

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 28.06.2023 № 42

О присуждении Зайцевой Ольге Владимировне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Составы, свойства и термодинамическое описание высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 19 апреля 2023 г., протокол №42П, диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель, Зайцева Ольга Владимировна, «03» января 1990 года рождения, в 2012 г. окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет) по специальности «Промышленное и гражданское строительство». В период с 2018 по 2022 гг. обучалась в очной аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению 22.06.01 «Технология материалов».

В настоящее время соискатель работает старшим преподавателем кафедры промышленного и гражданского строительства филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» в г. Златоусте Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре материаловедения и физико-химии материалов в федеральном государственном автономном образовательном

учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Трофимов Евгений Алексеевич, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:

Черепанов Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»;

Скачков Владимир Михайлович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном Романом Евгеньевичем Рыльцевым, доктором физико-математических наук, заведующим лабораторией неупорядоченных систем и утвержденном директором Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, академиком РАН, доктором физико-математических наук, профессором Ремпелем Андреем Андреевичем, указала, что диссертационная работа Зайцевой О.В. написана ясным и четким языком, содержит новые научные результаты и технические решения, имеющие важные значения фундаментального и прикладного характера. Содержание и оформление работы соответствует требованиям, предъявляемым Министерством образования и науки Российской Федерации. Автореферат правильно отражает основное содержание диссертационной работы. Диссертация Зайцевой О.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу. По актуальности решаемых задач, научной новизне и практической значимости основных результатов и выводов диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а также требованиям «Положения о присуждении

ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Соискатель имеет 51 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации опубликовано 26 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 15 работ. В диссертацию включены результаты, полученные автором лично, авторский вклад в публикации составляет 52 стр. (3,25 п.л.). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Наиболее значимые научные работы соискателя по теме диссертации:

1. Зайцева, О.В. Термодинамическая модель для описания высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферрита М-типа // О.В. Зайцева, Е.А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 3. – С. 109–118. (10 с./ 8 с.)

2. Vinnik, D.A. High-entropy oxide phases with magnetoplumbite structure / D.A. Vinnik, E.A. Trofimov, V.E. Zhivulin, O.V. Zaitseva, S.A. Gudkova, A.Yu. Starikov, D.A. Zherebtsov, A.A. Kirsanova, M. Häfner, R. Niewa // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 10. – P. 12942–12948. (7 с./2 с.)

3. Зайцева, О.В. Твердофазный синтез высокоэнтропийных кристаллов со структурой гексаферрита М-типа в системах $Ba(Fe, Mn, Zr, Ga, Al)_{12}O_{19}$, $Ba(Fe, Sn, Zn, Ga, Al)_{12}O_{19}$ и $(Ba, Sr)(Fe, Ga, In, Al)_{12}O_{19}/B_2O_3$ / О.В. Зайцева, В.Е. Живулин, А.Ю. Пунда, Е.А. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 70–78. (8 с./4 с.)

4. Zhivulin, V.E. Creation and magnetic study of ferrites with magnetoplumbite structure multisubstituted by Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , and In^{3+} cations / V.E. Zhivulin, D.P. Sherstyuk, O.V. Zaitseva, N.A. Cherkasova, D.A. Vinnik, S.V. Taskaev, E.A. Trofimov, S.V. Trukhanov, S.I. Latushka, D.I. Tishkevich, T.I. Zubar, A.V. Trukhanov // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12, № 8. – Article ID: 1306. (18 с./3 с.)

5. Zaitseva, O.V. Preparation of poly-substituted crystals with M-type hexaferrite structure using melts of the $BaO-PbO-SrO-CaO-ZnO-Fe_2O_3-Mn_2O_3-Al_2O_3$ system / O.V. Zaitseva, V.E. Zhivulin, A.S. Chernukha // *Solid State Phenomena*. – 2020. – V. 299. – P. 275–280. (6 с./3с.)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1) Камаев Дмитрий Николаевич, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет». Замечания и вопросы: 1. Для названия объекта исследования автор многократно использует громоздкое сочетание слов «высокоэнтропийные оксиды со структурой гексаферритов М-типа» или

«ВЭО со структурой гексаферритов М-типа». Возможно, учитывая частоту этого названия в тексте автореферата следовало бы использовать более краткое обозначение или аббревиатуру. 2. Из текста автореферата не совсем ясно использовал ли автор для синтеза образцов собственные методики или же брал готовые разработки из литературных источников.

