

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

Установление структурной обусловленности изменений физических свойств материалов является фундаментальной научной проблемой, решение которой необходимо для модификации известных или создания новых функциональных материалов с прогнозируемыми характеристиками. Несмотря на интенсивное развитие ионики твердого тела в течение последних нескольких десятилетий и накопленный экспериментальный материал по исследованию большого числа кристаллов-суперпротоников, до сих пор имеются существенные разногласия в интерпретации связи структуры и свойств суперпротонных фаз. Эти проблемы обусловлены трудностью получения данных о структуре высокотемпературных фаз, отсутствием информации о структурных модификациях многих уже полученных соединений при изменении внешних условий, а также плохой воспроизводимостью экспериментальных данных.

Впервые высокая протонная проводимость у представителей семейства кислых солей щелочных металлов, исследованных в диссертационной работе, была обнаружена в 1982 г. Внимание к этому кристаллическому семейству связано с развитием существующих представлений о природе водородных связей в конденсированных средах и изучением влияния водородной подсистемы на физико-химические свойства материалов. Высокая протонная проводимость при умеренных температурах делает указанный класс соединений привлекательным с точки зрения материалов для различных электрохимических устройств, включая водородные сенсоры, электролизеры для получения водорода, протонообменные мембраны для топливных элементов, обеспечивающих прямое преобразование химической энергии в электрическую энергию, и т.д. Растущие темпы энергопотребления и быстроразвивающаяся водородная энергетика требуют совершенствования технологий, поэтому поиск новых высокотехнологичных материалов, включая исследование возможностей для химической модификации структуры и, соответственно, физических свойств, является одним из перспективных направлений в этой области. Это обуславливает *актуальность* диссертационной работы **И.П. Макаровой**, направленной на установление в кристаллах-суперпротониках, представляющих семейство $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$), закономерных взаимосвязей между структурой и физическими свойствами.

Практическая значимость работы определяется актуальностью поставленных задач и возможностью использования полученных результатов для развития современных технологий. Полученные данные существенно расширяют представления о кристаллах-суперпротониках, что важно и для характеристики других водородсодержащих кристаллических материалов. Показана структурная обусловленность физических свойств исследованных кристаллов, в том числе влияние изменений водородной подсистемы на эти свойства и влияние изоморфного замещения, сделаны выводы и обобщения, важные для получения новых функциональных материалов.

Для решения поставленных в диссертационной работе задач **Макарова И.П.** использовала многообразие методов исследования: дифракционные методы исследований

(нейтронная, рентгеновская дифракция), сканирующей электронной и оптической микроскопии, электрофизические измерения и др.

Совместное использование этих методов позволило автору:

- 1) Впервые определить кристаллическую структуру кристаллов-суперпротоников, представляющих семейство $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$), установить изменения структуры при повышении температуры, обуславливающие изменение физических свойств, включая появление высокой проводимости.
- 2) Установить в кристаллах-суперпротониках динамическое разупорядочение позиций атомов кислорода, формирующих водородные связи между тетраэдрами AO_4 , при повышении температуры при суперпротонном фазовом переходе. Указанное разупорядочение приводит к перестроению системы водородных связей в принципиально новой динамически разупорядоченной системе, приводящей к появлению характерной для суперпротонных материалов проводимости.
- 3) Обнаружить, что в кристаллах $M_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ диффузия кристаллизационной воды при повышении температуры вызывает модификацию системы водородных связей в частично динамически разупорядоченную и формирование каналов для возможного движения ионов, обуславливающую появление высокой проводимости. Произошедшая перестройка водородных связей существенно затрудняет обратную диффузию воды, что приводит к стабилизации высокотемпературных фаз.
- 4) Установить, что замещение катионов или групп AO_4 даже в малых количествах изменяет систему водородных связей в кристаллической структуре, обуславливая изменение физических свойств, в том числе кинетики формирования высокотемпературных фаз.

Все вышесказанное убедительно свидетельствует об актуальности темы диссертационной работы **И.П. Макаровой**, безусловной научной новизне и высокой практической значимости результатов.

Вместе с тем, в качестве замечания следует отметить следующее:

- 1) Часть автореферата «**РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**» следовало бы назвать «**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ**», так как результаты изложены в предыдущих частях. Общее обсуждение и обобщение полученных результатов было бы очень полезным.
- 2) На мой взгляд, **ВЫВОДЫ** из работы следовало выделить и написать более ясно, как это сделано в части, касающейся выносимых на защиту положений.

Однако это замечание несущественно и не затрагивает основное содержание диссертации и не умаляют ее высокую оценку.

Диссертационная работа И.П. Макаровой представляет собой целенаправленное, логически *законченное научное исследование*, выполненное на высоком современном научном уровне, являющееся естественным итогом многолетнего труда и содержащее оригинальные и важные научные результаты и соответствующее паспорту специальности **01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов**. По своей актуальности, объему и научной значимости диссертационная работа **МАКАРОВОЙ ИРИНЫ ПАВЛОВНЫ** отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым к

докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов.

Морозов Владимир Анатольевич

доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела,
ведущий научный сотрудник, доцент

Морозов В.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3

Телефон: +7(495)9392138

e-mail: morozov@tech.chem.msu.ru

01.10.2018

Личную подпись *Морозов В.А.*
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ

