

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Макаровой Ирины Павловны
«Структурные аспекты фазовых переходов в кристаллах-суперпротониках»,
представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по
специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

Одной из фундаментальных и вместе с тем чрезвычайно значимых прикладных проблем, стоящих в настоящее время перед научным сообществом, является проблема создания альтернативных источников энергии, одним из эффективных решений которой может стать развитие водородной энергетики. Поэтому совершенно очевидны актуальность и материаловедческая важность рецензируемой работы, нацеленной на выявление взаимосвязи между составом, кристаллической структурой и проводящими свойствами группы кислых солей щелочных металлов общего состава $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$), обладающих структурными фазовыми переходами, приводящими к возникновению в кристаллах высокой протонной проводимости (порядка $10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при умеренных температурах. Хотя явление суперпротонной проводимости обнаружено достаточно давно, вопросы его структурной обусловленности, природы упомянутого фазового перехода и сопровождающих его изменений систем водородных связей, оставались до последнего времени недостаточно проработанными, что в существенной мере связано с неудовлетворительной точностью (для локализации водородных атомов) рентгеноструктурного эксперимента ранних работ, относительной узостью перечня пригодных объектов. Ответить на эти вопросы и была призвана обсуждаемая работа, выполненная на современном аппаратурном, методическом уровне с использованием современного программного обеспечения.

С этих позиций, на взгляд рецензента, вполне логичным представляется общий алгоритм выполнения исследования: прецизионное определение кристаллических структур известных соединений $RbH(SeO_4)_2$ и $NH_4H(SeO_4)_2$ в пара-и сегнетофазах с помощью нейтронографического метода; первая характеристика суперпротонного структурного фазового перехода в кристаллах типа $M_3H(XO_4)_2$ ($X = Se, M = Rb$; $X = S, M = K$) и $M_9H_7(SO_4)_8 \cdot yH_2O$; поиск смешанокатионных фаз в системе $K_3H(SO_4)_2 - NH_4H(SO_4)_2 - H_2O$ и смешаноанионных производных в системе $CsH_2PO_4 - CsHSO_4 - H_2O$, структурная и импеданс спектроскопическая диагностика обнаруженных фаз.

Прецизионные нейтронные дифракционные данные, полученные при разных температурах на монокристаллах «базовых» изоструктурных соединений $RbHSeO_4$ и NH_4HSeO_4 , позволили автору локализовать атомы водорода, образующих две цепочки водородных связей, осуществить реконструкцию структур этих соединений при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, обнаружить в их высокотемпературных модификациях состояние динамического разупорядочения атомов водорода на одной из цепочек связей как принципиального структурного атрибута возникновения суперпротонной проводимости в этих кислых селенатах.

Кристаллохимические особенности фазового перехода в соединениях семейства $M_3H(XO_4)_2$ впервые выявлены автором на примере $Rb_3H(SeO_4)_2$ на основе определения кристаллической структуры как низко-, так и высокотемпературной модификации с учетом ангармонических параметров тепловых колебаний атомов, детального анализа структурных изменений, возникающих при суперпротонном фазовом переходе. В итоге обнаружено кардинальное перестроение системы водородных связей в высокотемпературной модификации, вызванное динамическим разупорядочением позиций атомов кислорода, формирующих водородные связи между тетраэдрами SeO_4 , с чем связано наблюдаемое повышение проводимости кристалла. Справедливость предложенного подхода нашло свое подтверждение в результатах последующих параллельных экспериментов, описанных в текущей литературе.

К числу несомненных достоинств рассматриваемого раздела диссертации следует отнести установление автором характера высокотемпературных структурных превращений в $K_3H(SO_4)_2$, выявление которых вызвало существенные трудности в работах предшественников, поставивших под сомнение существование фазового перехода в этом соединении в высокотемпературную тригональную фазу, что характерно для всех других известных соединений $M_3H(XO_4)_2$. Проведение в обсуждаемой работе рентгеновского дифракционного эксперимента на моно- и поликристаллических образцах $K_3H(SO_4)_2$ в широком интервале температур, дополненное изучением методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа образцов, отожженных при разных температурах, позволили прояснить картину: кинетически замедленное формирование при 457 С высокотемпературной тригональной модификации с очень узкой температурной (~15 град) протяженностью; инициирование дальнейшим нагревом образца твердофазных реакций, приводящих к образованию K_2SO_4 и $K_2S_2O_7$.

