

**Заключение совета диссертационного совета МГУ.016.5
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета от «12» декабря 2025 г. № 82

О присуждении Желуницаину Ивану Александровичу ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электрофизические свойства синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита при высоких температурах» по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых принята к защите диссертационным советом 30 октября 2025 г., протокол № 80.

Соискатель Желуницаин Иван Александрович, 1999 года рождения, в 2025 году окончил аспирантуру ФГБУН «Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого» Уральского отделения РАН по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Соискатель работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории физических и химических методов исследования ФГБУН Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН (ИГГ УрО РАН) с 2021 года.

Диссертация выполнена в лаборатории физических и химических методов исследования ФГБУН Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН (ИГГ УрО РАН).

Научные руководители:

доктор геолого-минералогических наук, академик РАН **Вотяков Сергей Леонидович**, главный научный сотрудник лаборатории физических и химических методов исследования ФГБУН Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН (ИГГ УрО РАН);

кандидат химических наук **Михайлowsкая Зоя Алексеевна**, старший научный сотрудник лаборатория физики минералов и функциональных материалов ФГБУН Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН (ИГГ УрО РАН).

Официальные оппоненты:

Шванская Лариса Викторовна – доктор химических наук, ФГБОУ ВО МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии, ведущий научный сотрудник;

Аксенов Сергей Михайлович – доктор химических наук, ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», Центр наноматериаловедения, лаборатория арктической минералогии и материаловедения, главный научный сотрудник;

Канева Екатерина Владимировна – доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, лаборатория рентгеновских методов анализа, старший научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой компетентностью и авторитетом в области неорганической химии, минералогии и кристаллографии, а также наличием публикаций в высокорейтинговых научных журналах в соответствующей сфере исследования за последние 5 лет.

Соискатель имеет 7 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 5 статей, из которых все 5 опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, а также 2 патента:

1. **Zhelunitsyn I.A.**, Votyakov, S.L., Mikhaylovskaya Z.A., Pankrushina E.A. Synthesis, properties, and ionic conductivity of ceramic solid electrolyte-multicomponent garnet $(Y, Ln)_3Fe_5O_{12}$ ($Ln = Gd, Er, Eu, Dy$) // Ionics. – 2024. – V. 30. – pp. 3895–3913. DOI 10.1007/s11581-024-05534-0 [Импакт-фактор 0,532 (SJR)]. Печатных листов 2.38. Доля участия – 0.4.

2. **Zhelunitsyn I.A.**, Mikhaylovskaya Z.A., Votyakov S.L. Synthesis, crystal structure and physicochemical properties of novel calcium doped rare-earth titanium-niobates $Nd_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ // Ceramics International. – 2025. – V. 51, № 22B. – pp. 37096–37109. DOI 10.1016/j.ceramint.2025.05.419 [Импакт-фактор 1,034 (SJR)]. Печатных листов 2.25. Доля участия – 0.5.

3. Pankrushina E.A., Roginskii E.M., **Zhelunitsyn I.A.**, Votyakov S.L.

Raman spectroscopy, dynamical and nonlinear optical properties of multicomponent garnet (Eu, Gd, Dy, Er, Y)₃Fe₅O₁₂: a combined experimental and computational study // Journal of Raman Spectroscopy. – 2025. – V. 56, № 10. – pp. 1031–1048. DOI 10.1002/jrs.6837 [Импакт-фактор 0,511 (SJR)]. Печатных листов 2.63. Доля участия – 0.25.

4. **Желуницын И.А.**, Михайловская З.А., Вотяков С.Л. Импедансная высокотемпературная спектроскопия как метод фиксации начальных стадий фазовых превращений минералов (на примере альмандина из Верхоловской гранатовой копи, Средний Урал) // Литосфера. – 2025. – Т. 25, № 2. – С. 295–308. EDN: YWMLUH [Импакт-фактор 0,231 (SJR)]. Печатных листов 1.88. Доля участия – 0.5.

5. **Желуницын И.А.**, Михайловская З.А., Вотяков С.Л. Особенности электрофизических свойств гранатов демантоида и андрадита по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей (методические аспекты) // Литосфера. – 2025 – Т. 25, № 2. – С. 281–294. EDN: WFNGVY [Импакт-фактор 0,231 (SJR)]. Печатных листов 1.88. Доля участия – 0.5.

Патенты

6. Патент № 2819764 «Способ получения однофазного иттрий-железного граната». Авторы **Желуницын И.А.**, Михайловская З.А., Вотяков С.Л. 2024 г. Печатных листов 1.00. Доля участия – 0.5.

