

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке и
инновациям
НИТУ «МИСИС»

Доктор технических наук,
профессор
М.Р. Филонов

«13» ноября 2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на ДИССЕРТАЦИОННУЮ РАБОТУ Тимакова Ивана Сергеевича «Исследование фазовых равновесий в водно-солевых системах кислых сульфатов калия, рубидия и аммония и влияние катионного замещения на их свойства», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. – «Кристаллография, физика кристаллов».

В настоящее время получили широкое распространение электронные устройства с автономным питанием. При этом все большие требования предъявляются к источникам электрического тока, необходимых для таких устройств. Практически все химические источники тока, в том числе топливные элементы, имеют в качестве необходимого компонента ионный проводник (жидкий либо твердый), свойства которого существенно влияют на основные параметры источника тока – удельную энергоемкость, удельную максимальную мощность, долговечность. Суперпротонные проводники представляются в качестве одних из перспективных материалов для использования в качестве компонентов источников тока. Не исключаются и другие технические применения данных материалов. Характеристики суперпротонных проводников в значительной мере определяются наличием в них водородной связи, поэтому изучение ранее не исследованных кристаллов данной группы одновременно ведет к лучшему пониманию научных вопросов о природе и свойствах водородной связи. В кристаллах, обладающих свойствами суперпротонной проводимости, изменение температуры приводит к фазовым переходам, исследование которых является одной из важных задач *физики конденсированного состояния*. Представленные обстоятельства подтверждают **актуальность, научную новизну, практическую значимость** данной диссертационной работы. Диссертационная работа Тимакова Ивана

Сергеевича посвящена исследованию четырёхкомпонентных водно-солевых систем сульфатов калия, рубидия и аммония, получению твердых растворов в виде монокристаллов и попыткам управлять реализацией фазовых переходов путем катионного замещения.

Диссертационная работа Тимакова И.С. состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка цитированной литературы и приложений. Общий объём работы составляет 121 страницу, включая 43 рисунка и 25 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 122 наименования.

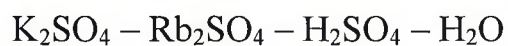
Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования – от систематизации данных по фазовым диаграммам кислых солей до управления реализацией суперпротонных фазовых переходов путем катионного замещения. Исходя из актуальности и предполагаемых подходов к исследованию сформулирована цель работы – исследование закономерностей фазообразования суперпротонных фаз в четырёхкомпонентных водно-солевых системах сульфатов калия, рубидия и аммония. Также приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения о личном вкладе автора, апробации и структуре диссертационной работы.

В главе 1 проанализированы литературные данные по теме диссертационной работы. Приводятся общие сведения о протонной проводимости, водородных связях в протонных проводниках, протонном беспорядке, анализируется проводимость в кристаллах с упорядоченной и разупорядоченной сетками водородных связей, механизмы протонной проводимости. Показано, что поиск новых составов суперпротоников носит хаотичный характер, а фазообразование в многокомпонентных водно-солевых системах практически не исследовано. Далее приведены сведения о суперпротонных фазовых переходах, Р-Т диаграммах, физико-химических свойствах, протонной проводимости и структуре различных групп кислых солей семейства суперпротоников. Показано, что использование концепции длины водородной связи позволяет в ряде случаев предсказать наличие суперпротонного фазового перехода. Таким образом, управление реализацией фазовых переходов путем катионного замещения и определило объекты и методы исследования в диссертационной работе и позволило сформулировать цели и задачи работы.

В главе 2 описаны использованные в работе экспериментальные методы. В том числе метод параллельных кристаллизаций для исследования

многокомпонентных фазовых диаграмм солевых систем и его модификация для роста монокристаллов. Описаны методы измерения тепловых свойств, метод наблюдения образцов в поляризованном свете, метод импедансной спектроскопии в исследованиях электрофизических свойств и фазовых переходов, метод рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.

В главе 3 представлены результаты исследования четырехкомпонентных водно-солевых систем:



Для этих систем определены координаты точек невариантных равновесий и линии равновесий, определяющие поля кристаллизации. Исследование полей кристаллизации в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ позволило оптимизировать исследования в двух других системах. По результатам исследования получено 21 индивидуальное соединение и 15 твердых растворов. Такой объем данных позволил провести их систематизацию и вывести соотношения размеров катионов при которых реализуются твердые растворы для разных групп кислых солей.

В главе 4 представлены результаты исследования полученных кристаллов твердых растворов. Глава разбита на несколько разделов по группам кристаллов.

Твердые растворы $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (где $x = 0 - 1$).

Приведены исследования влияния катионного замещения на реализацию предсказанных фазовых переходов. Показано, что наблюдение фазовых переходов затруднено несколькими факторами, кинетикой перехода, выбором морфологии образцов и наличием реакции твердофазного распада. Тем не менее непосредственное наблюдение в поляризованном свете позволило установить факт перехода, а данные рентгеноструктурного анализа подтвердили концепцию использования длины водородной связи как критерия реализации фазовых переходов. Приведен анализ полученных данных по тепловым свойствам и проводимости.

Твердые растворы $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (где $x = 0.3 - 1$)

Приведены данные по параметрам решетки твердых растворов в зависимости от состава. Приведены исследования процесса дегидратации, приводящего к разупорядочению протонной подрешетки и появлению высокой проводимости. Проведены исследования процесса дегидратации методом дифференциальной сканирующей калориметрии и влиянию

морфологии образцов на этот процесс. Установлено, что природа появления высокой проводимости в твердых растворах аналогична таковой в чистом соединении $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$.

