

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Багрянцевой Ирины Николаевны "Среднетемпературные протонные проводники на основе смешанных гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН. Работа содержит 129 страницы машинописного текста, включающего 48 рисунков и 8 таблиц. Диссертация состоит из трех глав и завершается выводами. Список использованной литературы состоит из 118 источников и включает работы отечественных и зарубежных авторов.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в российских и международных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 21 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Актуальность темы и направление исследования

Поиск твердых электролитов с высокой протонной проводимостью, не чувствительной или малочувствительной к влажности окружающей среды, является одним из приоритетных направлений, определяющих дальнейшее развитие современной техники и электрохимической энергетики. Такие материалы находят применение в различных электрохимических устройствах – датчики парциального давления газов, электрохромные дисплеи, реакторы (де)гидрирования углеводородов, водородные насосы, электролизеры для получения водорода, топливные элементы, ионисторы, электрохимические аккумуляторы. Среди низко- и среднетемпературных протонных проводников особое место занимают кислые соли щелочных металлов с общей формулой $M_nH_m(АO_4)_p$ - (ди)гидро- фосфаты, сульфаты, селенаты щелочных металлов, обладающие суперионной протонной проводимостью при 130-250°C. Их физико-химические свойства и целевые характеристики могут быть улучшены путем гомогенного или гетерогенного допирования, позволяющего расширить температурный интервал и устойчивость суперионного состояния. Однако имеющиеся в литературе сведения о таких системах ограничены и нуждаются в уточнении; нет полной ясности и в вопросе о механизмах переноса протонов в таких материалах.

Таким образом, диссертационная работа Багрянцевой И.Н., направленная на получение новых смешанных кислых солей $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.3$), $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.95$) и композиционных электролитов на основе некоторых выбранных составов, исследование их структуры, транспортных свойств, подвижности носителей заряда и термической устойчивости, несомненно, является **актуальной**, а поставленные в работе цели и задачи обладают научной и практической значимостью. Актуальность и важность проблематики работы подтверждает также включение в планы научных исследований ИХТТМ СО РАН в соответствии с «Программой научных исследований государственных академий наук», поддержка Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-08-01339 и 14-03-31697), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты № 03У/01-11 и 03У/04-12 (программа «У.М.Н.И.К») и Интеграционных проектов УрО РАН – СО РАН № 120 и № 105.

Научная новизна

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

- детально исследована проводимость смешанных солей $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.3$) и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.95$);

- обнаружено увеличение низкотемпературной проводимости до 4 порядков величины и снижение температуры перехода в суперионное состояние при частичном замещении дигидрофосфат-анионов на гидросульфат-анионы в твердых растворах $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$;

- установлен эффект стабилизации высокотемпературной фазы $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.15-0.3$), изоструктурной фазе CsH_2PO_4 (Pm3m), при комнатной температуре;

- исследован фазовый состав смешанных солей $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ при варьировании состава в диапазоне $x=0.01-0.95$;

- исследованы транспортные и термические свойства композиционных электролитов на основе высокодисперсных оксидов кремния и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ в зависимости от состава соли и морфологии гетерогенного компонента, определены оптимальные с точки зрения транспортных свойств композиции.

В основе каждого результата лежат выполненные автором фундаментальные исследования с использованием комплекса современных экспериментальных и расчетных методов.

Практическая ценность работы

Практическая ценность работы заключается в следующем:

- получены новые суперионные протонные проводники $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.15-0.3$) без скачка фазового перехода, обладающие стабильными значениями проводимости вплоть до 200°C в условиях низкой относительной влажности;

- получены новые композиционные материалы с суперионной протонной проводимостью, стабильной в течение длительного времени, и приемлемыми для практического использования в электрохимических устройствах механическими свойствами;

- показано существенное влияние малых добавок ($x < 0,05$) на свойства смешанных солей обеих изученных систем $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$, что важно при практическом использовании данных материалов.

Полученные данные позволяют рекомендовать исследованные в диссертационной работе материалы для апробирования в качестве протонпроводящих мембран в электрохимических устройствах.

Степень обоснованности выбора методов исследования и достоверность полученных данных

Для получения смешанных солей $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ были использованы традиционные для таких систем приемы: медленное изотермическое испарение из водных растворов при комнатной температуре; многократное механическое смешение исходных компонентов с последующим прогревом прессованных образцов при повышенных температурах. Это позволило получить продукты заданного состава, пригодные для дальнейшего исследования.

