

Отзыв официального оппонента
на диссертацию Елены Вячеславовны Селезневой
«Особенности структуры кристаллов системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ и влияние катионного замещения на физические свойства»,
представленную к защите на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Интенсивный поиск твердых электролитов с протонной проводимостью продолжается на протяжении нескольких десятилетий, и это обусловлено в первую очередь высокой практической значимостью таких систем. Протонные проводники находят широкое применение в качестве компонентов электрохимических устройств таких, как газовые сенсоры, электролизеры, мембраны топливных элементов и др. Многообразие известных в настоящее время твердых протонных проводников обычно классифицируют по рабочим температурам, выделяя низко-, средне- и высокотемпературные протонные проводники. Каждый класс, с точки зрения их практического использования, обладает рядом достоинств и преимуществ, но в то же время и специфическими недостатками, сдерживающими их успешную коммерциализацию. В этой связи, основная материаловедческая задача – синтез новых материалов с функциональными свойствами, остается актуальной.

В диссертации Е.В. Селезневой приведены результаты исследования монокристаллов кислых и суперкислых сульфатов калия и аммония $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, впервые полученных при изучении псевдотройной системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$. Соискательнице удалось получить ряд важных результатов. Например, показано, что при замещении в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ атомов калия аммонием даже в небольших количествах ($x \sim 3\%$) изменяется система межатомных связей, что

приводит к принципиальным изменениям кинетики формирования суперпротонных фаз. Установлено, что структурный переход в $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ($x \sim 4\%$) связан с диффузией кристаллизационной воды и перестройкой системы водородных связей, что обуславливает появление высокой протонной проводимости и стабилизацию проводящей фазы вплоть до комнатной температуры. Показано, что кристаллы $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ ($x \sim 57\%$) уже при комнатной температуре обладают суперпротонными свойствами, что обусловлено замещением аммония на калий, приводящим к повышению симметрии координационного окружения катионов, образованию динамически разупорядоченной системы водородных связей и, как следствие, появлению высокой проводимости. При этом вскрыта причина столь важных изменений свойств вещества. Установлено, что соединение $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ кристаллизуются в фазе, изоструктурной высокотемпературной фазе $(NH_4)_3H(SO_4)_2$. Тригональная симметрия фазы обусловлена соотношением заселенности позиций K/N и соответствующей координацией групп NH_4 , что приводит к разупорядочению позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, образованию динамически разупорядоченной системы водородных связей и, как следствие, появлению высокой протонной проводимости.

Надежная регистрация столь важных результатов стала возможной благодаря использованию комплекса тщательно подобранных современных экспериментальных методов исследования: оптических, диэлектрических и тепловых свойств кристаллов в сочетании с рентгеноструктурным анализом монокристаллов.

Особо необходимо подчеркнуть, что исследованные Е.В. Селезневой кристаллы очень непростые объекты с точки зрения их химических свойств. Например, у кристаллов $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ при соотношении ионов калия и аммония 9:1 фазовый переход находится при температуре 470 К, а температура термического разложения кристалла равна 480 К, т.е. от соискательницы требовалось незаурядное мастерство экспериментатора,

чтобы выполнить исследование фазового перехода и не допустить необратимое разложение объекта исследования.

Диссертация, как обычно содержит отдельные мелкие недостатки, нежелательные в столь ответственных исследованиях, как квалификационная работа. Например, рис. 2.2 не информативен. Вместо него нужно было привести сечение тройной диаграммы $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$, приведенной в заглавии диссертации, отметив составы исследованных соединений. На стр. 74 сообщается, что в кристаллах $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, полученных из растворов с соотношением $\text{K}^+:\text{NH}_4^+ \approx 8:2$, кинетика изменилась. А о каком образце идет речь: 3 или 5? У образца 3 состав поставлен соискательницей под сомнение. Конечно, читатель может догадываться, но для квалификационной работы это не желательно. На стр. 56 сообщается «При дальнейшем повышении температуры в образцах $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ наблюдается увеличение проводимости, связанное с образованием композита, состоящего из $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и молекул H_2O .» Это неточно. В литературном обзоре диссертации дается правильное объяснение: вместо $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ образуется K_2SO_4 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Сделанные замечания не затрагивают существо диссертации и не могут повлиять на положительную оценку проделанной работы. Е.В. Селезнева проявила себя как сложившийся исследователь. Диссертационная работа Е.В. Селезневой представляет собой завершенную 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, Селезнева Елена Вячеславовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата 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.

Л.А. Асланов
10.09.2018

Подпись проф. Л.А. Асланова заверяю

И.о. декана химического факультета МГУ,

чл.-корр. РАН, профессор С.Н. Калмыков



С.Н. Калмыков