

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Макаровой Ирины Павловны

«Структурные аспекты фазовых переходов в кристаллах-суперпротониках»,

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Диссертационная работа Макаровой И.П. посвящена исследованию кристаллов – представителей семейства кислых солей щелочных металлов $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$), в которых наблюдаются структурные фазовые переходы, сопровождающиеся появлением протонной проводимости.

Интерес к этим материалам связан с особенностями протонного переноса в конденсированных средах. Протонная проводимость – первостепенное свойство для биологических организмов и конверсии энергии в электрохимических системах. В последние годы уделяется во всём мире всё возрастающее внимание к созданию альтернативных материалов таких, как металлоорганические соединения (MOFs), координационные полимеры (COFs), полиоксометаллаты (POMs) и др. Одно из наиболее перспективных направлений в области разработки топливных элементов — поиск новых материалов, работающих при умеренных температурах 150–400°C. При этих температурах достигаются наибольшая эффективность и экономичность топливных элементов. Из известных материалов таким требованиям удовлетворяют кристаллы семейства $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $X = S, Se, P, As$). Именно у представителей этого семейства — кристаллов $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$ — в 1982 году в Институте кристаллографии РАН при изучении процессов протонного транспорта впервые была обнаружена аномально высокая протонная проводимость.

Работа И.П.Макаровой представляет собой обобщение большого, хорошо известного специалистам, цикла исследований, проводимых в течение около 20 лет (начиная с 1987 с перерывом) в Институте кристаллографии РАН.

Задача, сформулированная в диссертации, относится к одной из самых «горячих» тем в области исследований, лежащих на стыке физики конденсированного состояния, физической химии, и материаловедения.

Целью работы являлось 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 и изучение структурной природы фазовых переходов присущих этим соединениям.

Это семейство материалов представляет собой многокомпонентную систему, поэтому существует возможность целенаправленного регулирования свойств его представителей путем изоморфных замещений. Для интерпретации свойств и дальнейшего дизайна новых функциональных материалов крайне важны систематические **прецизионные** рентгеноструктурные исследования,

позволяющие изучать довольно тонкие эффекты и процессы, происходящие в твердых телах такие как: особенности распределения электронной плотности в кристаллах, специфика определенных химических связей, степень заселенности атомных позиций, ангармонизм тепловых колебаний атомов, природа фазовых переходов и др. Выяснение природы этих явлений важно для физики твердого тела, оно вносит существенный вклад в общую проблему «структура-свойства» кристаллов. Поэтому **актуальность** диссертации несомненна.

Следует подчеркнуть, что хотя для практических применений важны объекты в виде порошков или плёнок, но с самого начала своей работы автор чётко понимала, что только на основе монокристалльных исследований можно рассчитывать на адекватное установление корреляции «структура-свойства».

Оригинальная экспериментальная часть работы (гл. II-V) включает результаты прецизионных рентгеноструктурных исследований при разных температурах монокристаллов $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$). Проведенные исследования позволили установить все тонкие детали структуры изученных кристаллов и показали, как они соотносятся с их определенными физическими свойствами. В результате комплексного исследования были получены важные интересные результаты.

- Впервые для кристаллов-суперпротоников семейства $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$), установлена взаимосвязь структурных изменений и появления высокой протонной проводимости. Обнаружено динамическое разупорядочение позиций атомов кислорода при суперпротонном фазовом переходе с изменением топологии водородных связей.

- Для кристаллов $RbHSeO_4$ и NH_4HSeO_4 впервые показано разупорядочение позиций атомов водорода на водородных связях в параэлектрической фазе и их упорядочение при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.

- Установлено, что в кристаллах $Rb_3H(SeO_4)_2$, $K_3H(SO_4)_2$ и $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ суперпротонный фазовый переход сопровождается динамическим разупорядочением позиций атомов O, формирующих водородные связи между тетраэдрами. Следствием разупорядочения позиций атомов кислорода является изменение водородных связей.

- В кристаллах $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ и $(K, NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ обнаружено, что замещение калия аммонием приводит к изменениям системы межатомных связей, координационного окружения катионов и появлению дополнительных водородных связей, что существенно изменяет кинетику формирования суперпротонных фаз.

- Показано, что в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при повышении температуры происходит диффузия кристаллизационной воды, формирование новой системы водородных связей с дополнительными позициями атомов H и каналов для возможного движения атомов K.

