

### Отзыв официального оппонента

на диссертацию И.П. Макаровой «Структурные аспекты фазовых переходов в кристаллах-суперпротониках», представленную к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Диссертация И.П. Макаровой посвящена исследованию кристаллов, относящихся к семейству кислых солей щелочных металлов  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$ ) и обладающих при относительно невысоких температурах 150 - 400°C структурными фазовыми переходами, сопровождающимися появлением протонной проводимости около  $10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Высокая протонная проводимость при умеренных температурах делает этот класс соединений перспективными в качестве материалов для различных электрохимических устройств, включая водородные сенсоры, электролизеры для получения водорода, протонообменные мембраны для топливных элементов, обеспечивающих прямое преобразование химической энергии в электрическую, и т.п. И.П. Макарова поставила своей целью изучить в кристаллах-суперпротониках, представляющих семейство  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$ ), закономерные взаимосвязи между составом, структурой и физическими свойствами с целью оптимизации состава и свойств протоников в избранной группе соединений. Фундаментальной основой своих исследований соискательница сделала определение кристаллических структур. Актуальность диссертационной работы, по моему убеждению, совершенно очевидна.

Как показывает опыт исследования фазовых переходов в водородсодержащих материалах, к которым относятся и исследуемые кристаллы, водородные связи играют решающую роль в процессах протонной проводимости, поэтому надежная локализация атомов водорода явля-



лась одной из решаемых в работе задач. При этом важен анализ не только позиционных параметров, но и параметров тепловых колебаний атомов всех атомов кристалла. Особое внимание в работе обращено на корректный учет теплового движения атомов в кристалле, включая отклонения тепловых колебаний атомов от гармонического закона. Выбор объектов исследования и методов исследования определили новизну полученных в диссертации результатов.

Достоверность результатов, изложенных в диссертации не вызывает сомнения.

Необходимо подчеркнуть: соискательница выбрала очень интересные и информативные для решения поставленной ею задачи объекты исследования, но в то же время исследованные кристаллы были в ряде случаев очень трудны для изучения структур высокотемпературных модификаций. Например, фазовый переход кристаллов состава  $K_3H(SO_4)_2$  лежит при 458 К, а при 468 К происходит распад соединения  $K_3H(SO_4)_2$  и образование соединений  $K_2SO_4$  и  $K_2S_2O_7$ .



В результате при температурах 458 К (I), 458 К (II) составы препаратов были двухфазные с приблизительным соотношением фаз  $K_3H(SO_4)_2$  и  $K_2SO_4$  89 : 11, 87 : 13 соответственно, что не позволило исследовать обратимость фазового перехода. Подобная близость температур фазовых переходов и распадов соединений отмечена и в ряде других случаев.

Другой трудностью в работе соискательницы было двойникование кристаллов, с которой И.П. Макарова достойно справилась.

Очень интересные в методическом отношении результаты получились при уточнении двух моделей разупорядочения, двухпозиционной и однопозиционной, с учетом ангармонических параметров тепловых колебаний атомов. Для атома H1 на водородной  $\alpha$ -связи в параэлектриче-



ской фазе кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ . По результатам уточнения однопозиционной модели построено распределение одночастичного потенциала для атома Н1. Анализ геометрии тетраэдров  $\text{SeO}_4$  и связывающих их водородных связей, параметров тепловых колебаний атомов и их изменений с температурой позволил отдать предпочтение модели динамического разупорядочения атома Н1 на  $\alpha$ -связи, характеризуемой двухминимумным потенциалом. Преимуществом динамической модели разупорядочения является адекватное отражение происходящих процессов, выявление предпочтительных направлений тепловых колебаний атомов и возможность наблюдений за изменениями потенциальной кривой в зависимости от температуры, тогда как статическая модель изначально привязана к нескольким потенциальным минимумам.

Установлено изменение характера одночастичного потенциала атома Н1 при повышении температуры. Увеличение температуры в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  сопровождается тенденцией превращения  $\alpha$ -связи в центральную с одноминимумным потенциалом, что является предвестником перехода кристалла в суперионную фазу с высокой подвижностью протонов.

Чрезвычайно интересными получились результаты исследований структур кристаллов составов соединений  $M_9\text{H}_7(\text{AO}_4)_8 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $A = \text{S}, \text{Se}$ ). В кристаллах  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  было установлено наличие суперпротонного фазового перехода при  $T \approx 405 \text{ K}$ , сопровождающегося увеличением проводимости на несколько порядков, вызванной потерей кристаллизационной воды и образованием каналов, которые обуславливают высокую проводимость наряду с разупорядоченными протонами.

