

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу 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»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

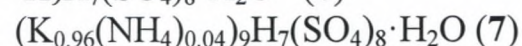
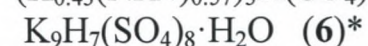
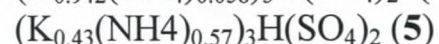
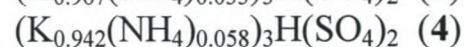
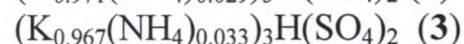
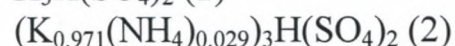
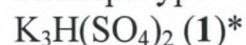
по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Диссертационная работа Селезневой Е.В. посвящена комплексному исследованию новых функциональных материалов, обладающих высокой протонной проводимостью, так называемых суперпротоников. Фактически эта работа является продолжением работ, которые были начаты в Институте кристаллографии РАН в 1982 году. Ее актуальность определяется необходимостью установления закономерных связей между составом этих материалов, атомной структурой и их физическими свойствами. Это крайне важно для поиска и дальнейшего дизайна новых перспективных материалов.

Суперпротоники являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, например, мембран топливных элементов и активно исследуются на протяжении последних десятилетий, как в России, так и в других странах.

Цель работы четко сформулирована автором и заключалась в изучении кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, впервые полученных в системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$; установлении закономерных связей между их химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами, а также в оценке влияния изоморфного замещения на кинетику формирования суперпротонных фаз.

Оригинальная экспериментальная часть работы включает результаты прецизионных рентгеноструктурных исследований при комнатной температуре пяти монокристаллов (2-5, 7):



*) Литературные структурные данные базовых кристаллов (1) и (6) приводятся автором для детального сравнения.

Автором был логически выстроен алгоритм изучения новых соединений. Для решения поставленной задачи ею привлечены многочисленные физико-химические методы. Исследованы тепловые, проводящие и оптические свойства новых кристаллов. Проведён их детальный кристаллохимический

анализ. Сделано сравнение структуры и свойств кристаллов с замещением в катионной решётке с базовыми кристаллами из литературных данных. Всё это дало возможность получить интересные важные результаты и установить корреляцию «структура-свойства» для этого класса материалов.

Показано, что в системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ при варьировании соотношений компонент в исходных растворах кристаллизуются соединения с различными структурными типами. Найдено, что замещение калия на аммонийные группы приводит к появлению дополнительных водородных связей в структуре, что обуславливает принципиальные изменения кинетики формирования суперпротонных фаз в сравнении с кристаллами без замещения в катионной решётке.

Температурные рентгенодифракционные исследования монокристаллов $(K_{0.971}(NH_4)_{0.029})_3H(SO_4)_2$ (2) показали наличие структурного перехода с изменением симметрии, из моноклинной пространственной группы $C2/c$ в тригональную $R\bar{3}m$ при температуре 450 К.

Исследования тепловых, оптических и диэлектрических свойств на моно- и поликристаллических образцах $(K_{0.971}(NH_4)_{0.029})_3H(SO_4)_2$ (2) показали наличие суперпротонного фазового перехода в районе температур 440 – 461 К.

Найдено, что в кристаллах $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (7) замещение калия на аммоний приводит к появлению дополнительных водородных связей аммонийных групп, блокирующих каналы проводимости ионов калия. Проведенные исследования ряда монокристаллов при повышении температуры показали наличие структурного перехода с изменением симметрии, из моноклинной пространственной группы $P2_1/c$ в орторомбическую $Pscn$, при температуре $T = 396$ К. Обнаружено, что структурный переход связан с диффузией кристаллизационной воды и перестройкой системы водородных связей, что обуславливает появление высокой протонной проводимости и стабилизацию проводящей фазы вплоть до комнатной температуры.

Одновременные исследования тепловых, диэлектрических и оптических свойств кристаллов $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (7) в интервале температур 295 – 520 К показали, что в высокотемпературной фазе оба кристалла, “замещенный” и “незамещенный” $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (6), имеют одну и ту же величину энергии активации, и при этом величины удельной проводимости отличаются на 2 порядка. Также наблюдается снижение температуры структурного перехода на 8 – 12 К при замещении калия аммонием, что может быть связано с менее упорядоченной структурой этих кристаллов. Согласно структурным данным, наибольшее количество азота замещает калий в позиции, которая образует каналы в структуре, чередуясь с молекулами воды, что приводит к перестройке системы водородных связей.

Таким образом, данные проводимости для кристаллов (7) подтверждают участие аммонийных групп в наблюдаемых изменениях и косвенным образом доказывают наличие двух типов носителей заряда в проводимости этих кристаллов.

Критериями достоверности полученных в работе результатов является: низкие значения R-факторов; включение результатов в Международную базу структур; согласование данных между собой, а также со структурными данными, независимо полученными с использованием синхротронного излучения в случае кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (5).

Имеется ряд замечаний, которые касаются в основном оформления.

- Текст нуждается в редакторской правке: есть повторы; в оглавлении и в последующих заглавиях разделов слишком частое употребление без необходимости слова «исследование»; неудачное слово «подглава» и др.
- Следовало бы для лаконичности сразу ввести нумерацию исследованных кристаллов. Кроме того, часто в подписи к рисункам приводится обобщённая формула и не сразу ясно, какому кристаллу это относится.
- В таблицах 3.1.2 и 3.3.2 необходимо было указать, что в первой колонке приведены экспериментальные данные из работ [18] и [85], соответственно.
- В настоящее время не принято приводить таблицы с координатами атомов: A1, B1 и C1, даже в приложении. Эта информация доступна в Международном банке структурных данных.

В целом, диссертация Селезневой Е.В. является оригинальной по сформулированной цели и фундаментальной по полученным результатам, которые были изложены в научных статьях в отечественных и зарубежных журналах, а также представлены в многочисленных докладах на Российских и Международных конференциях.

Селезнева Е.В. 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).

Работа Селезневой Е.В. представляет законченное исследование, результаты которого важны для понимания физических свойств большого семейства материалов и целенаправленного модифицирования этих свойств. Она существенно расширяет имеющиеся знания о протонной проводимости солевых систем 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 вполне заслуживает присуждения искомой степени кандидата 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,


_____ Р.П. Шibaева

«_17_» сентября 2018 г.

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
17.09.2018

Подпись доктора физ.-мат. наук Р.П. Шibaевой
удостоверяю

Ученый секретарь Института физики твердого тела РАН,
доктор физико-математических наук

«17» _сентября_ 2018 г.





Г.Е. Абросимова