

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Багрянцевой Ирины Николаевны  
«СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ  
СМЕШАННЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ И ДИГИДРОФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ  
МЕТАЛЛОВ», представленной на соискание учёной степени  
кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела

Создание электрохимических твердотельных устройств, таких как датчики парциального давления газов, электрохромные дисплеи, реакторы (де)гидрирования углеводородов, водородные насосы, электролизеры для получения водорода, топливные элементы, ионисторы, электрохимические аккумуляторы. требует разработки новых протонных твердых электролитов с высокой униполярной проводимостью. Поэтому, исследование фазовых превращений, электротранспортных и термических свойств в системах  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  где  $x=0.01-0.95$  и  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  где  $x=0.01-0.3$  в зависимости от состава электролита, а также модификация наиболее значимых соединений методом гетерогенного допирования, является своевременной и актуальной задачей диссертационной работы.

Автором работы детально исследована проводимость соединений  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  ( $x=0.01-0.3$ ) и  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  ( $x=0.01-0.95$ ) при гомогенном замещении по аниону и катиону. Впервые показано, что введение  $HSO_4^-$  в  $CsH_2PO_4$  в области составов  $x=0.01-0.3$  приводит к увеличению низкотемпературной проводимости до 4 порядков величины в зависимости от состава и исчезновению суперионного фазового перехода при  $x \geq 0.15$ . Рост протонной проводимости обусловлен ослаблением системы водородных связей и увеличением подвижности протонов. Установлены особенности структурных изменений  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  ( $x=0.01-0.3$ ). Впервые установлен эффект стабилизации высокотемпературной фазы, изоструктурной  $CsH_2PO_4$  ( $Pm\bar{3}m$ ), с  $x=0.15-0.3$  при комнатной температуре, и показана ее замедленная релаксация в низкотемпературную модификацию в зависимости от термодинамических условий.

Практическая ценность работы заключается в обнаружении высокой суперионной проводимости соединений  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  ( $x=0.15-0.3$ ) и стабильности вплоть до  $200^\circ C$  в условиях низкой относительной влажности, в установлении высокой протонной проводимости ( $\sim 10^{-2}$  См/см при  $180^\circ C$ ) композиционных электролитов на основе ряда смешанных солей, стабильная в течение длительного времени, что создает перспективы использования композиций в качестве протонных мембран среднетемпературных электрохимических устройств ( $130-200^\circ C$ ).

В качестве пожелания следует заметить, что для получения фундаментальных результатов по дигидрофосфату калия и цезия исследования целесообразно проводить на монокристаллах.

В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность представленных в работе результатов и обоснованность выводов подтверждается большим количеством экспериментальных данных, их статистической обработкой, использованием дополняющих друг друга методов исследований. Полученные автором результаты надежны и представляют несомненный практический интерес. Обсуждение представленных результатов было проведено на конференциях и совещаниях международного уровня.

По своей актуальности и объему исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Багрянцевой И.Н. «СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ И ДИГИДРОФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ» полностью отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Багрянцева Ирина Николаевна, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

д.х.н., проф. каф. Химии

Саратовского государственного

технического университета имени Гагарина Ю.А.

410054, Саратов, ул. Политехническая, 77

Тел.: +7 919 831 9405

[vgoft@rambler.ru](mailto:vgoft@rambler.ru)

В.Г. Гофман

16.06.2014

Подпись профессора Гофмана Владимира Георгиевича

заверена:

Ученый секретарь Ученого совета СГТУ имени Гагарина Ю.А.

ст.н.к. проф.



П.Ю. Бочкарев

16.06.2014