

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.245.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ПО ДИССЕРТАЦИИ
ТИМАКОВА ИВАНА СЕРГЕЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 30 ноября 2023 г., протокол № 15.

О присуждении **Тимакову Ивану Сергеевичу**, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Исследование фазовых равновесий в водно-солевых системах кислых сульфатов калия, рубидия и аммония и влияние катионного замещения на их свойства» по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов» принята к защите 28.09.2023 г., протокол № 10, диссертационным советом 24.1.245.01, созданным на базе Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»), 119333, г. Москва, Ленинский проспект, дом 59. Диссертационный совет 24.1.245.01 создан приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Тимаков Иван Сергеевич, 21.05.1993 года рождения, в 2016 г. окончил кафедру редких и рассеянных элементов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский технологический университет» (сейчас – Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет») с присвоением квалификации «магистр». В 2020 г. Тимаков И.С. окончил аспирантуру ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

В настоящее время Тимаков И.С. работает в лаборатории процессов кристаллизации Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Федерального государственного бюджетного учреждения «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт») в должности младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории процессов кристаллизации Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Федерального государственного бюджетного учреждения «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»).

Научный руководитель – **Гребенев Вадим Вячеславович**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Официальные оппоненты:

Багрянцева Ирина Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионики твёрдого тела Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук»;

Петрова Ольга Борисовна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии кристаллов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»;

— дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (г. Москва)** в своём **положительном отзыве**, подписанном доктором физико-математических наук, профессором, научным руководителем кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСИС» Пархоменко Юрием Николаевичем, кандидатом физико-математических наук, PhD, заведующим лабораторией физики оксидных сегнетоэлектриков кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСИС» Киселевым Дмитрием Александровичем и утвержденном доктором технических наук, профессором, проректором по науке и инновациям НИТУ «МИСИС» Филоновым Михаилом Рудольфовичем, указала, что 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.

Актуальность темы диссертационной работы определяется тем, что в настоящее время большие требования предъявляются к источникам электрического тока, необходимых для устройств с автономным питанием. 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 энергоёмкость, удельную максимальную мощность, долговечность. Суперпротонные проводники представляются в качестве одних из перспективных материалов для использования в качестве компонентов источников тока. 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 научную новизну и практическую значимость диссертационной работы.

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».

По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах. Результаты представлены в 27 докладах национальных и международных научных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. В.А. Коморников, В.В. Гребенев, И.С. Тимаков, Д.А. Ксенофонтов, П.В. Андреев, И.П. Макарова, Е.В. Селезнева. Получение сложных гидросульфатов ряда $K_3H(SO_4)_2 - Rb_3H(SO_4)_2$ (Часть I) // Кристаллография. – 2019. – Т. 64(3). – С. 447-452.
2. И.С. Тимаков, В.В. Гребенев, В.А. Коморников, О.Б. Зайнуллин, И.П. Макарова, Е.В. Селезнёва, И.И. Кузьмин. Получение сложных гидросульфатов ряда $K_3H(SO_4)_2 - Rb_3H(SO_4)_2$. Часть II. Фазовые равновесия в системе $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ // Кристаллография – 2022. – Т. 67(3) – С. 488-496.
3. I.S. Timakov, V.A. Komornikov, V.V. Grebenev. Phase equilibria in the $(NH_4)_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ system // Chemical Physics – 2022. – V. – 563. – P. 111680.
4. I.S. Timakov, V.A. Komornikov, E.V. Selezneva, V.V. Grebenev. Implementation of Phase Transitions in $Rb_3H(SO_4)_2$ under K Substitution // Crystals – 2023. – V. – 13 (9). – P. 1401.

На диссертацию и автореферат поступило **4 положительных отзыва**.

1. Борисенко Елена Борисовна – д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических основ кристаллизации Института физики твердого тела РАН, – без замечаний.

2. Фомичев Валерий Вячеславович – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, отметил следующее замечание:

Анализ образования твердых растворов на основе соотношения размеров катионов в многокомпонентных системах кислых сульфатов позволил автору сформулировать критерий реализации твердых растворов с сохранением структурного типа. Необходимо отметить, что построение диаграмм фазовых равновесий в четырёхкомпонентных водносолевых системах, выполненных известным методом, но при температуре, существенно отличающейся от комнатной, является неординарной, трудоемкой задачей. А построенные диаграммы систем имеют непреходящее значение. Для твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ показана реализация фазового перехода, за исключением составов $x = 0$ и 0.11 , однако, постулируется, что температурный интервал существования высокотемпературной тригональной фазы составляет всего $1^\circ C$. К сожалению, существование этой фазы не подтверждено экспериментально.

3. Манин Алексей Николаевич – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории дизайна многокомпонентных кристаллических форм фармацевтического назначения Института химии растворов РАН, отметил следующее замечание:

Незначительные шероховатости в оформлении автореферата (например, в таблице 1 (с.13) и рисунке 7 (с.16) волнообразное подчеркивание 'Rb' следовало убрать).