Как и предполагалось на основе структурных данных низкотемпературной фазы, при повышении температуры связывающие кристаллизационную воду слабые водородные связи разрываются, и вода диффундирует из кристалла. В результате освобождается позиция, которую за-



нимают атомы К – образуется ряд из позиций К5 и К6 с неполной заселенностью и сильной анизотропией тепловых колебаний атомов, преимущественно направленных вдоль оси *a*. В отсутствие кристаллизационной воды возникает частично динамически разупорядоченная система водородных связей между тетраэдрами  $\text{SO}_4$

Полученные структурные данные позволяют сделать вывод, что повышение температуры приводит к диффузии воды из кристалла, формированию новой разупорядоченной системы водородных связей и одновременно формированию каналов для возможного движения ионов  $\text{K}^+$  при наложении электрического поля, что и обуславливает появление высокой проводимости. Причем каналы возможного движения ионов калия ориентированы вдоль направления *a*, а в перпендикулярном направлении проводимость должна обеспечиваться только подвижными протонами динамически разупорядоченной сетки водородных связей. В этом заключается уникальность кристаллов - в проводимость наряду с протонами вносят вклад и ионы К, причем в проводимость только вдоль одного направления. Учитывая разное количество ионов калия и протонов на одну элементарную ячейку, проводимость должна быть анизотропной, что и наблюдается при измерениях.

Получение кристаллов  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  предоставило возможность сравнить их структуру и свойства с кристаллами  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Проводимость высокотемпературной фазы кристалла  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на несколько порядков ниже (рисунок 4.12), хотя при наличии дополнительных протонов групп  $\text{NH}_4$  можно было бы ожидать ее увеличение. Разница в величине проводимости близких по структуре кристаллов с одинаковой энергией активации проводимости свидетельствует о том, что подвижность носителей заряда в кристаллах  $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  значительно ниже, чем в кристаллах  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Заслуживают быть отмеченными результаты исследования кристаллических структур смешанных кислых сульфатов и ортофосфатов цезия. Для кристаллов  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  установлено, что их основное различие заключается в статистическом замещении в элементарной ячейке одного из тетраэдров  $PO_4$  на  $SO_4$  и соответствующем уменьшении числа атомов H на один, что приводит к изменению системы водородных связей. Различное поведение кристаллических образцов при повышении температуры, включая формирование мультифазного состояния, оптические свойства и повышение проводимости, коррелируют с полученными структурными данными.

Кристаллы  $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$  отличаются по структурному типу от соединений  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  и имеют кубическую симметрию уже при обычных условиях окружающей среды. Водородные связи в кристаллах  $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$  образуют трехмерную структуру, которая существенным образом отличается от систем связей ранее исследованных кристаллов-суперпротоников и по формированию и параметрам близка соединениям  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ , что обуславливает высокую проводимость этих кристаллов.

**Замечание.** Описание особенностей структуры высокотемпературной ромбоэдрической фазы  $Rb_3H(SeO_4)_2$  неудачно. Атомы селена расположены на оси 3, атомы кислорода образуют тетраэдрическое окружение: три атома кислорода O1 расположены в плоскости, перпендикулярной оси 3, а атом O2 находится не на оси третьего порядка, а разупорядочен по трем позициям, лежащим около оси 3. Такое искажение тетраэдра должно вести к ребрам тетраэдра O1-O2 разной длины, однако в диссертации написано (стр. 122): *при симметризации тетраэдра  $SeO_4$  его ребра существенно укорачиваются: три ребра O1-O2 2.609(6) Å (при 293 K - 2.643(5)÷2.679(6) Å), три ребра O1-O1' 2.676(5) Å (при*



$293 K - 2.688(6) \div 2.694(7) \text{ \AA}$ ), т.е. все ребра одинаковы. Слово «симметризация» скрывает усреднение длин ребер посредством расположения атома O2 в точке пересечения оси 3 с плоскостью, проходящей через три позиции, по которым разупорядочивается атом O2.

Такие мелкие недостатки не могут повлиять на общую положительную оценку диссертации И.П. Макаровой. Диссертация содержит исчерпывающий набор литературных ссылок на публикации, имеющие прямое отношение к теме исследования, написана внятным языком, хорошо оформлена. Диссертационная работа И.П. Макаровой представляет собой законченную научно-квалификационную работу, соответствующую всем критериям и требованиям раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Ирина Павловна Макарова, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Автореферат кратко и достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Официальный оппонент

Доктор химических наук

Асланов Леонид Александрович

Профессор кафедры общей химии

Федерального государственного учреждения высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет

Тел.: (495) 939 13 27, E-mail: aslanov@struct.chem.msu.ru

Согласен на обработку персональных данных.

*See*  
10.09.2018

Подпись проф. Л.А. Асланова заверяю  
И.о. декана химического факультета МГУ,  
чл.-корр. РАН, профессор С.Н. Калмыков