2) Суздальцев Андрей Викторович, доктор химических наук, заведующий научной лабораторией электрохимических устройств и материалов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина». Замечания и вопросы: 1. Стр. 9. Существует ли набор критериев для определения «наиболее перспективных» составов для синтеза ВЭО с требуемой структурой? Например, химическая устойчивость, доступность и токсичность материалов, минимальное содержание железа и т.д. 2. Можно ли предсказать количество фаз в образцах в зависимости от времени и температуры синтеза? 3. Стр. 15-16. Что автор понимает под стабильностью структуры образцов и показана ли она в ходе длительных ресурсных испытаниях в условиях эксплуатации?

3) Осипова Лейла Миргасановна, кандидат химических наук, главный ученый секретарь, ФГБУН Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН. Замечания и вопросы: В качестве замечания можно отметить формулировки положений, выносимых на защиту. Как мне кажется, каждый тезис должен включать выводное положение и его краткое, обобщающее содержание. Например, в положениях 4 и 5 речь идет о влиянии состава или конфигурационной энтропии смешения на определенные свойства получаемых материалов – в чем оно заключается?

4) Штенберг Михаил Владимирович, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории экспериментальной минералогии и физики минералов, ФГБУН Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН. Замечания и вопросы: 1. В тексте автореферата и диссертации отсутствует информация о квалификации и конкретном составе компонентов шихты (какие оксиды, карбонаты). 2. В выводах говорится о 390 модельных параметрах, хотя из текста автореферата не понятно, что это за параметры. 3. Подписи «а» и «б» под рисунком 7 вносят небольшую путаницу, так как перекликаются с обозначением составов на самом рисунке. 4. Из текста автореферата не совсем ясен объем фактического материала. Сколько всего было проведено опытов? Сколько из них удачных? Какое количество выполненных анализов, расчетов? 5. Исходя из автореферата следует, что в модель включены термодинамические характеристики из множества различных источников.

Однако ничего не сказано о согласовании этих данных. Подобные расчеты, основанные на разнородных данных, несомненно, приводят к ошибкам моделирования. Какова погрешность определения масс различных фаз по итогам моделирования (на рисунке 6, например)? Как именно производился расчет термодинамических свойств для малоизученных соединений, входящих в модель? (написано – полуэмпирические методы). 6. Насколько результаты моделирования исследованных систем согласуются с экспериментальными данными? 7. В чем причина того, что неудачный синтез характеризуется большими электроотрицательностями составов по двум шкалам (Оганова и практическая), тогда как по остальным четырем – меньшими? 8. Как следует из текста диссертации (раздел 2.3 стр. 52-53), расплав в тиглях из нержавеющей стали охлаждали до комнатной температуры, затем тигли разрезали вдоль оси для получения образцов. В связи с этим есть несколько вопросов. Происходило ли взаимодействие шихты и тигля? Достаточно ли выдержки 10 мин для гомогенизации расплава, учитывая, что часть компонентов находилась в виде карбонатов? А что происходило с образцами из платинового тигля, их отливали?

5) Працкова Светлана Евгеньевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической и физической химии ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет». Замечания и вопросы: в тексте автореферата отсутствует информация об используемых методах для расчета термодинамических функций индивидуальных компонентов ВЭО.

6) Истомина Елена Иннокентьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Замечание. В разделе «используемые методы исследования образцов» перечислен рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), а в автореферате не приведен ни один спектр РСМА. Сложно предположить, чем руководствовался автор автореферата, не представив ни одного спектра. Известно, что с помощью этого метода можно не только на качественном уровне идентифицировать наличие элементов, но и проанализировать равномерность распределения атомов по образцу и провести количественную оценку.

