

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
Федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»



 В.Б. Казанцев

« 31 » августа 2018 года

ОТЗЫВ

ведущей организации
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

Диссертация И.П. Макаровой посвящена исследованию структурных аспектов фазовых переходов в кристаллах-суперпротониках. В работе подробно рассматривается влияние водородных связей на физико-химические свойства кристаллов, а также показаны возможности метода структурного анализа для исследования водородсодержащих соединений. Особое внимание уделено учету ангармонизма тепловых колебаний атомов при проведении структурных исследований. Объектами изучения стали кристаллы семейства $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$). В работе рассматривается структурная обусловленность таких важных физических свойств исследованных кристаллов, как ионная и протонная проводимость, а также влияние состава на процессы фазовых переходов.

Актуальность темы определяется тем, что объектом исследования стали новые перспективные материалы – «суперпротоники», которые характеризуются высокой протонной проводимостью (10^{-3} – 10^{-1} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) при сравнительно низкой температуре (150–400°С). На примере данного семейства кристаллов можно расширить знания о природе водородной связи и установить закономерные связи между изменениями водородных связей кристаллов и физическими и химическими свойствами. Высокая протонная проводимость при относительно невысоких температурах делает этот класс соединений привлекательным для создания 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.д.

Полученная в рамках данной диссертационной работы структурная информация позволяет сделать вывод о возможном существовании в исследуемом семействе кристаллов

различных структурных механизмов изменения физических свойств, например, формирование качественно новой, динамически разупорядоченной системы водородных связей, обусловленной сложными физико-химическими процессами диффузии протонов и кристаллизационной воды. Таким образом, актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые для кристаллов-суперпротонов, принадлежащих семейству $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$), установлена связь структуры и протонной проводимости. Обнаружено динамическое разупорядочение позиций атомов O при суперпротонном фазовом переходе и изменение системы водородных связей в принципиально новую динамически разупорядоченную систему. Определена структура сегнето- и параэластической фаз кристаллов $Rb_3H(SeO_4)_2$ с учетом ангармонизма тепловых колебаний атомов и проанализированы структурные изменения, происходящие при суперпротонном фазовом переходе.

Установлена связь между структурными перестройками (динамически разупорядоченной системой водородных связей) и появлением суперпротонной проводимости в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ на основе полученных структурных данных о фазовом переходе в суперпротонную фазу. Получены данные о твердофазных химических реакциях в кристаллических образцах $K_3H(SO_4)_2$ при повышении температуры.

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, а также по полученным прецизионным структурным данным показана обусловленность ориентационной подвижности аммонийных групп координационным окружением.

Определена атомная структура новых кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и $(K, NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Следует особо отметить, что эти кристаллы в настоящее время являются единственными представителями соединений $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot yH_2O$. Показано, что при повышении температуры в этих кристаллах происходит диффузия кристаллизационной воды, формирование новой системы водородных связей с дополнительными позициями атомов H и каналов для возможного движения атомов K. Уникальность этих кристаллов заключается в обнаруженной соионной проводимости, обусловленной как протонами, так и ионами K^+ , причем калий-ионный транспорт носит одномерный характер.

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 координационного окружения катионов и появлению дополнительных водородных связей, что существенно влияет на кинетику формирования высокотемпературных суперпротонных фаз.

Определена структура кристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ и $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$, выращенных при проведенном впервые систематическом изучении водно-солевой ростовой системы $CsHSO_4 - CsH_2PO_4 - H_2O$. Показано, что кристаллы $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$ отличаются по структурному типу от $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$. Структурные исследования кристаллов при повышении температуры позволили установить переход в мультифазное состояние.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, результатов и выводов, списка публикаций по теме диссертации, списка цитируемой литературы (257 библиографических ссылок) и 5 приложений. Общий объем составляет 287 страниц, включая 73 рисунка и 17 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, перечислены основные результаты, определена научная и практическая значимость, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре (глава 1) описываются характеристики водородных связей и особенности исследований водородсодержащих соединений методом структурного анализа. Подробно разобраны подходы к учету ангармонических параметров тепловых колебаний атомов при прецизионных структурных исследованиях. Проведен подробный обзор литературных источников по структуре и свойствам кристаллов семейства $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$.

В экспериментальной части (глава 2) описано исследование кристаллов $RbHSeO_4$ и NH_4HSeO_4 , включающее поиск моделей параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз кристаллов $RbHSeO_4$, изменение структурных параметров кристаллов $RbHSeO_4$ при фазовом переходе с учетом двойникования, сравнительный анализ структуры парафаз NH_4HSeO_4 и $RbHSeO_4$. Показано, что при сегнетоэлектрическом фазовом переходе происходят упорядочение атома H1 на водородной α -связи и соответствующее изменение длин связей Se-O в тетраэдрах SeO_4 . Локализация атома H1 в одном из двух потенциальных минимумов на α -связи приводит к формированию структуры с упорядоченными водородными связями, понижению симметрии и образованию двойниковых доменов в кристаллическом образце. На основе нейтронографических исследований удалось локализовать атомы H на водородных связях и в аммонийных группах в кристаллах NH_4HSeO_4 . Показано, что ориентационная подвижность аммонийных групп в этом соединении обусловлена отсутствием однозначно фиксирующих ориентацию групп NH_4 сильных водородных связей. Установлено, что геометрия соответствующих тетраэдров SeO_4 в парафазах NH_4HSeO_4 и $RbHSeO_4$ идентична, также как и соединяющие их водородные α - и β -связи. Установлено изменение характера одночастичного потенциала атома H1 при повышении температуры. Увеличение температуры в кристаллах NH_4HSeO_4 сопровождается тенденцией превращения α -связи в центральную с одноминимумным потенциалом, что является предвестником перехода кристалла в суперпротонную фазу с высокой подвижностью протонов.

