

УТВЕРЖДАЮ

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



В.Б. Казанцев

«25» июня 2018 года

ОТЗЫВ

ведущей организации 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

Диссертация Е.В. Селезневой посвящена исследованию атомной структуры кристаллов системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ и исследованию ряда физических свойств этих кристаллов. В работе подробно рассматривается структурная обусловленность таких важных физических свойств кристаллов данной системы, как ионная и протонная проводимость, а также влияние катионного замещения на физические свойства.

Актуальность темы определяется тем, что объектом исследования стали новые перспективные материалы – «суперпротоники», которые характеризуются высокой ионной проводимостью ($10^{-3}-10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) при сравнительно низкой температуре. В отличие от других водородсодержащих соединений, в кристаллах системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ фазовые переходы сопровождаются частичным или полным разупорядочением водородных связей. В результате чего физико-химические свойства кристаллов существенно меняются. Благодаря таким свойствам суперпротоники являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, например, мембран топливных элементов, и активно исследуются на протяжении последних десятилетий.

Полученная в рамках данной диссертационной работы структурная информация позволяет сделать вывод о возможном существовании в исследуемой системе кристаллов различных структурных механизмов изменений 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 и значимость работы заключается в результатах комплексных исследований кристаллов системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$, включающих рентгеноструктурные исследования, исследования проводимости, оптических свойств и термодинамических характеристик. Комплексный подход к исследованиям позволил установить влияние катионного замещения на кинетику и температуру фазовых переходов, показать, 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 $K_3H(SO_4)_2$ и $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Впервые обнаружено формирование суперпротонной фазы в кристаллах-суперпротониках при комнатной температуре. Установлено, что тригональная симметрия фазы кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ обусловлена соотношением заселенности позиций калий/аммоний и соответствующей координацией аммонийных групп, это приводит к разупорядочению позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, а также образованию динамически разупорядоченной системы водородных связей и, как следствие, появлению высокой проводимости уже при комнатной температуре. Показано, что в кристаллах $(K, NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ замещение атомов калия аммонием и появление дополнительных водородных связей аммонийных групп приводит к уменьшению проводимости примерно на два порядка, что одновременно свидетельствует о вкладе ионов калия в проводимость в соединении $(K, NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и доказывает участие двух типов носителей заряда в кристаллах.

Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор и экспериментальная часть в двух главах), основных результатов и выводов, списка публикаций по теме диссертации, списка литературы (95 наименований) и трех приложений; содержит 48 рисунков и 9 таблиц. Общий объем составляет 142 страницы.

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

В литературном обзоре (глава 1) даны общие сведения об ионной и протонной проводимости, водородных связях. Подробно описаны структурные особенности и свойства кристаллов-суперпротоников на примере $Rb_3H(SeO_4)_2$, $K_3H(SO_4)_2$, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Проведенный литературный обзор показал, что выбранная солевая система $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ ранее не изучалась.

В экспериментальной части (глава 2) описано получение монокристаллических образцов в системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$, а также получение экспериментальных данных методами растровой электронной микроскопии, термического анализа, импедансной спектроскопии, поляризованной микроскопии, а также структурного анализа с использованием различных источников излучения в широком диапазоне температур. Для водно-солевой системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ методом управляемого снижения растворимости выращены монокристаллы твердых растворов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$. Установлено, что в зависимости от состава исходного раствора выращенные кристаллы имеют различный габитус. Методом энергодисперсионного анализа однозначно зафиксировано наличие атомов азота в полученных кристаллах. Данный метод позволил также выделить три области по содержанию калия и аммония в образцах, соответствующие разбиению кристаллов по габитусу.

В главе 3 (экспериментальная часть) описывается исследование закономерных связей структуры и физических свойств кристаллов системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$. Для кристаллов $K_3H(SO_4)_2$, $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$, $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ были исследованы аспекты структурной обусловленности протонной проводимости, проведены исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравитационного анализа, исследовано поведение кристаллов в поляризованном свете при разных температурах. Для кристаллов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ по данным рентгеноструктурного анализа установлено, что в состав выращенных монокристаллов вошло от 3 до 6 % аммония. С ростом концентрации аммония 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, что обуславливает принципиальные изменения кинетики формирования суперпротонных фаз в сравнении с кристаллами $K_3H(SO_4)_2$.

Установлено, что тригональная симметрия фазы $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ обусловлена соотношением заселенности позиций K/N и соответствующей координацией групп NH_4 . Оси симметрии третьего порядка соответствует разупорядочение позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, что приводит к формированию системы динамически разупорядоченных водородных связей. Исследования диэлектрических свойств показали, что величина проводимости σ_{dc} увеличивается от $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 223 К до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 458 К. Обнаружено, что величина энергий активации проводимости ниже и выше температуры $T \approx 283 \text{ К}$ различна и равна 0.71 и 0.52 эВ соответственно. Эта температура, вероятно, соответствует структурному переходу с понижением симметрии кристаллов.

Показано, что появление высокой проводимости при повышении температуры в кристаллах $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, как и в соединении $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, связано с диффузией кристаллизационной воды, перестройкой системы водородных связей в частично динамически разупорядоченную и формированием каналов для движения ионов K^+ , причем только вдоль одного направления. По данным рентгеноструктурного анализа образцов $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ установлено, что в их состав вошло $\approx 4\%$ аммония. Сравнение данных для кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ показало, что замещение атомов K аммонием приводит к снижению температуры структурного перехода на $8 - 12^\circ$. В то же время появление дополнительных водородных связей групп NH_4^+ , блокирующих каналы проводимости ионов K^+ , приводит к уменьшению проводимости на 2 порядка, это одновременно свидетельствует о вкладе ионов K^+ в проводимость и подтверждает участие двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов.

Содержание диссертации изложено в логически последовательной форме. Стиль изложения в целом четкий и ясный. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Однако в ходе обсуждения диссертации Е.В. Селезневой возникли следующие замечания:

1. В работе сообщается, что концентрация подвижных протонов превышает концентрацию дефектов на несколько порядков (см. например, стр. 20), при этом каких либо оценок концентрацию дефектов в исследуемых кристаллах не приводится.

2. В п. 2.4 (глава 2) приводится описание физических основ метода импедансной спектроскопии. Подобное описание уместно было бы поместить в главу с литературным обзором.
3. На стр. 50 сообщается, что при проведении рентгеноструктурных экспериментов на дифрактометре Xcalibur S использовался режим съемки ω -скан с шириной фрейма 1° . Чем обусловлен выбор ширины фрейма в 1° ?
4. Для кристалла $(K_{0.43}NH_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (см. таб. 3.2.1 (при $T=295$ K)) указано, что $S=5.13$. Чем обусловлено такое большое значение качества подгонки?

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

Работа Селезневой Е.В. прошла многократную апробацию: 10 статей в журналах из перечня ВАК РФ и 30 выступлений на российских и международных конференциях. Автореферат диссертации и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание работы. Содержание автореферата Селезневой Е.В. «Особенности структуры кристаллов системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ и влияние катионного замещения на физические свойства» полностью соответствует содержанию диссертационной работы. Основные материалы диссертации, аргументация защищаемых положений и выводы в полной мере отражены в автореферате.

Диссертационная работа Селезневой Е.В. является законченным исследованием, вносящим вклад в структурную кристаллографию кристаллов «суперпротоников» системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$. Работа выполнена автором самостоятельно на актуальную тему, полученные результаты отличаются научной новизной и практической ценностью, достоверностью и обоснованностью.

Доклад Селезневой Е.В. по материалам диссертационной работы заслушан и обсужден 15 июня 2018 года на расширенном заседании кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского (протокол №11).

На основании вышеизложенного работа Селезневой Е.В. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, соответствующую всем критериям и требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Селезнева Елена Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата 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



Н.В. Сомов

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

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>

Подпись *Сомова Н.В., Чупрунова Е.В.*
Ученый секретарь ННГУ
Л.Ю. Черноморская
Тел. 462-30-21