7) Салищев Геннадий Алексеевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Материаловедение и нанотехнологии» ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет». Замечания и вопросы. Поиск составов высокоэнтропийных материалов, имеющих однофазную стабильную структуру, несомненно, представляет большой интерес. Автор делает попытку связать стабилизацию однофазной структуры в гексаферритах с рядом феноменологических

критериев, таких как конфигурационная энтропия смешения, радиус ионов, валентность, электроотрицательность. Между тем подобные попытки определения критериев формирования стабильной структуры уже делались на многих металлических сплавах, интерметаллидах и керамиках и не получили подтверждения. Автор не провел критический анализ надежности и применимости такого подхода. В связи с этим вопрос, какова вероятность надежного прогнозирования такого результата при использовании перечисленных выше критериев? Может быть они могут быть использованы только к гексаферритам?

8) Буравлев Игорь Юрьевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории ядерных технологий департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов, доцент департамента промышленной безопасности политехнического института (школы) Дальневосточного федерального университета. Без замечаний.

9) Лебедев Алексей Сергеевич, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории экспериментальной минералогии и физики минералов, ФГБУН Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН. Замечания и вопросы: В главе 5 не отмечено, какие именно составы смоделированы и получены с использованием созданной базы данных для программного комплекса, не дана оценка влияния таких элементов как Со и Сг на изменение магнитных свойств смоделированных образцов.

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким уровнем компетентности в области исследований многокомпонентных оксидных материалов, их структуры и свойств, и способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертации. Выбор ведущей организации обосновывается наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Зайцевой Ольги Владимировны, что подтверждается публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложены режимы получения образцов высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа различных составов, учитывающие свойства исходных компонентов и, в частности, позволяющие получать однофазные образцы, перспективные для изучения их магнитных и электрофизических характеристик;

предложен вариант термодинамической модели для описания высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа, использование которого позволяет обоснованно осуществлять подбор составов и параметров твердофазного синтеза высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа;

разработана база термодинамических характеристик высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа, включающая совокупность термодинамических характеристик компонентов многокомпонентной оксидной фазы и значения модельных параметров для описания взаимодействия компонентов;

впервые проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в исследуемых оксидных системах и **доказана** адекватность проведенных расчетов экспериментальным данным;

введено понятие «высокоэнтропийный оксид со структурой гексаферритов М-типа».

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что метод твердофазного синтеза позволяет получить однофазные образцы новых высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа различных составов;

применительно к проблематике диссертации эффективно использованы известные ранее методики синтеза, адаптированные для получения образцов высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа, а также стандартные методы физико-химического анализа; для обобщения результатов экспериментальных исследований использованы современные методы термодинамического моделирования; **изложена** методика получения образцов высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа, включающая данные о составах ряда систем, которые позволяют получить однофазные образцы высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа;

раскрыта проблема разработки подходящих составов высокоэнтропийных материалов с требуемым набором свойств;

изучено влияние мультызамещения железа в составе полученных однофазных образцов на их магнитные и электродинамические характеристики; а также влияние на стабилизацию высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа таких факторов, как конфигурационная энтропия смешения в рамках подрешётки, радиус ионов, валентность и электроотрицательность элементов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены оптимальные параметры синтеза однофазных образцов высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа; в рамках программного комплекса FactSage 8.0 **создана** пользовательская база данных, которая открывает широкие возможности для дальнейших работ по совершенствованию предложенной модели, совершенствованию набора параметров модели и термодинамическому моделированию с целью оптимизации процесса синтеза высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа;

представлены возможности управления магнитными свойствами получаемых материалов посредством изменения доли железа в их составе, а также за счёт введения в их состав элементов, отличающихся магнитными характеристиками, что расширяет возможности их применения в электронике.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов и средств оценки состава, структуры и свойств экспериментальных образцов;

теория (представленные выводы теоретического характера) согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

идея базируется на обобщении современного опыта теории и практики ведущих зарубежных и российских исследований в области разработки высокоэнтропийных материалов;

использованы сравнения данных, полученных в диссертационной работе, и имеющихся в литературе данных о составе и структуре высокоэнтропийных оксидов;