В главе 3 (экспериментальная часть) описывается исследование закономерных связей структуры и свойств кристаллов семейства $M_3H(AO_4)_2$. Рассматриваются особенности суперпротонных переходов в кристаллах семейства $M_3H(AO_4)_2$, результаты структурных исследований кристаллов $Rb_3H(SeO_4)_2$ и $K_3H(SO_4)_2$ до и после фазового перехода. На основе проведенных исследований сделаны выводы о том, что фазовый переход сопровождается динамическим разупорядочением позиций атомов O, формирующих водородные связи между тетраэдрами AO_4 . Результатом таких изменений является перестроение системы исходных водородных связей в принципиально новую динамически разупорядоченную систему, что приводит к появлению характерной для суперпротонных материалов проводимости. Определена атомная структура высокотемпературной фазы кристаллов $Rb_3H(SeO_4)_2$ с учетом ангармонических параметров тепловых колебаний атомов и детально

проанализированы структурные изменения при суперпротонном фазовом переходе. Фазовый переход в суперпротонную фазу сопровождается повышением симметрии структуры от моноклинной пространственной группы $C2/c$ до тригональной группы $R\bar{3}m$. Установлено, что кристалл $K_3H(SO_4)_2$ является изоструктурным $Rb_3H(SeO_4)_2$. Показана изоструктурность кристаллов $K_3H(SO_4)_2$ и $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ при замещении малого количества калия на аммоний. С увеличением концентрации аммония в ростовых растворах в исследуемых кристаллах увеличивается количество азота, прежде всего, в позиции $K2/N2$, расположенной между слоями тетраэдров SO_4 . Замещение в кристаллах калия на аммонийные группы приводит к появлению дополнительных водородных связей в структуре между слоями и одновременно ослаблению водородных связей между группами SO_4 в слоях, что значительно увеличивает скорость структурных перестроек при повышении температуры в сравнении с соединением $K_3H(SO_4)_2$ с аномально медленной кинетикой.

Глава 4 (экспериментальная часть) посвящена исследованиям закономерных связей физических свойств и атомной структуры кристаллов $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot yH_2O$. Приведены результаты исследования атомной структуры $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при разных температурах, а также показано влияние катионного замещения на структурные фазовые переходы в кристаллах $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Установлено, что основные изменения в структуре кристаллов при повышении температуры связаны с диффузией кристаллизационной воды. При повышении температуры слабые водородные связи, связывающие кристаллизационную воду, разрываются, и вода диффундирует из кристалла – при повышении температуры изменяется не только кристаллическая структура, но и состав: химическая формула высокотемпературной модификации $K_9H_7(SO_4)_8$. В отсутствие молекул H_2O изменяется система водородных связей между тетраэдрами SO_4 , ранее с ними связанными. В структуре регистрируется разупорядочение атомов O тетраэдров SO_4 , сопровождающееся появлением новых динамически разупорядоченных водородных связей и позиций атомов H – формируется новая система водородных связей, частично динамически разупорядоченная. Одновременно вдоль направления a образуются каналы с позициями калия с неполной заселенностью и выраженной анизотропией тепловых колебаний атомов. Формирование новой системы водородных связей с дополнительными позициями атомов H и каналов для возможного движения атомов K обуславливает появление высокой проводимости в кристаллах. При охлаждении кристаллов образовавшиеся новые водородные связи между тетраэдрами SO_4 существенно затрудняют обратную диффузию воды, что приводит к стабилизации высокотемпературной фазы и ее переохлаждению до низких температур. Проведены исследования кристаллов $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, выращенных в системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$, и установлена их изоструктурность соединению $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Для кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ показаны закономерные связи их состава, структуры и свойств: появление дополнительных водородных связей групп NH_4 , блокирующих каналы с ионами K^+ , приводит к уменьшению проводимости на два порядка, что одновременно свидетельствует о вкладе ионов K^+ и участии двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов. Установленные в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ структурные механизмы, обуславливающие высокую проводимость, существенно отличаются от обнаруженных в других кристаллах-суперпротониках.

