

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Тимакова Ивана Сергеевича «Исследование фазовых равновесий в водно-солевых
системах кислых сульфатов калия, рубидия и аммония и влияние катионного
замещения на их свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.3.20. Кристаллография, физика
кристаллов

Актуальность темы диссертационной работы Тимакова И.С. определяется необходимостью поиска твердых электролитов с высокой протонной проводимостью, не чувствительной или малочувствительной к влажности окружающей среды. Такие материалы находят применение в качестве мембран в различных электрохимических устройствах, таких как датчики парциального давления газов, топливные элементы и электролизеры. Среди среднетемпературных протонных проводников особое место занимают кислые соли щелочных металлов различной стехиометрии. Их физико-химические свойства в некоторых случаях могут быть улучшены путем гомогенного допирования, позволяющего расширить температурный интервал и устойчивость суперионного состояния. В настоящее время такой поиск носит хаотичный характер, что является существенным пробелом с точки зрения систематизации большого объема данных и превращения поиска в целенаправленный. Также практически не было исследовано фазообразование в многокомпонентных водно-солевых системах. Системный подход позволяет выявить общие закономерности фазообразования, а синтез твердых растворов с катионным замещением позволяет получать соединения с составом близким к стехиометрическому для фаз, не полученных на данный момент.

Цель работы состояла в выявлении закономерностей формирования суперпротонных фаз на примере многокомпонентных систем кислых сульфатов с катионами аммония, калия и рубидия.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- Впервые изучены фазовые равновесия в четырёхкомпонентных водно-солевых системах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C методом параллельных кристаллизаций.
- Определены условия воспроизводимого синтеза, характер и значения растворимости всех идентифицированных соединений и твёрдых растворов на их основе в указанных системах.
- Впервые для кислых солей сформулирован критерий реализации твердых растворов с сохранением структурного типа на основе соотношения размеров катионов.

- Впервые показано существование непрерывного ряда твёрдых растворов $K_3H(SO_4)_2$ – $Rb_3H(SO_4)_2$. Предсказаны и экспериментально реализованы фазовые переходы при катионном замещении $K \rightarrow Rb$, определен температурный диапазон существования высокотемпературной фазы.
- Впервые показано существование ограниченного ряда твёрдых растворов $(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и исследованы свойства кристалла $(K_{0.3}Rb_{0.7})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ по составу близкого к чистому соединению $Rb_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (к настоящему времени не получено).

Немаловажную роль в успешном проведении экспериментальных исследований сыграл тщательный анализ большого объема литературного материала, проведенный автором в обзоре литературы. Благодаря критическому анализу предыдущих исследований, автором обоснована **цель** исследования и сформулированы **задачи** ее достижения.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений и заключается в следующем:

- Выявленные в диссертационной работе закономерности позволяют, как оптимизировать поиск новых фаз суперпротонников в других многокомпонентных солевых системах, так и целенаправленно реализовывать суперпротонные фазовые переходы в кислых солях.
- Были получены твердые растворы, характеризующиеся высокими значениями протонной проводимости, которые могут быть использованы в качестве активного элемента водородного сенсора.
- Данные по фазовым полям и растворимостям кислых сульфатов могут быть использованы для практических применений на химических производствах.

Результаты исследований основаны на воспроизводимых экспериментальных данных, полученных путем применения общепринятых методик, а также методик, доработанных для исследования водно–солевых систем. Комплексный подход и использование современных взаимодополняющих методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**, а сформулированные выводы – **обоснованными**.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных журналах и апробированы на российских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа изложена на 128 страницах машинописного текста, иллюстрирована 43 рисунками и 25 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 122 наименования. Работа состоит из введения, 4 глав (обзора литературы и 3 экспериментальных глав), заключения и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследований, определены объекты исследования, указаны научная новизна работы, её теоретическая и практическая значимость и сформулированы основные результаты и положения, выносимые на защиту, апробация работы, а также личный вклад автора.

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору литературы, в котором рассмотрены общие характеристики солей семейства, классификация водородных связей и типов их сеток, механизмы протонной проводимости, основные группы и представители твёрдых кислых солей. Проведен анализ структур и Р-Т фазовых диаграмм в группе кристаллов $M_3H(AO_4)_2$ ($M = K, NH_4, Rb; A = S, Se$). Показано, что поиск новых составов суперпротонников носит хаотичный характер, а фазообразование в многокомпонентных водно-солевых системах практически не исследовано. Использование концепции длины водородной связи и зависимости энергии связи от ее длины позволило по-новому интерпретировать литературные данные и сформулировать цель и задачи работы.

Во второй главе описаны методы выращивания монокристаллических образцов, рассмотрен подход к исследованию четырёхкомпонентных водно-солевых систем, а также экспериментальные методы изучения их свойств (рентгенофазовый анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, синхронный термический анализ, импедансная и поляризационная микроскопии).

