ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.340.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО», ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18.05.2023, протокол заседания № 9

О присуждении Шишулину Александру Владимировичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термодинамические закономерности влияния на фазовые равновесия состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных органических расслаивающихся систем», **в виде рукописи**, по специальности 1.4.4 – физическая химия принята к защите 17.03.2023 (протокол заседания № 4) диссертационным советом 24.2.340.04, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Российская Федерация, 603022, Нижегородская область, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23 (приказ Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №561/нк от 03.06.2021).

Соискатель – Шишулин Александр Владимирович, 20 апреля 1993 года рождения. В 2017 году соискатель окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по направлению подготовки 03.04.02 «Физика», диплом о высшем образовании 105204 0019906. В 2021 году соискатель окончил очную аспирантуру федерального государственного

бюджетного учреждения науки «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки», диплом об окончании аспирантуры 105204 0038781. В период подготовки диссертации работал в государственном бюджетном учреждении науки «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук» в должности младшего научного сотрудника лаборатории поисково-прикладных исследований.

Диссертация выполнена на базе лаборатории поисково-прикладных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук».

Научный руководитель – доктор химических наук, **Федосеев Виктор Борисович**, ведущий научный сотрудник лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук».

Официальные оппоненты:

1. **Голованова Ольга Александровна**, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского».

2. **Магомедов Махач Насрутдинович,** доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института проблем геотермии – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Объединенный институт высоких температур Российской Академии наук».

дали **положительные отзывы на диссертацию**.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский

государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» **в своем положительном отзыве**, подписанном Соколовой Татьяной Николаевной, доктором химических наук, профессором, профессором кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» указала, что диссертация Шишулина Александра Владимировича на тему «Термодинамические закономерности влияния на фазовые равновесия состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных органических расслаивающихся систем» по поставленным целям, решенным задачам и полученным результатам соответствует п. 2 паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов».

Диссертационная работа Шишулина Александра Владимировича «Термодинамические закономерности влияния на фазовые равновесия состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных органических расслаивающихся систем» по своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной новизне и теоретической значимости, достоверности полученных результатов, степени обоснованности научных положений и выводов соответствует требованиям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия (химические науки).

Соискатель имеет 45 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 20 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 12 работ. **Недостоверные сведения о списке трудов, об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в**

диссертации Шишулина А.В. отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. **Shishulin, A.V.** On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of molecular liquids. – 2019. – V. 278. – P. 363-367.

2. **Шишулин, А.В.** О взаимной растворимости компонентов каталитической системы Pt-Au в частицах субмикронного размера / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – Вып. 3. – С. 334-338.

3. **Шишулин, А.В.** Особенности фазовых превращений растворов полимеров в деформируемых пористых матрицах / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Письма в Журнал технической физики. – 2019. – Т. 45. – Вып. 14. – С. 10-12.

4. **Шишулин, А.В.** Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы Si_x-Ge_{1-x} / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 268-276.

5. **Шишулин, А.В.** Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 380-388.

6. **Шишулин, А.В.** Полимерные растворы в порах деформируемых матриц: фазовые переходы, индуцированные деформацией пористого материала / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. – Вып. 3. – С. 358-364.

7. **Shishulin, A.V.** Thermal stability and phase composition of stratifying polymer solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // J. eng. phys. thermophys. – 2020. – V. 93. – I. 4. – P.802-809.

8. **Шишулин, А.В.** Особенности влияния исходного состава органических расслаивающихся смесей в микроразмерных порах на взаимную растворимость компонентов / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Письма в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46. – Вып. 18. – С. 52-54.

9. **Shishulin, A.V.** The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on Si_x-Ge_{1-x} alloys) / A.V. Shishulin, A.A. Potapov,A.V. Shishulina // Eur. phys. tech. j. – 2021. – V. 18. – I. 4(38). – P. 5-13.

10. **Shishulin, A.V.** One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, A.B. Shishulina // J. eng. phys. thermophys. – 2022. – V. 95. – I. 6. – P. 1374-1382.

11. **Shishulin, A.V.** Phase equilibria in fractal *core-shell* nanoparticles of $Pb_5(VO_4)_3Cl$ – $Pb_5(PO_4)_3Cl$ system: the influence of size and shape / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, V.B. Fedoseev // Advances in artificial systems for medicine and education II. Ed. by Z. Hu, S. Petoukhov, M. He. – Springer, Cham, 2020. – P. 403-413.

12. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Springer proceedings in complexity. Ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. – Springer, Cham 2022. – P. 421-432.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», ведущей организации. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. В уравнении (34), представленном на стр. 63, имеется ряд неточностей, в том числе, с точки зрения понятий физической химии:

- пропущен знак ln (слагаемое должно быть $RT\ln\gamma$);

- рассматриваемая система достаточно сложная, поэтому стандартное состояние должно быть μ_i^{θ} (т.е. состояние чистого гипотетического вещества).

2. Автор использует термин поверхностное натяжение и для границы жидкость-воздух, и для границы c-s. Более корректно в последнем случае применять термин межфазное натяжение. Это бы облегчило восприятие материала диссертации и не вызвало бы необходимости вводить понятие «внешней границы».

3. Некорректно использован термин «механизм» для объяснения факторов, приводящих к снижению функции Гиббса. Например, «перенос вещества во «внешнюю» фазу…….», никак нельзя назвать механизмом чего-либо. Более того, совершенно необоснованно дублирование так называемых «механизмов» на стр. 84, 89-90, 100.

4. Почему в зоне выше зоны III (рис. 32, 34), единственным равновесным состоянием является однофазное состояние **эквимолярного** состава?

5. Стр. 80, п.2 стр. 82 ссылка на сравнение с рис. 1 и 2?

6. Опечатка в подписи к рис. 33 – θ_1 вместо θ_2 по вертикали.

7. Выражения «удобная» визуализация (стр. 67), «удобно» использовать (стр. 76), «удобно» изображать (стр. 79) и др. слишком часто встречаются в научном тексте.

8. В работе уровня кандидатской диссертации ссылки на материалы тезисов докладов нежелательны (более 10 ссылок).

Головановой Ольги Александровны, доктора геолого-минералогических наук, профессора, заведующей кафедрой неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», официального оппонента. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. В диссертации и автореферате «*продемонстрирована возможность образования в подобных системах* ***нескольких вариантов метастабильных фаз****, а также выявлены характерные температурные области их существования»* уточните, какие определены варианты метастабильных фаз?

2. В диссертации и автореферате «*установление области* ***характерных размеров капель****, в которой реализуются зависимости фазовых равновесий от объема*, ……..» объясните, что означает понятие **характерный размер капель?**

3. В диссертации и автореферате «*для капель малого объема расслаивающихся полимерсодержащих систем получены* ***качественные*** *зависимости взаимных растворимостей компонентов»* - уточните, что означает **качественные** зависимости, не количественные или понятие несет другой смысл?

4. В диссертации и автореферате (научная новизна) «*выявлен и проанализирован эффект, заключающийся в том, что при расслаивании смесей различного исходного состава в каплях малого объема состав образующихся фаз зависит от исходного состава смеси*. До вашей работы это не было известно?

5. В диссертации (стр. 74) и автореферате «*для характеристики сложной и нерегулярной, способной к непрерывным изменениям формы капель удобно использовать параметр, названный* ***«коэффициентом формы»*** уточните, это общепринятый термин?

6. В диссертации и автореферате «*для полимерсодержащих систем установлены области размеров капель, при которых фазовые равновесия зависят от объема и морфологии*» До вашей работы это не было известно?

7. Замечания технического характера – ряд рисунков в диссертации (36,37 и др.) и автореферате (4-6) плохого качества.

Магомедова Махача Насрутдиновича, доктора физико-математических наук, главного научного сотрудника Института проблем

геотермии – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Объединенный институт высоких температур Российской Академии наук», официального оппонента. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. На стр. 64 при упрощении уравнения Шишковского сказано, что при «больших» концентраций) оно аппроксимируется линейной функцией: $\sigma_s(x_{1s}) = x_{1s}\sigma_1 + (1 - x_{1s})\sigma_2$. Причем эта линейная зависимость используется Здесь не вполне ясен переход от уравнения Шишковского к данной формуле, и не объяснено значение «больших» концентраций, при которых этот переход правомерен. Почему же тогда на Рис. 24-27 изучается весь диапазон концентраций от 0 до 1.

2. На стр. 65 при расчете поверхностного натяжения внутренней (*core-shell*) границы используется формула среднего арифметического между поверхностными натяжениями внешней границы и вещества в *core*. Почему использована такая формула, а не другая, например, разность между поверхностными натяжениями этих двух веществ?

