

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Селезневой Елены Вячеславовны
«Особенности структуры кристаллов системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ и влияние катионного замещения на физические свойства», подготовленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов.

Диссертационное исследование Селезневой Е.В. посвящено изучению строения и физических свойств новых кристаллических соединений $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, впервые выращенных из водно-солевой системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$. Интерес к изучению этих кристаллов обусловлен их различными кинетическими особенностями суперпротонных фазовых переходов. Работа имеет важное значение, т.к. содержит в себе фундаментальную задачу установления взаимосвязи между строением кристаллов и их свойствами. Поиском такой взаимосвязи проведена оценка влияния изоморфного замещения на кинетику формирования суперпротонных фаз.

В работе представлены интересные и важные результаты комплексного исследования кристаллов, образующихся в системе $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ с различными соотношениями 9:1-7:3, 3:7-1:9 и 6:4-4:6. Приводятся данные о строении полученных кристаллических продуктов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$, и $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ с различными структурными типами. Показаны сравнительные результаты влияния катионного замещения на кинетику, температуру фазового перехода и проводимость в этих кристаллах.

Для достижения поставленных задач автор диссертации использует широкий спектр физических методов исследования как для определения химического состава и строения изучаемых веществ (растровая электронная микроскопия, структурный анализ), так и для изучения динамики физико-химических процессов в них (термические анализы ДСК и ТГА, поляризационная микроскопия, импедансная спектроскопия). Достоверность полученных результатов подкрепляется структурными методами с использованием различных источников излучения: рентгеновского, нейтронного и синхротронного.

Диссертантом впервые было обнаружено наличие суперпротонной фазы при комнатной температуре в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ ($x \sim 57\%$) и дана структурная интерпретация данному открытию.

К достоинству диссертации следует отнести установление структурных обусловленностей изменения физико-химических свойств впервые выращенных кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$. Автором диссертации проведен тщательный анализ структурных данных $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ и $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ с разупорядоченными катионами K^+ и NH_4^+ , в частности моделируя шестикратную ячейку $6a \times 6b$ кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ для развернутого анализа расположения атомов К и N в кристалле.

Большое внимание в работе уделяется практической значимости полученных результатов в связи с поиском новых суперпротонных материалов как перспективных материалов для создания электрохимических устройств. Отмечается, что суперпротоники с частичным замещением атомов с высокой проводимостью в умеренном диапазоне рабочих температур выгодно отличаются от известных суперпротонных материалов.

Результаты исследования совместно с зарубежными соавторами опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, включенных в перечень ведущих периодических изданий ВАК (10 статей). Апробация результатов работы проведена на высшем уровне и оформлена в виде 30 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

При прочтении автореферата возникли вопросы и замечания, приведенные ниже:

- 1) Отсутствует подраздел «Объекты исследования», где были бы сведены данные о составе полученных новых кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ с условиями их получения, т.е. соотношениями исходных растворов $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$.
- 2) Не совсем ясны значения интервалов исходных растворов 9:1-7:3, 3:7-1:9 и 6:4-4:6. Были промежуточные значения в этих диапазонах или нет?
- 3) В тексте автореферата не приводится обсуждение результатов по продуктам кристаллизации из водной смеси $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ с соотношениями 1:9 и 4:6.
- 4) Из водной смеси $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ одного определенного состава, например 9:1, кристаллизуется продукт $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ одного состава или смесь таких продуктов с разным составом?

Указанные замечания и вопросы не снижают высокой оценки работы. Диссертация Селезневой Е.В. имеет большое значение для кристаллофизики суперпротонных соединений. Автором диссертации выполнено актуальное и объемное научное исследование. Работа отвечает всем требованиям Положения «О порядке присуждения ученых степеней» ВАК, а ее автор, Селезнева Е.В., заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов.

20.09.2018 г

Баранов Евгений Владимирович
Научный сотрудник, кандидат химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия
Группа рентгенодифракционных исследований
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им Г.А. Разуваева
Российской академии наук (ИМХ РАН)

Адрес: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49
Телефон: +7 (831) 462-73-70
+7-929-050-0043
Эл. почта: bar@iomc.ras.ru

Подпись Баранова Е.В. заверяю
Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



Шальнова К.Г.

Я, Баранов Евгений Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.