Осуществленная в работе подробная диагностика фазы $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ не только обогатила новой стехиометрией анализируемое семейство, но и открыла в нем перечень кристаллогидратных производных. Автором на основе данных рентгеновского и высокотемпературного синхротронного эксперимента в сочетании с высокотемпературными оптическими наблюдениями убедительно показано, что в случае этой фазы основные термические изменения в кристалле и наблюдаемые при этом перестроения химических связей, приводящие к уникальным его транспортным особенностям, обусловлены диффузией кристаллизационной воды, и конечный продукт представляет собой безводный кислый сульфат. Поэтому, на взгляд рецензента, взаимосвязь последнего и исходного кристаллогидрата не может трактоваться в терминах «высокотемпературная» и «низкотемпературная» модификация, и именно $K_9H_7(SO_4)_8$ является новым суперпротонником, хотя свой вклад в проводимость кристалла вносят и ионы калия.

Логичным заключительным аккордом исследования представляется раздел, посвященный выявлению закономерностей влияния изоморфного замещения на диагностируемые свойства соединений изучаемого семейства, проанализированный на кристаллах впервые выращенных в системах $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $CsH_2PO_4 - CsHSO_4 - H_2O$. Помимо академического интереса этот подход открывает перспективу целенаправленного воздействия на заданный параметр суперпротоника, «конструирования» новых эффективных материалов на базе кристаллов обсуждаемого типа. Здесь, как и в случае рассмотренных выше соединений, автор успешно решил кристаллические структуры обнаруженных фаз, проанализировал тепловое движение атомов, охарактеризовал водородные связи.

В результате установлено, что в кристаллах $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ замещение калия на аммонийные группы большего размера приводит к появлению дополнительных водородных связей в структуре между слоями, и в то же время - к ослаблению водородных связей между группами (SO_4) в слоях, появлению дополнительных протонов, что значительно увеличивает скорость температурных структурных перестроек и тем самым «упраздняет» аномальность кинетики, наблюдаемой у кислого сульфата калия $K_3H(SO_4)_2$. Появление же дополнительных водородных связей групп NH_4 в кристаллах $(K, NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ препятствует перемещениям ионов K^+ в канале и реориентационным движениям тетраэдров SO_4 при формировании динамической сетки водородных связей, что приводит к уменьшению проводимости. Во второй из упомянутых систем обнаружены три фазы $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ и $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$, которые при повышении температуры (411К, 409К, 390К, соответственно) переходят в суперпротонное состояние. Установлено, что первые два соединения принадлежат к моноклинной сингонии, и их нагревание приводит к формированию продуктов, включающих тетрагональную и кубическую фазы (типа тетрагонального $CsHSO_4$ и кубического CsH_2PO_4), а кристаллы $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$

имеют кубическую симметрию уже при комнатной температуре, и система водородных связей в ней близка по параметрам к наблюдаемым в соединениях H_2SO_4 и H_3PO_4 , с чем связывается высокая протонная проводимость этих кристаллов.

Таким образом, в рассмотренном семействе фаз при всех их кристаллохимических и композиционных различиях выявлена структурная обусловленность их транспортных свойств, вызванных формированием в кристаллах при температурных фазовых переходах новых систем разупорядоченных водородных связей, приводящих к возникновению высокой протонной проводимости.

Подытоживая можно заключить, что диссертационная работа Макаровой Ирины Павловны представляет собой целостную завершенную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном и методическом уровне в рамках актуальной проблематики, содержащей большое количество элементов новизны, результаты которой вносят весомый вклад в понимание кристаллохимической природы суперпротонной проводимости, очерчивают подходы к модифицированию параметров суперпротоников изученного типа. Достоверность приводимого фактического материала подтверждается совпадением эмпирических данных, полученных с помощью различных диагностических методов на современной аппаратуре с применением современных программных пакетов, воспроизводимостью.

Результаты работы достаточно широко представлены в центральных академических и международных научных журналах, обсуждены на российских и международных конференциях.

Все изложенное дает основание рецензенту утверждать: представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Макарова Ирина Павловна, заслуживает присуждение ей ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

Доктор химических наук, профессор
Долгих Валерий Афанасьевич,
ведущий научный сотрудник кафедры неорганической 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.: (8)-495-939-35-04; E-mail: dolgikh@inorg.chem.msu.ru

Согласен на обработку персональных данных.

23 октября 2018 г. В У Долгих В.А.

Ученый секретарь Химического факультета МГУ,
к.х.н. Зверева И.Л.