установлено соответствие результатов, полученных в данной диссертационной работе, представленным сведениям в известных работах других авторов;

использован современный специализированный программный комплекс FactSage 8.0, позволяющий оценить согласование проведенных расчетов и экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в поиске и анализе данных, представленных в литературных источниках, выполнении части экспериментальных работ, обработке экспериментальных данных и их обобщении, выполнении работ по подбору термодинамической модели, определению значений модельных параметров и термодинамическому моделированию, формулировке выводов, выступлении с докладами на конференциях. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и другими соавторами.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, и взаимосвязи выводов с целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия:

п. 2. – Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов.

п. 9. – Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

п. 12 – Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы.

1. Поясните, пожалуйста, чем компоненты вида «А» принципиально отличаются от вида «В»?

2. “Достаточно высокая величина конфигурационной энтропии смешения”. Что значит достаточно высокая или достаточно низкая? И еще близость электроотрицательности элементов, что значит у вас в таблице наверху средневзвешенная электроотрицательность?

3. Бывают такие немонофазные образцы, свойства которых могут оказаться полезнее, чем у монофазных образцов и их можно будет каким-то образом тоже использовать с большей пользой. Или такое не бывает?

4. Уточните, пожалуйста, уровень вашей модели, во-первых. Во-вторых, охарактеризуйте, пожалуйста, значимость и адекватность моделирования. И хотелось бы услышать комментарии по поводу границы эмпирическая или полуэмпирическая, ваша модель к каким относится?

5. У вас решетка очень сложная, там атом железа занимает очень много узлов. Вы рассматривали в качестве второй подрешетки весь набор возможных положений атомов железа, всех возможных положений других атомов, которые вы туда заталкивали?

Соискатель Зайцева О.В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела свою аргументацию:

1. Компоненты вида «А» по своим свойствам, по размеру ионного радиуса должны быть близки Ва и Sr, т.е. они замещают именно их. А компоненты вида «В» близки к железу, т.е. они должны встраиваться в подрешетку с железом.

2. По поводу достаточно высокой величины конфигурационной энтропии смешения это где-то от 1 до 1,5 R Дж/моль·К. По поводу средневзвешенной электроотрицательности. Значения всех компонентов, которые находятся помимо железа складываются и делятся на количество компонентов и смотрим насколько полученное значение близко к электроотрицательности железа.

3. Нет, такое бывает и это интересное направление для последующих работ. На данном этапе мы исследовали однофазные образцы. А вообще согласна с Вами, у многофазных могут быть интересные свойства, которые будут еще лучше, чем у однофазных.

4. Наша модель полуэмпирическая. Она пока в первом приближении, т.е. она позволяет адекватно рассчитывать на качественном уровне, проверять качественное соответствие полученных результатов экспериментальным. Она (модель) требует и подразумевает возможность совершенствования, доработки, т.е. пока это начальный этап разработки модели, но она уже позволяет прогнозировать твердофазное получение образцов, зависимость результатов твердофазного синтеза от температур и составов.

5. Это некоторое упрощение, которое было необходимо именно для разработки термодинамического описания. Корректно бы было до пяти подрешеток использовать, но уже использование двухподрешеточной модели на данном этапе позволяет производить термодинамическое моделирование, которое интересовало нас сейчас.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится научно обоснованное решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии – установление физико-химических основ синтеза и эксплуатации высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа, имеющих значение для развития разработки магнитных материалов с требуемым набором свойств, перспективных для создания компонентов современной электронной техники. В целом, диссертация отвечает квалификационным требованиям, установленным в п. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Зайцева Ольга Владимировна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

На заседании 28 июня 2023 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, имеющей значение для развития физической

химии в части получения новых знаний о высокоэнтропийных оксидных соединениях, присудить Зайцевой Ольге Владимировне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 19, против «нет», недействительных бюллетеней «нет».

Председатель диссертационного
совета 24.2.437.03



Винник Денис Александрович

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.437.03

Созыкин Сергей Анатольевич

Дата оформления заключения 28 июня 2023 г.