Глава 5 (экспериментальная часть) посвящена исследованию кристаллов смешанных сульфатов-фосфатов цезия. В рамках данной главы приведены результаты по определению и уточнению структуры кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, включая локализацию позиций атомов водорода и установление водородных связей. Обнаружено различие в параметрах тепловых колебаний атомов Cs и отклонение от гармонического приближения у одного из атомов. В кристаллах установлено три типа водородных связей: двухминимумная симметричная, двухминимумная асимметричная, одноминимумная с динамически разупорядоченной позицией водорода. Прецизионные структурные данные позволили установить в кристаллах изменение состава. Основное различие кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ заключается в статистическом замещении в элементарной ячейке одного из тетраэдров PO_4 на SO_4 и соответствующем уменьшении числа атомов H на один. Различное поведение кристаллических образцов, обнаруженное при выполнении оптических исследований при повышении температуры, коррелируют с полученными структурными данными: отсутствие нестехиометрии в кристаллах $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ в сравнении с кристаллами $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Исследования порошковых образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ показали, что при повышении температуры в обоих случаях происходит переход из моноклинной фазы в мультифазное состояние, состоящее из тетрагональной и кубической фаз, изоструктурных тетрагональной фазе CsHSO_4 и кубической фазе CsH_2PO_4 . Определена и уточнена структура нового соединения $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$, отличающегося по структурному типу от кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, – уже при комнатных условиях кристаллы имеют кубическую симметрию. Система водородных связей в кристаллах $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ существенным образом отличается от систем ранее исследованных кристаллов-суперпротоников и близка по параметрам к соединениям H_2SO_4 и H_3PO_4 , что объясняет высокую протонную проводимость этих кристаллов.

Содержание диссертации изложено в логически последовательной форме. Стиль изложения в целом четкий и ясный. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК. В ходе обсуждения диссертации Макаровой И.П. возникли следующие вопросы и замечания:

1. На стр. 113 сообщается, что водородная связь $\text{O}2 \cdots \text{H} \cdots \text{O}2'$ характеризуется двухминимумной потенциальной кривой. Вывод делается исходя из размытия пика электронной плотности H-атома и завышенных значений его параметра $V=7(4) \text{ \AA}^2$. В модели, опубликованной в ICSD (№ 62280), атом водорода помещен строго по центру между атомами $\text{O}2$ и $\text{O}2'$ на не типичном для связи O-H расстоянии 1.257 \AA . Была ли автором проверена модель расположения атома водорода в двух позициях $\text{O}2-\text{H} \cdots \text{H}-\text{O}2'$ с заселенностью по водороду 0.5?
2. В работе отмечено, что ряд исследованных кристаллов характеризуется низкой кинетикой фазового перехода (например, стр. 139). Каким образом изменение концентрации дефектов влияет на температуру фазового перехода и его кинетику в рассмотренных кристаллах?
3. В табл. 4.1. на стр. 154 сообщается, что при уточнении атомных структур кристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$ были получены очень высокие значения качества подгонки S (GOOF) равные 2.03 и 6.20 соответственно. Насколько

обосновано с физической точки зрения использование выбранных моделей кристаллов?

4. На стр. 97 сказано, что в структуре $RbHSeO_4$ координационные полиэдры атомов Rb - неправильные 10-вершинники. Термин «неправильный 10-вершинник» требует разъяснения.

Приведенные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации, ее научной и практической значимости.

Работа Макаровой И.П. прошла многократную апробацию: 34 статьи в журналах из перечня ВАК РФ и 77 докладов на российских и международных конференциях. Автореферат диссертации и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание работы. Содержание автореферата Макаровой И.П. «Структурные аспекты фазовых переходов в кристаллах-суперпротониках» полностью соответствует содержанию диссертационной работы. Основные материалы диссертации, аргументация защищаемых положений и выводы в полной мере отражены в автореферате.

Диссертационная работа Макаровой И.П. является законченным исследованием, вносящим вклад в структурную кристаллографию кристаллов-суперпротоников. Работа выполнена автором самостоятельно на актуальную тему, полученные результаты отличаются научной новизной и практической ценностью, достоверностью и обоснованностью.

Доклад Макаровой И.П. по материалам диссертационной работы заслушан и обсужден, и отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном заседании кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского, протокол №12 от 30 августа 2018 г.

На основании вышеизложенного работа Макаровой И.П. представляет собой завершённую 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, Макарова Ирина Павловна, заслуживает присуждения ей степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Даем согласие на обработку персональных данных.

Доцент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского, кандидат физико-математических наук.
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
e-mail: somov@phys.unn.ru, т. (831) 462-33-02



Заведующий кафедрой кристаллографии и экспериментальной физики, доктор физико-математических наук, профессор
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
e-mail: chuprunov@phys.unn.ru, т. (831) 462-30-03

Сомов И.В., Чупрунов Е.В.
Ученый секретарь ННГУ
Л.Ю. Черноморская
Тел. 462-30-21

И.В. Сомов
Е.В. Чупрунов

Сведения о ведущей организации:

Полное наименование учреждения: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского" (ННГУ)

Сокращенное наименование учреждения: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Адрес: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Приёмная ректора: (831) 462-30-03

E-mail: unn@unn.ru

Адрес в сети Интернет: <http://www.unn.ru>