Твердые растворы $K_xRb_{1-x}HSO_4$ (где $x = 0 - 1$).

Методом дифференциально сканирующей калориметрии показано, что существенного различия в поведении членов ряда твердых растворов и чистых соединений не наблюдается, за исключением двух составов. Обсуждения такого поведения для этих двух составов не приводится.

В своей работе Тимаков И.С. продемонстрировал хорошее владение материалом из различных областей знаний – физики конденсированного состояния, кристаллохимии, физической химии, материаловедения, методов роста кристаллов, метода рентгеновского фазового анализа, методов электрофизических измерений. Многие из представленных в работе результатов получены автором впервые. К тому же в работе представлены теоретические рассуждения о природе и особенностях суперпротонных переходов и распаде кристаллов, которые хорошо описывают как вновь полученные данные, так и ранее известные. Это подчеркивает **научную значимость** данной диссертационной работы. Представленные Тимаковым И.С. данные говорят о хорошей продуманности работы. Удачное сочетание тонких экспериментальных методик с теоретическим осмыслением полученных результатов свидетельствуют о высокой квалификации автора работы.

Диссертационная работа выполнена на высоком уровне. Результаты, полученные при выполнении диссертации, опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах (7 статей), входящих в перечень ВАК, и представлены на национальных и международных научных конференциях (26 докладов).

Автореферат и научные публикации полностью отражают содержание самой диссертации. Тематика, методы исследования и полученные результаты полностью соответствуют паспорту специальности 1.3.20 – Кристаллография, физика кристаллов.

По диссертационной работе возникли следующие **замечания**:

- Автор не уделяет должного внимания вопросам о погрешностях проделанных в работе измерений.
- Не приведены данные термогравиметрии, хотя в тексте работы постоянно встречается упоминание этого метода и обсуждение результатов.

- Не приведены данные спектров импеданса, особенно в случае твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Из рисунка 4.15 видно, что дегидратация сопровождается образованием трещин в образцах, что должно приводить к появлению зернограничной проводимости.

Также имеется ряд моментов, свидетельствующих о небрежности при подготовке диссертации:

- Оглавление не содержит деления на параграфы в части литературного обзора и экспериментальной части;

- Таблица 1.1 строка 4: имелось ввиду $x = 5, y = 1$ – соединения, относящиеся к группе $M_7H_5(AO_4)_6 \cdot nH_2O$?

- Автореферат содержит два списка литературы;

- Часть рисунков и таблиц приведены на английском языке;

- Кристаллографические характеристики твёрдых растворов $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$, уточнённые по данным РФА, приведены в таблице А7 (приложение). Таблица А7 однако, содержит данные монокристалльного эксперимента, а таблица с данными РФА не имеет номера.

- Данные по исследованию тепловых свойств находятся в разделе 4.1.1., тогда как таблица с рассчитанными теплотами эффектов в разделе 4.1.4 - исследование кристаллической структуры.

Кроме того, в работе имеется и ряд других опечаток.

Указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня и ценности работы диссертанта. Работа является логически целостным и завершённым научным исследованием, в рамках которого получен ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес.

Диссертация Тимакова И.С. и отзыв заслушаны, обсуждены и утверждены на заседании лаборатории физики оксидных сегнетоэлектриков кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСИС» (протокол № 4-2023 от 02 ноября 2023 г.). Отзыв одобрен единогласно участвовавшими в заседании специалистами путем открытого голосования: «за» - 10 человек, «против» - 0 человек (нет), «воздержались» - 0 человек (нет).

Таким образом, диссертация Тимакова И. С. «Исследование фазовых равновесий в водно-солевых системах кислых сульфатов калия, рубидия и аммония и влияние катионного замещения на их свойства», является самостоятельным завершённым научным исследованием, имеет практическую

и теоретическую значимость и полностью отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением РФ от 24 сентября 2013 года № 842), а ее автор Тимаков Иван Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20 – «Кристаллография, физика кристаллов».

Отзыв составили и подписали:

Научный руководитель кафедры
Материаловедения
полупроводников и диэлектриков
НИТУ «МИСИС», доктор физико-
математических наук, профессор
e-mail: parkh@rambler.ru,
тел.: +7(495)236-05-12



Пархоменко Юрий Николаевич

Заведующий лабораторией физики
оксидных сегнетоэлектриков
кафедры Материаловедения
полупроводников и диэлектриков
НИТУ «МИСИС», PhD, кандидат
физико-математических наук
e-mail: dm.kiselev@misis.ru
тел.: +7(495)955-00-35



Киселев Дмитрий Александрович

Дата подписания отзыва: 10 ноября 2023 года

Даю свое согласие на обработку персональных данных.

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1

Тел.: +7(495)955-00-32

e-mail: kancela@misis.ru

Адрес в сети Интернет: <https://misis.ru/>

Подписи сотрудников НИТУ «МИСИС» Пархоменко Ю.Н. и Киселева Д.А.
удостоверяю.



Подпись Пархоменко Ю.Н.; Киселева Д.А.

Заверяю

Зам. Начальника
отдела кадров

 Кузнецова А.Е.

10.11.2023 г.