3. На стр. 76 для описания формы наночастиц предложено использование методов фрактальной геометрии. При этом связь поверхности с объемом осуществляется через фрактальную размерность D. Однако в этом случае коэффициент формы оказывается зависимым от объема наносистемы через формулу (41). Такое определение коэффициента формы приведет в дальнейшем к большим трудностям. Мы не сможем сохранять форму при изотермическом всестороннем сжатии системы, либо при ее изобарическом нагреве. Это ясно видно из Рис. 30. Поэтому считаю, что объем системы (в отличие от площади поверхности) не должен зависеть от коэффициента формы. Поэтому считаю первый вариант определение коэффициента формы (на стр. 74) менее перспективным, чем второй со стр. 76.

4. Не ясно – о каких рис. 1-2 идет речь в начале стр. 78?

5. На стр. 79 и далее речь идет о термодинамической устойчивости *core-shell* наноструктуры. Однако неясно – каким образом описывалась

зависимость поверхностной энергии системы PBD–PS различного диаметра от температуры? И также неясно – каким образом описывалась зависимость их поверхностной энергии диаметра наносистемы?

6. Каким критерием на стр. 81 определяется «низкая температура»?

7. Не ясно – какие параметры были неизменными при получении графиков Рис. 37, т.е. зависимости растворимости от эффективного радиуса и фрактальной размерности капли? Температура, давление, объем, форма (коэффициент формы) капли?

8. Неясно – каким путем определялся эффективный радиус капли с разной фрактальной размерностью?

9. Не ясно – какие параметры были неизменными при получении графиков Рис. 40, т.е. зависимости растворимости и объемной доли *core*-фазы от эффективного диаметра и коэффициента формы капли? Температура, давление, объем, фрактальная размерность?

10. На стр. 103 в п.5 сказано: «В каплях малого объема равновесный состав и объем сосуществующих в гетерогенном состоянии фаз являются функцией геометрических характеристик капли». Неясно – что такое «малый объем капли»? При каких температурах или давлениях это может нарушаться? Является ли этот вывод всеобщим или он касается только изученных веществ?

Богдановой Юлии Геннадиевны, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника, доцента, заместителя заведующего кафедрой коллоидной химии по научно-исследовательской работе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. В автореферате следовало бы четче обозначить объекты исследования данной работы – осталось не ясным, полистирол и полибутадиен были высокомолекулярными соединениями или все же олигомерами.

2. Читателю, далекому от аспектов моделирования, все же полезно было бы из автореферата узнать, какие «ключевые слова» характеризуют используемые в работе модели, если это, конечно, возможно.

3. Из автореферата осталось не ясным, являются ли три механизма понижения термодинамической функции Гиббса рассмотренных систем предположением автора или они описаны в каких-либо других работах. Полагаю, этот аспект следовало бы отразить в автореферате более четко.

4. Вывод 1 сформулирован неудачно и несколько нивелирует достижения диссертанта. Известно, что, в отличие от систем, содержащих низкомолекулярные компоненты с максимальной эффективной толщиной поверхностного слоя порядка сотен нанометров, в системах полимер-полимер ширина переходных зон (например, при взаимодиффузии компонентов адгезионных соединений) может составлять сотни микрон. В этом аспекте вывод 1 выглядит достаточно ожидаемым и, прямо сказать, лишним. В работе получено достаточно много новых интересных результатов.

Липина Вадима Аполлоновича, доктора технических наук, доцента, заведующего кафедрой физической и коллоидной химии Высшей школы технологии и энергетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна». В качестве замечаний отмечено следующее:

1. Не совсем понятно, каким образом доказывается факт метастабильности фаз изученных систем.

2. Отсутствуют надежные экспериментальные подтверждения предложенных моделей.

Михайлова Алексея Николаевича, кандидата физико-математических наук, заведующего лабораторией мемристорной наноэлектроники Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур» федерального государственного автономного

образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». Отзыв замечаний и вопросов не содержит.

Хомицкого Дениса Владимировича, кандидата физико-математических наук, доцента кафедры теоретической физики физического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». Отзыв замечаний и вопросов не содержит.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработана** термодинамическая модель, описывающая влияние состава и морфологии границ раздела расслаивающихся систем малого объема на фазовые равновесия;

- **предложены** подходы к изучению физико-химических закономерностей влияния различных факторов на равновесный фазовый состав расслаивающихся систем малого объема, возможность образования и термическую устойчивость метастабильных фаз и температуры фазовых переходов;

- термодинамически **доказана** возможность образования в системах малого объема фаз, чей состав существенно отличается от состава соответствующих макроразмерных фаз и зависит от геометрических характеристик межфазных границ;

- новых понятий и терминов **введено не было**.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказана** зависимость состава расслаивающихся равновесных фаз в каплях малого объема от морфологии межфазных границ, исходного состава смеси, а также возможность реализации нелинейных и немонотонных зависимостей взаимных растворимостей компонентов от геометрических характеристик границ раздела;

- **применительно к проблематике диссертации результативно использованы** методы термодинамического моделирования на основе минимизации функции Гиббса с учетом энергетического вклада границ раздела;

- на примере трех жидких расслаивающихся систем органического происхождений **изложено** влияние объема капель, морфологии межфазных границ, исходного химического состава на равновесный фазовый состав системы, возможность образования метастабильных фаз и области их термической устойчивости, верхнюю критическую температуру растворения, взаимные растворимости компонентов и их зависимости от температуры;

- **раскрыты** возможные механизмы, приводящие к существенных изменениям взаимных растворимостей компонентов в микро- и наноразмерых фазах, а также температур фазовых переходов;

- **изучены** качественные зависимости взаимных растворимостей компонентов от объема капли, морфологии границ раздела и температуры;

- **проведена модернизация** существующих представлений о влиянии различных параметров на равновесный фазовый состав микро- и наноструктурированных систем.

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

- **разработаны** методы оценки влияния геометрических характеристик межфазных границ микро- и наноструктурированных расслаивающихся систем, а также их исходного химического состава на количество и состав возможных устойчивых фаз (включая метастабильные), а также температурные области их существования, определяющие в значительной

мере комплекс свойств функциональных материалов на основе таких систем;

- **определены** области размеров структур, при которых фазовые равновесия зависят от объема и морфологии;

- **создана** методика математического моделирования влияния геометрических характеристик границ раздела на особенности состава сосуществующих в системе фаз, а также методы описания морфологии на основе безразмерных параметров;

- **представлены** сведения об особенностях фазовых равновесий в микро- и наноструктурированных расслаивающихся системах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- **теория** согласуется с общими принципами физической химии, химической термодинамики и теории фазовых превращений;

- **идея базируется** на анализе существующих проблем, а также обобщении литературных данных в области фазовых превращений в системах малого объема;

- **использованы** современные источники информации по теме исследования, общепринятые способы расчета характеристик фазового состава системы на основе минимизации функции Гиббса;

- **установлено** соответствие предложенных автором качественных закономерностей и обусловливающих их механизмов общим принципам физической химии и химической термодинамики;

- **использованы** расчетные методы равновесной химической термодинамики, а также геометрические методы параметрического задания морфологии, реализованные на базе современных программных продуктов (MathCad, Wolfram Mathematica).

Личный вклад соискателя в получение основных результатов диссертационной работы **является определяющим на всех ее этапах**: соискатель участвовал в постановке и решении теоретических задач, обосновании применяемых моделей, обсуждении и интерпретации результатов расчетов, а также подготовке работ к печати.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием обоснованного и целенаправленного плана исследований, формулировки цели работы и выводов на основании полученных результатов. Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует 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» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия.

В ходе защиты диссертации членами диссертационного совета были заданы вопросы о возможности экспериментальной верификации разработанной термодинамической модели, учете влияния водородной связи, возможности образования капель несферической формы, сути термодинамической модели, о точности установления агрегатного состояния компонентов рассматриваемых систем в моделируемых условиях, применяемых при моделировании допущениях, особенности использования терминологии коллоидной химии при описании моделируемых систем, используемых критериях для определения микро- и наносистем, практической и теоретической применимости полученных результатов и другие

Соискатель Шишулин А.В. ответил на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию, основанную на лично проведенном анализе периодической литературы по исследуемой тематике, современных методах физико-химического исследования и фундаментальных основах химической науки.

На заседании 18 мая 2023 г. диссертационный совет принял решение: за разработку термодинамической модели для описания влияния состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных органических расслаивающихся систем на фазовые равновесия Шишулину А.В. ученую

степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук (по специальности 1.4.4. – физическая химия), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 15, против 2, недействительных бюллетеней 0.

Председатель
диссертационного совета 24.2.340.04
д.х.н., проф. — Князев Александр Владимирович

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.340.04
к.х.н. — Буланов Евгений Николаевич

18 мая 2023 г.

М.П.