

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Петровой Ольги Борисовны

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

Диссертационная работа Тимакова Ивана Сергеевича посвящена исследованию четырёхкомпонентных водно-солевых систем сульфатов калия, рубидия и аммония, а так же исследованию влияния катионного замещения на свойства полученных твёрдых растворов.

Актуальность темы и цель диссертационной работы. Современное развитие альтернативной энергетики тесно связано в том числе и с водородными технологиями. На базе соединений, центральным свойством которых является высокая протонная проводимость, уже создано большое количество электрохимических устройств, таких как топливные элементы, электролизёры, сенсоры, мембранные реакторы и др. Ряд кислых солей, представляющих большое семейство $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$ (где $M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$) – также характеризуется высокими значениями протонной проводимости. Высокая протонная проводимость ($\sigma \sim 10^{-2}$ См/см) кислых солей является собственной, связана с особенностями кристаллической структуры, не зависит от влажности и не требует создания в структуре дефектов или введения легирующих добавок. Проблемы практического применения суперпротоников обусловлены неустойчивостью суперпротонной фазы по отношению к реакции дегидратации. Этим и обусловлен поиск новых фаз с высокой термической стабильностью. Такой поиск, однако, носит хаотичный характер, что является существенным пробелом с точки зрения систематизации большого объема данных и превращения поиска в целенаправленный. Очевидно, что сравнительный анализ большого объема данных по фазовым диаграммам позволит выявить

критерии существования как отдельных фаз, так и твердых растворов на их основе.

При динамическом разупорядочении сетки водородных связей в результате фазового перехода возникает состояние с высокой собственной протонной проводимостью. Такие фазовые переходы наблюдаются, однако, не для всех соединений семейства, поэтому, не решенный к настоящему времени, вопрос критериев реализации фазовых переходов является одним из центральных, тесно связанным с фундаментальной проблемой беспорядка в твердом теле и его структурной обусловленностью. Соответственно, управление фазовыми переходами за счет изменения длины водородной связи путем предложенного в данной работе катионного замещения представляются имеющими **научную новизну и практическую значимость**. Таким образом, **актуальность** работы не вызывает сомнений.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

- Впервые изучены фазовые равновесия в трех четырехкомпонентных водно-солевых системах: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C методом параллельных кристаллизаций.
- Отработан метод кристаллизации и определены условия воспроизводимого синтеза, характер и значения растворимости всех идентифицированных соединений и твердых 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 твердых растворов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Предсказаны и экспериментально реализованы фазовые переходы при катионном замещении $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$, 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 $(K_{0.3}Rb_{0.7})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$.

Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов

Полученные соединения твердых растворов в системах $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ характеризуются высокими значениями протонной проводимости и могут быть применены в качестве активного элемента водородного сенсора.

Выявленный критерий реализации твердых растворов и метод катионного замещения позволяют, как оптимизировать поиск новых фаз суперпротоников в других многокомпонентных солевых системах, так и целенаправленно реализовывать суперпротонные фазовые переходы в кислых солях.

Данные по фазовым полям и растворимостям кислых сульфатов могут использоваться для практических применений в образовательном процессе и на химических производствах.

Целью представленной работы являлось выявление закономерностей формирования суперпротонных фаз на примере многокомпонентных систем кислых сульфатов с катионами аммония, калия и рубидия.

Для достижения цели работы, поставленные **задачи** можно разделить на две группы: исследование фазообразования в трех четырёхкомпонентных водно-солевых системах: $(NH_4)_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, $(NH_4)_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ и исследование свойств полученных кристаллов, в частности тепловых свойств и зависимости проводимости от температуры и

Надежность и достоверность результатов, полученных в работе, основана на значительном количестве экспериментов, внутренней согласованности, воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных

инструментальных методов исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, атомно-эмиссионная спектрометрия, синхронный термический анализ, импедансная спектроскопия, поляризационная микроскопия.

Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературы по теме диссертационного исследования; планировании и проведении синтезов; выращивании кристаллов; осуществлении спектральных и дифракционных исследований; обработке экспериментальных данных и публикации полученных результатов.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и основных выводов, списка литературы и приложения. Общий объём работы 128 страниц (включая Приложение на 8 страницах). Диссертационная работа содержит 43 рисунка и 25 таблиц. Список цитируемой литературы включает 122 наименований.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения о личном вкладе автора, апробации и структуре диссертационной работы.

В **главе 1** приводятся общие сведения об ионной проводимости и ее частном случае – протонной и суперпротонной проводимости, водородной связи, типах протонного беспорядка. Рассматриваются основные структурные механизмы переноса протонов и механизмы проводимости в кристаллах с упорядоченными и разупорядоченными водородными связями. Кроме того, описываются физико-химические свойства, структура и особенности фазовых переходов в группах изученных кислых солей. Показано, что поиск новых составов суперпротоников носит хаотичный характер, а фазообразование в многокомпонентных водно-солевых системах

практически не исследовано. Проведен анализ структур и Р-Т фазовых диаграмм в группе кристаллов $MHAO_4$ и $M_3H(AO_4)_2$ ($M = K, NH_4, Rb$; $A = S, Se$). На примере кристаллов $M_3H(AO_4)_2$ показано, что использование концепции длины водородной связи и зависимости энергии связи от ее длины позволило по-новому интерпретировать как литературные данные, так и предсказать фазовый переход в твердых растворах $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$. Обосновывается актуальность и значимость исследования, сформулированы цели и задачи работы.

В главе 2 описывается методология исследования сложных четырёхкомпонентных водно-солевых систем, а также основные экспериментальные методы исследования, которые использовались в работе.

В главе 3 описаны исследования следующих 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 $Rb_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$. В указанных системах впервые определены условия воспроизводимого синтеза, характер и значения растворимости всех идентифицированных соединений и твёрдых растворов на их основе (21 индивидуальное соединение и 15 твердых растворов).

Проведен анализ реализации твердых растворов на основании соотношения размеров катионов и даны обобщённые выводы о существовании твердых растворов в группах сложных кислых сульфатов $MHSO_4$, $M_3H(SO_4)_2$ и $M_5H_3(SO_4)_4$ при условии сохранения структурного типа.

В главе 4 представлены результаты исследования физико-химических свойств полученных кристаллов твёрдых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ (где $x = 0 - 1$), $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (где $x = 0.3 - 1$) и $K_xRb_{1-x}HSO_4$ (где $x = 0 - 1$).

Представлены данные по структуре, параметрам решетки, тепловым свойствам и изменению доменной структуры при нагревании для твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$. Доказано наличие фазовых переходов в этих твердых растворах и показано, что изменение длины водородной связи при

катионном замещении приводит к реализации суперпротонного фазового перехода.

Для кристаллов твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (где $x = 0.3 - 1$) продемонстрировано влияние как катионного замещения, так и морфологии образцов на процессы дегидратации, сопровождающиеся разупорядочением протонной подрешетки и возникновением высокой проводимости. Полученные данные обсуждаются с точки зрения структуры и механизмов проводимости.

Для кристаллов твердых растворов $K_xRb_{1-x}HSO_4$ (где $x = 0 - 1$) показано, что катионное замещение не оказывает существенного влияния на свойства кристаллов в части реализации суперпротонных фазовых переходов.

В разделе **Основные результаты и выводы** сформулированы основные полученные в ходе работы научные результаты.

При общем положительном впечатлении от диссертационной работы Тимакова И.С., следует, тем не менее, сделать ряд **замечаний**:

1. В методическом разделе (пункт 2.7) указан термогравиметрический анализ (ТГА). В дальнейшем в работе нет ссылок на результаты этого анализа, хотя они были бы интересны для подтверждения разложения кристаллогидратов. Видимо эти данные были получены, о чем говорит фраза «На рисунке 4.18 представлены результаты ДСК и ТГА...» (стр. 107) и указание на потерю массы в тексте, но на рис. 4.18 представлены только данные ДСК.
2. На кристаллизацию кислых солей и кристаллогидратов и фазовые переходы в них большое влияние оказывает не только температура процесса, но и давление и влажность. В работе часто упоминается комнатная температура. Хотелось бы более точно определить диапазон температур, давления и влажности, понимаемых в работе под «комнатными».
3. В работе проведено исследование реального соотношения катионов в полученных кристаллах ряда $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ (где $x = 0 - 1$) (табл. 4.1 и 4.2). Написано, «Составы полученных монокристаллов $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$ соответствуют составам исходных растворов [120]»,

однако из таблиц. 4.1 и 4.2 следует, что составы кристаллов, выращенных из растворов с соотношением K/Rb 2/8, 3/7, 4/6, 7/3 и 8/2 отличаются от номинальных. Во всех случаях, кроме последнего наблюдается недостаток K относительно Rb. Коэффициент распределения ионов между раствором и кристаллом не обсужден.

4. На некоторых рисунках и таблицах встречаются англоязычные обозначения осей и надписи (например, рис. 3.7, 4.11, 4.12, табл. 4.3).
5. В автореферате диссертации содержатся многочисленные опечатки, служебные пометки и технические ошибки, в частности, задваивается список публикаций.

Несмотря на сделанные замечания, работа производит очень хорошее впечатление, как по объему полученных результатов, так и по их теоретическому осмыслению.

Содержание автореферата правильно отражает содержание диссертационной работы. Основные материалы диссертационной работы, идеи, выводы и рекомендации, личный вклад автора отражены в автореферате. Основные результаты диссертации изложены в 7 публикациях в российских и зарубежных высокорейтинговых реферируемых научных изданиях, в том числе в журналах «Crystals», «Chemical Physics», «Кристаллография», «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», и представлены на 26 российских и международных научных конференциях.

Результаты работы И.С. Тимакова могут быть рекомендованы для использования в следующих организациях Российской Федерации, деятельность которых лежит в области исследования и производства твердых протонных и суперпротонных проводников: Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, Институт проблем химической физики РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Воронежский государственный технический университет.

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты и положения, ее структура и содержание соответствует заявленным целям исследования. Достоверность полученных результатов и положений подтверждена большим объемом проведенных исследований с использованием взаимодополняющих современных методов, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике. Основные научные результаты диссертации прошли апробацию и были представлены на российских и международных конференциях.

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, с учетом соответствия специальности 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов

Диссертация И.С. Тимакова «Исследование фазовых равновесий в водно-солевых системах кислых сульфатов калия, рубидия и аммония и влияние катионного замещения на их свойства» соответствует специальности 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов по направлениям исследований п. 3. «Атомная и электронная структура кристаллов», п. 4. «Динамика и термодинамика кристаллической решетки. Фазовые переходы и метастабильные состояния», п. 5. «Физика кристаллизации. Методы получения кристаллов, пленок, композиционных материалов, микро- и наноструктур. Аддитивные методы. Фазовые равновесия и диаграммы состояния. Механизмы образования дефектов в кристаллах», п. 13. «Явления переноса в кристаллах (электро- и теплопроводность; термоэлектрические, гальвано- и термомагнитные эффекты)».

Диссертационная работа И.С. Тимакова «Исследование фазовых равновесий в водно-солевых системах кислых сульфатов калия, рубидия и аммония и влияние катионного замещения на их свойства» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на