Третья глава состоит из трех частей, посвященных исследованию сложных четырёхкомпонентных водно-солевых систем $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ и $Rb_2SO_4-(NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$. Для каждой из систем приведены диаграммы фазовых равновесий, с помощью которых удалось определить условия воспроизводимого получения для кристаллов 21 индивидуального соединения и 15 твердых растворов. Проведен анализ образования твердых растворов на основе соотношения размеров катионов в многокомпонентных системах кислых сульфатов, что позволило сформулировать критерий реализации твердых растворов с сохранением структурного типа.

Четвертая глава посвящена исследованию физико-химических свойств твёрдых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ и $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в широком диапазоне составов. Комплексный анализ данных по проводимости и термическим свойствам для моно- и поликристаллических образцов, а также наблюдение монокристаллов в поляризованном свете, позволило точно установить факт наличия фазового перехода и его температуру.

В заключение работы автор делает **выводы** на основе полученных экспериментальных результатов, демонстрируя умение систематизировать и обобщать.

материал. Следует отметить большой объем выполненной экспериментальной работы, а также особую аккуратность и внимательность автора при обработке большого массива полученных данных. Диссертация хорошо структурирована, содержит необходимое количество качественно выполненных иллюстраций, что облегчает восприятие материала. Утверждения и выводы, сделанные в работе, подтверждены экспериментальными данными и **научно обоснованы**.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В подписи к рисункам 4.5 и 4.6, 4.14 указано «Температурные зависимости сигнала ДСК и ТГ», при этом представлены только графики ДСК. Были ли сняты кривые ТГ для данных образцов?
2. При обсуждении термических свойств $Rb_3H(SO_4)_2$ и $(Rb,K)_3H(SO_4)_2$ на стр. 89 «При $x=0.2-0.4$ появляется новый эндотермический пик, по температуре расположенный ниже температуры распада». Не указано, к какому процессу он может быть отнесен.
3. Исследование термических свойств $K_3H(SO_4)_2$, характеризующегося замедленной кинетикой перехода, было проведено с использованием ступенчатого нагрева с длительными временными выдержками, не указаны их продолжительность и диапазон температур.
4. Стр. 96 «Протонная проводимость группы кристаллов $M_3H(AO_4)_2$ хорошо изучена», но при этом автор диссертации не проводит сравнение полученных им значений проводимости с литературными данными для $K_3H(SO_4)_2$ и $Rb_3H(SO_4)_2$.
5. Сохраняется ли целостность монокристалла $M_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в процессе удаления кристаллогидратной воды при исследовании проводимости в режиме нагрева?
6. Согласно рисунку 3.5(а) монокристаллы $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ имеют игольчатую форму. Как был подготовлен образец для измерений проводимости? Учитывалось ли кристаллографическое направление при исследовании протонной проводимости? Наблюдалась ли анизотропия свойств?
7. В главе 2 приведено подробное описание метода импедансной спектроскопии, но, к сожалению, в работе не представлен ни один спектр импеданса.
8. Чем может быть обусловлен более ярко выраженный рост проводимости при выделении кристаллогидратной воды у $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ по сравнению с другими представленными на рисунке 4.16 соединениями (кривые нагрева), которые также являются кристаллогидратами. Возможно, образцы имели разную предысторию, например, некоторые из них были предварительно прогреты?

9. Коррелирует ли пороговое значение энергии (длины) водородных связей, при превышении которого происходит их разупорядочение, для кристаллов $M_3H(SO_4)_2$ и соединений с другой стехиометрией, например MH_2PO_4 ?

Ряд неточностей и опечаток:

1. Ошибки в формулах соединений $(K_xRb_{x-1})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (стр. 101) и $K_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (подписи к рисункам 4.14 и 4.15).
2. В Таблице 4.7 не представлена ошибка определения параметров элементарной ячейки для твердых растворов $(K,Rb)HSO_4$.
3. На стр.108 «для монокристаллических образцов под номером 8 и 9» на рисунке номера не указаны.

Указанные замечания не снижают значимости диссертационного исследования, выполненного на высоком научном уровне. Диссертация отвечает требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор – Тимаков Иван Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,
с.н.с. лаборатории ионики твердого тела
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии твердого тела и механохимии СО РАН



Багрянцева Ирина Николаевна

10.11.2023

Контактные данные:

тел.: +7(383)233-24-10*1529, e-mail: IrinaB1989@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
зашита диссертация 02.00.21 – химия твердого тела

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18 (ИХТМ СО РАН)
тел.: +7(383)233-24-10*1529, e-mail: IrinaB1989@mail.ru

Согласна на обработку персональных данных.

Багрянцева Ирина Николаевна

Подпись И.Н. Багрянцевой заверяю.

Ученый секретарь ИХТМ СО РАН

доктор химических наук



Шахтшнейдер Татьяна Петровна