4. Лазоряк Богдан Иосипович – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией технологий функциональных материалов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова; **Морозов Владимир Анатольевич** – д.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лабораторией технологий функциональных материалов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, отметили следующие замечания:

1) Элементный состав твердых растворов определялся по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS). Метод EDXS является полуколичественным и его данные следовало бы подтвердить другими методами анализа элементного состава, такими как ICP-MS/AAS/OES. Насколько равномерно элементы распределены в монокристаллах твердых растворах?

2) Данные по определению положения водорода и длин водородных связей следовало подтвердить исследованиями методом нейтронной дифракции.

3) Термин «микрофотография» является атавизмом прошлого, следует использовать понятие изображение (анг. image), так как представляет собой полученное цифровое изображение, а фотографии, полученные в процессах проявления фиксации-промывки и т.д.

4) Стр. 6. «Рентгеноструктурные исследования и обработка данных проведены в Институте Екатериной». Хотелось бы знать фамилию Екатерины и о каком институте идет речь?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты являются ведущими специалистами в области кристаллографии, физики кристаллов, кристаллохимии и технологий роста кристаллов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований, впервые методом параллельных кристаллизаций при 40°C изучены фазовые равновесия в четырёхкомпонентных водно-солевых системах: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Для указанных систем определены условия воспроизводимого синтеза, характер и значения растворимости всех идентифицированных соединений и твёрдых растворов на их основе. Также впервые для кислых солей сформулирован критерий существования твёрдых растворов с сохранением структурного типа, основанный на соотношении размеров катионов. Показано существование непрерывного ряда твёрдых растворов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Предсказаны и экспериментально обнаружены фазовые переходы при катионном замещении $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$, определен температурный диапазон существования высокотемпературной фазы. Показано существование ограниченного ряда твёрдых растворов $(\text{K}, \text{Rb})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и исследованы свойства кристалла $(\text{K}_{0.3}\text{Rb}_{0.7})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по составу близкого к чистому соединению $\text{Rb}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что применительно к проблематике диссертации, предложена модель реализации фазовых переходов при катионном замещении в подгруппе кристаллов $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($M = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$). Показано, что фазовый переход в кристаллах данной подгруппы происходит при достижении порогового значения энергии водородных связей, превышение которого приводит к разупорядочению этих связей, а катионное замещение, в свою очередь, приводит к изменению длины водородной связи. Предсказанный в данной работе фазовый переход в результате замещения $\text{Rb} \rightarrow \text{K}$, был экспериментально обнаружен. Сформирован подход получения серий монокристаллов с контролируемым составом и диаграмм фазовых равновесий в четырёхкомпонентных водно-солевых системах при заданной температуре.

Значение полученных соискателем результатов исследований для практики подтверждается тем, что данные по фазовым полям и растворимостям кислых сульфатов могут использоваться для применений на химических производствах. Полученные соединения твёрдых растворов характеризуются высокими значениями протонной проводимости и могут быть применены в качестве активного элемента водородного сенсора. Выявленный критерий реализации твёрдых растворов и метод катионного замещения позволяют как оптимизировать поиск новых фаз суперпротоников в других многокомпонентных солевых системах, так и целенаправленно реализовывать суперпротонные фазовые переходы в кислых солях. Таким образом, актуальность и практическая значимость работы не вызывает сомнений.

Оценка достоверности результатов диссертационной работы выявила, что в работе было использовано современное измерительное и аналитическое оборудование, а

также специализированное программное обеспечение для обработки и анализа экспериментальных данных. Полученные в диссертационной работе результаты рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются между собой, а также с известными литературными экспериментальными данными по теме диссертации. Результаты исследований основаны на воспроизводимых экспериментальных данных, полученных путем применения общепринятых методик, а также методик, доработанных для исследования водно-солевых систем.

Личный вклад соискателя состоит в проведении экспериментов и теоретических расчётов по исследованию фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах, определении условий воспроизводимого синтеза двойных сульфатов щелочных металлов, анализе и обработке полученных экспериментальных данных. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке целей и задач исследования, обсуждении полученных результатов, подготовке материалов публикаций, подготовке и представлении докладов на национальных и международных научных конференциях.

В ходе защиты диссертации не было высказано **критических замечаний** по содержанию работы. Соискатель Тимаков И.С. ответил на все заданные ему в ходе заседания уточняющие вопросы.

Диссертация отвечает на ключевые вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства. Объединяющим фактором и основной идейной линией является установление критерия формирования кислых солей щелочных металлов и условий реализации суперпротонного фазового перехода. Все полученные результаты имеют большое значение для способов контролируемого воспроизводимого получения кристаллов суперпротонников и способов влияния на сетку водородных связей и фазовые переходы.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 30 ноября 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Тимакову Ивану Сергеевичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов», участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

И.С. Любутин

И.о. учёного секретаря диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

В.Е. Асадчиков

«30» ноября 2023 г.

Учёный секретарь
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
кандидат физико-математических наук



А.Е. Крюкова