System $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) // Key Eng. Mater. – 2019. – V. 806. – P. 118-123.
6. Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Filatov, E. Y., Plyusnin, P. E., Korenev, S. V., Kulkov, S. N., & Gubanov, A. I. Preparation of $Zr(Mo,W)_2O_8$ with a larger negative thermal expansion by controlling the thermal decomposition of $Zr(Mo,W)_2(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ // Sci. Rep. – 2018. – V. 8. – №. 1. – P. 1-7.
7. Dedova E. S., Shadrin, V. S., Petrushina, M. Y., & Kulkov, S. N. The study on thermal expansion of ceramic composites with addition of ZrW_2O_8 // Mater. Sci. Engin. – 2016. – V. 116. – №. 012030. – P. 1.
8. Dedova E. S., Petrushina, M. U., Kondratenko, A. I., Gorev, M. V., & Kulkov, S. N. Complex oxide with negative thermal expansion for producing ceramic matrix composites with invar effect // AIP Conf Proc. – 2016. – V. 1783. – №. 1. – P. 020037.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 6 отзывов: от заместителя директора по научной работе, заведующей лабораторией физической мезомеханики и

неразрушающих методов контроля, профессора, д.т.н. Бужковой С.П. и научного сотрудника лаборатории физической мезомеханики и неразрушающих методов контроля к.т.н. Дедовой Е.С., ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения СО РАН»; к.х.н., научного сотрудника лаборатории кристаллохимии ФГБУН «Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН» Королькова И.В.; к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории кристаллохимии ФГБУН «Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН» Комарова В.Ю., заведующего лабораторией ядерных технологий Академического департамента ядерных технологий ШЕН ДВФУ, старшего научного сотрудника, к.х.н. Папынова Е.К., ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», младшего научного сотрудника лаборатории композиционных и керамических функциональных материалов ИХ ДВО РАН, к.х.н. Портнягина А.С., ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук», главного научного сотрудника лаборатории структурной химии оксидов, д.х.н. Бубновой Р.С., научного сотрудника лаборатории структурной химии оксидов, к.х.н. Бирюкова Я.П., ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук».

Все отзывы положительные. Замечания к автореферату носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. В основном они относятся к способу представления экспериментальных данных, а также вариациям возможных экспериментов и интерпретации полученных данных. Одним из критичных замечаний является необходимость рассмотрения возможных причин различного, нелинейного поведения системы твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) под воздействием температуры и давления. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Петрушиной Марии Юрьевны полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Петрушина М.Ю. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных лиц в области неорганической химии и материаловедения. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан способ получения ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$). Подобрана и оптимизирована схема гидротермального синтеза. Образцы охарактеризованы методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализов,

определены температуры тепловых эффектов, происходящих при нагревании $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$),

найжены границы структурно-фазовых превращений для $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$): ромбическая фаза → кубическая фаза → тригональная фаза → оксиды с помощью высокотемпературного рентгеновского *in situ* исследования,

впервые получен непрерывный ряд кубических модификаций твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), обладающих отрицательным коэффициентом термического расширения,

получены надежные данные о коэффициенте теплового расширения кубического $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), установлено, что коэффициент теплового расширения для $ZrWMoO_8$ по модулю больше, чем для ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$. В результате эксперимента установлено, что твердые растворы обладают более низкой температурой фазового перехода из упорядоченной кубической фазы в неупорядоченную кубическую фазу,

установлены границы фазовых переходов в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) при воздействии давления на примере составов с $x = 0.4, 1, 1.6$, выявлено влияние ZrW_2O_8 на физико-механические свойства керамики. Введение вольфрамата циркония в исходную порошковую шихту привело к уменьшению величины коэффициента термического расширения на 50 % по сравнению с горячепрессованной керамикой $ZrO_2 - 20 \% Al_2O_3$.

Теоретическая значимость исследования обусловлена тем, что: была получена новая информация о гидротермальном методе синтеза предшественников $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) для получения целевого вещества – кубических модификаций системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), выявлены границы химических и структурно-фазовых превращений, происходящих в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) при воздействии температуры и давления. Показана возможность синтеза кубических модификаций $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) в очень узком температурном диапазоне, установлено, что при соотношении Mo:W равного 1:1 в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) не происходит фазового перехода при воздействии давления, что делает этот состав наиболее привлекательным для создания композитов, работающих в экстремальных условиях, впервые получена совокупность данных о фазовом составе, структуре и тепловых свойствах керамических материалов ZrO_2 (3 % Y_2O_3) + 20 % Al_2O_3 – 25 % ZrW_2O_8 с заданным коэффициентом теплового расширения, полученных методом горячего прессования.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: разработана методика получения керамики состава ZrO_2 (3 % Y_2O_3) + 20 % Al_2O_3 – 25 мас. % ZrW_2O_8 , определены оптимальные режимы спекания (температура, выдержка) композиционных материалов $ZrO_2 - ZrW_2O_8$, обобщены данные о фазовом составе, структуре и тепловых свойствах керамических материалов с заданным коэффициентом теплового расширения, полученных методом горячего прессования, установлена зависимость изменения структуры и свойств керамики от режима спекания и концентрации добавки.

Полученные данные вносят вклад в создание материалов, которые могут быть использованы в различных областях промышленности и медицины, в частности при создании высокоточных оптических зеркал, где тонкий металлический слой наносят на подложку. Использование подложки, не меняющей свои размеры под действием температуры, позволит получать зеркала, чьи оптические свойства не будут деградировать при перепадах температуры.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад автора в работу заключается в выполнении синтеза порошков твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), частичном проведении экспериментов по рентгенофазовому анализу, энергодисперсионному анализу, высокотемпературному *in situ* анализу, синхронному термическому анализу, оптической микроскопии, механическим

испытаниям и дилатометрии. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных и подготовка материалов к публикации проводилась совместно с руководителем и соавторами.

В ходе защиты были высказаны следующие критические замечания – не проработан вопрос о влиянии размера кристаллитов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ на величину коэффициента термического расширения; утверждение о метастабильности фаз $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ требует дополнительного подтверждения.

Соискатель Петрушина М.Ю. согласилась с замечанием о влиянии размера частиц, на замечание о метастабильности фаз ответила, что данное предположение сделано на основании термогравиметрического анализа и согласилась с тем, что данный вопрос требует дополнительных исследований.

На заседании 15 сентября 2021 г., протокол № 13 диссертационный совет принял решение за решение научной задачи получения твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) с необычными тепловыми свойствами, а именно отрицательным тепловым расширением, вносящего существенный вклад в развитие неорганической химии и материаловедения, а также расширяющей перспективы использования данных материалов в качестве компенсаторов теплового расширения в керамических, металлических и полимерных композитах присудить Петрушиной М.Ю. ученой степени кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, из них 6 (шести) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 23 (двадцать три) против присуждения ученой степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Заместитель председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор Корнев Сергей Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент Потапов Андрей Сергеевич

15 сентября 2021 г.

Подпись *Корнев С.В., Потапов А.С.*
заверяю *Геращенко О.А.*
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
09 2021 г.