- Для соединений $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ наряду с монокристаллами проведено исследование порошковых образцов с использованием синхротронного излучения. Установлено, что при повышении

температуры в обоих соединениях происходит переход из моноклинной фазы в мультифазное состояние, включающее тетрагональную и кубическую фазу.

- Показано, что в кристаллах $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ водородные связи образуют трехмерную структуру, которая существенным образом отличается от систем связей ранее исследованных кристаллов-суперпротоников.

Несомненным, заслуживающим специального внимания, достоинством работы И.П. Макаровой является использование в её работе большого арсенала физических и физико-химических методов исследования веществ в твердом состоянии.

Критериями **достоверности** полученных в работе результатов являются: специальная подготовка образцов (дифракционное качество, размер, форма); экспериментальная база для прецизионного рентгеноструктурного анализа из набора модулей структурных амплитуд для большинства кристаллов, измеренных с точностью $<2\%$; корректный учет всех значимых эффектов (поглощения, экстинкции, аномального рассеяния); использование самых современных комплексов программ; в ряде случаев учет ангармонизма тепловых колебаний, а также применение метода уточнения с пошаговым сканированием сильно коррелируемых параметров; включение результатов в Международную базу структур; согласование данных между собой, а также со структурными данными, независимо полученными разными методами, и, наконец, низкие значения R-факторов около 2% .

По своей постановке и выполнению задача – красива и оригинальна, полное такого рода систематическое комплексное исследование суперпротоников проведено фактически впервые. Результаты диссертации вполне могут составить предмет специальной монографии и могут быть включены в университетские курсы по кристаллохимии и наноматериалам.

Имеется ряд замечаний, которые касаются в основном оформления и могут рассматриваться скорее как пожелание.

- Глава I не является тематическим обзором в общепринятом понимании этого слова. Она включает реферативно сведения по изучаемым объектам, водородным связям и дифракционным методам исследования. Считаю, автор вполне могла в этой главе за основу взять свой же прекрасный обзор, опубликованный в журнале «Физика твёрдого тела».

- Как сказано в диссертации, соединение $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при нагревании в районе 400 К превращается в $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$. Этот процесс правильнее называть трансформацией, а не фазовым переходом, т.к. получается соединение другого состава.

- В настоящее время не принято приводить таблицы с координатами атомов: B1, C1, C3, C4, C8, D3, D6, D10, E1, E4 и E5 даже в приложении. Эта информация доступна в Международном банке структурных данных.

В целом, диссертация И.П. Макаровой является оригинальной по сформулированной цели и фундаментальной по полученным результатам, которые были изложены в научных статьях в отечественных и зарубежных журналах (Кристаллография, Физика твёрдого тела, Acta Cryst.B, Solid State

Ionics, Physica Status Solidi (b) и др.) а также проиллюстрированы в многочисленных докладах на Российских и Международных конференциях.

Макарова И.П. проявила себя как высококвалифицированный профессионал в области дифракционных методов исследования вещества, владеющая многими физическими методами изучения свойств кристаллов (структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов; растровая электронная микроскопия, метод дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравитационного анализа, импедансная спектроскопия, поляризационная микроскопия). Установленные в работе оригинальные кристаллохимические закономерности в строении неорганических соединений получены автором на основе принципов физики и с использованием всех экспериментальных тонкостей кристаллографии.

Работа Макаровой И.П. представляет законченное исследование, результаты которого важны для понимания физических свойств большого семейства материалов и целенаправленного модифицирования этих свойств.

Полученные данные существенно расширяют представления о кристаллах-суперпротониках, что важно и для характеристики других водородосодержащих кристаллических материалов и будет служить основой дальнейшего их практического применения. Работа полностью соответствует требованиям раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г №842, а ее автор Макарова И.П. вполне заслуживает присуждения искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов.

Диссертация аккуратно и красиво оформлена. Содержание диссертации адекватно и лаконично отражено в автореферате и печатных трудах автора.

Ведущий научный сотрудник,
доктор физико-математических наук,
«_12_» октября 2018 г.

Шibaева Р.П.

Шibaева Римма Павловна,
ФГБУН Институт физики твердого тела РАН,
142432, г. Черноголовка, Московская обл.,
ул. Академика Осипьяна д.2, ИФТТ РАН,
тел.: +7 (496) 522 8464, E-mail: shibaeva@issp.ac.ru
Согласна на обработку персональных данных
12.10.2018

Подпись доктора физ.-мат. наук Р.П. Шibaевой
удостоверяю
Зам. директора ИФТТ РАН
доктор физ.-мат. наук
«12» _октября_ 2018 г.



Девятков Э. В.