7. Патент № 2822522 «Способ получения высокоэнтропийного железоредкоземельного граната состава (Ln_{1,2}Ln_{2,0,2}Ln_{3,0,2}Ln_{4,0,2}Ln_{5,0,2})₃Fe₅O₁₂ с эквимолярным соотношением редкоземельных компонентов». Авторы **Желуницын И.А.**, Михайловская З.А., Вотяков С.Л. 2024 г. Печатных листов 1.13. Доля участия – 0.5.

На диссертацию и автореферат поступило 9 дополнительных отзывов, все положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований получен ряд научно значимых результатов, из которых можно выделить следующие:

(1) Работа содержит значительный объём новых данных по физике, кристаллохимии и электрофизическим характеристикам (типу и энергии активации проводимости E_a , значениям диэлектрических констант и диэлектрических потерь) ряда синтетических соединений со структурой граната и эшинита, которые могут быть востребованы в качестве справочного материала в материаловедении при поиске новых решений в сфере электротехники.

(2) Рассмотрены вопросы влияния замещений РЗЭ, Ti, Nb на структуру и свойства двойных твердых растворов со структурой эшинита $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$, а также модификации физико-химических свойств и функциональных характеристик с помощью мультиэлементного замещения в подрешетке РЗЭ гранатов и в семействе $RETiNbO_6$ со структурой эшинита. Мультиредкоземельные гранаты и эшиниты устойчивы при T до 1300 $^{\circ}C$, гранаты устойчивы при p до 13 ГПа, что перспективно с точки зрения их эксплуатационных характеристик; предложены образцы $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$ для СВЧ-устройств с достаточно высокими диэлектрическими показателями.

(3) Работа содержит новые данные по электрофизическим характеристикам (температурному коэффициенту проводимости E) ряда природных гранатов, которые могут быть востребованы при геофизических работах в качестве справочного материала при построении геоэлектрических моделей.

(4) На примере гранатов показано, что метод импедансной высокотемпературной спектроскопии может быть использован для фиксации и изучения начальных стадий температурного разложения минералов и их синтетических аналогов.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Метод пиролиза - оптимальный способ синтезаmono- и мультиредкоземельных гранатов; полученные соединения устойчивы до 1300 $^{\circ}C$ и 13 ГПа; их электропроводность имеет активационный характер; в области

температур 600– 900 °С наблюдается смешанная (электронная и кислородно-ионная) проводимость; в области 200–550 °С – малополярная. Проводимость мультиредкоземельных гранатов близка или выше проводимости, аддитивно вычисленной по значениям для моноредкоземельных образцов; ее повышенное значение в области температур 600–900 °С обусловлено структурнымиискажениями железо-кислородных полизидров в мультиредкоземельных гранатах; введение Er, Yb, Nd повышает их проводимость, а Sm и Pr снижает. Мультиредкоземельное замещение позволяет варьировать диэлектрические константы гранатов при относительно низких диэлектрических потерях.

2. Метод пиролиза - оптимальный способ синтеза моно-, мультиредкоземельных титано-ниобатов и бинарных твердых растворов $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ со структурой эшинита; соединения устойчивы до 1300 °С; мультиредкоземельные эшиниты с меньшим средним ионным радиусом РЗЭ характеризуются меньшими искажениями структуры; электропроводимость эшинитов имеет активационный характер; механизм переноса заряда - кислородно-ионный; для Се-содержащих составов – электронный. Электрофизические характеристики твердых растворов определяются концентрацией диканта $M=Ca, Sr$; для La, Nd-составов повышение электропроводности обусловлено структурными искажениями; ее снижение для Се-составов - уменьшением электронной компоненты; для бинарных твердых растворов с менее искаженной кристаллической структурой наблюдается снижение диэлектрической константы. Электрофизические характеристики мультиредкоземельных образцов, не содержащие Се в составе, характеризуются пониженными значениями электропроводимости и оптимальными диэлектрическими характеристиками.

3. Электрофизические характеристики природных гранатов в высокотемпературной области определяются не только их химическим составом (в первую очередь содержанием Fe), наличием и типом фазовых примесей, но и термической историей проб – лабораторной термообработкой и режимом эксперимента - нагреванием или охлаждением при получении спектров импеданса. Температурные зависимости проводимости гранатов эффективны для

идентификации начальных стадий их фазового разложения, в частности, с выделением наноразмерных оксидов железа.

На заседании 12 декабря 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Желуницыну Ивану Александровичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых (по химическим наукам), участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета (дополнительно введены на разовую защиту 0 человек), проголосовали: за - 19, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председательствующий:

Председатель диссертационного совета МГУ.016.5

доктор геолого-минералогических наук, профессор, член-корр. РАН



/Пеков И.В./

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.016.5

доктор химических наук, профессор



/Белоконева Е.Л./

12.12.2025