Для исследования фазового состава и структуры смешанных кислых солей $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ вполне обоснованно использованы методы рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии в варианте НПВО. Химический состав образцов контролировали методами атомно-абсорбционной спектроскопии, эмиссионной пламенной фотометрии, дифференциальной фотокалориметрии. Физико-химические свойства изучены традиционно применяемыми для этих целей методами термического анализа. Измерения транспортных свойств с полным основанием проводили на переменном токе методом электрохимического импеданса. Подвижность протонов исследовали методом ЯМР. Для некоторых образцов композитов была использована

электронная микроскопия высокого разрешения. Все измерения были выполнены на современном прецизионном оборудовании.

Таким образом, использованные в работе методы исследования **выбраны вполне обоснованно** и отвечают современным тенденциям в химии твердого тела.

Достоверность полученных данных обеспечена обоснованным выбором методик синтеза и аттестации исследуемых образцов, а также использованием комплекса современных экспериментальных методов исследования их структуры, физико-химических и транспортных свойств.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Диссертационная работа И.Н. Багрянцевой представляет собой цельное исследование, результат которого заключается в комплексном описании физико-химических, структурных и транспортных характеристик смешанных кислых солей $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ в диапазоне составов $x=0.01-0.3$ и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.95$), а также композитов, полученных при гетерогенном допировании некоторых выбранных составов высокодисперсными оксидами кремния различной морфологии.

На основе данных рентгеновской дифракции и термического анализа установлен фазовый состав образцов. На основании температурных зависимостей проводимости и кривых ДСК определены температуры перехода смешанных кислых солей в суперионное состояние. Методом ЯМР оценена подвижность ионов водорода; полученные данные сопоставлены с результатами структурного анализа и ИК-спектроскопии. Сделаны и обоснованы предположения о механизмах транспорта протонов и их трансформации при замещении по катинной и анионной подрешетке и гетерогенном допировании.

Благодаря комплексным исследованиям, выполненным автором, в ходе работы обнаружен эффект существенного влияния малых добавок ($x<0,05$) на свойства смешанных солей $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$, отвечающий за резкий рост проводимости низкотемпературных модификаций, и сделана попытка дать ему объяснение на основе представлений о трансформации системы водородных связей. Кроме того, обнаружен эффект стабилизации высокотемпературной фазы $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.15-0.3$), изоструктурной фазе CsH_2PO_4 (Pm3m), при комнатной температуре, что отражается в исчезновении суперионного фазового перехода. Исследован процесс замедленной релаксации указанных метастабильных высокотемпературных фаз вблизи комнатной температуры. Получены интересные в практическом отношении композиционные электролиты с суперионной протонной проводимостью.

Следует особо отметить, что при получении и исследовании протонных проводников автор опирался на ставшие уже классическими теоретические и экспериментальные подходы к исследованию гетерогенных систем, разработанные ранее его коллегами в Лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН.

Характеризуя диссертационную работу в целом, следует отметить, что в ней представлен обширный экспериментальный материал. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Выводы большей частью соответствуют полученным автором результатам. В то же время, некоторые фрагменты диссертационной работы вызывают вопросы и замечания, перечень которых приведен ниже.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Диссертационная работа содержит очень большой по объему литературный обзор. На мой взгляд, его можно было бы существенно сократить и в то же время дополнить, обобщив литературные данные о структуре и физико-химических свойствах фаз в таблицах и приведя фазовые диаграммы обсуждаемых систем.
2. На мой взгляд, постановка задачи исследования сформулирована слишком расплывчато.
3. Описание синтеза исследуемых соединений (разд. 2.1) не дает полного представления об условиях их получения. Поэтому при чтении главы 3, содержащей экспериментальные результаты и их обсуждение, в ряде случаев возникают сомнения относительно состава образцов, а именно, возможности частичной дегидратации при синтезе.
4. Судя по кривым температурных зависимостей (рис. 12, 25 31, 34), измерения проводимости в режиме охлаждения начинались при температуре дегидратации, а для некоторых твердых растворов даже выше. Оправданно ли это? Восстанавливается ли заданный химический состав образцов при охлаждении?
5. Почему автор использует термин «гомогенное замещение» по катиону и аниону, несмотря на то, что далеко не всегда при замещении получены однофазные твердые растворы?
6. Известны ли фазовые диаграммы квазибинарных систем $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4$ $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4$? Сведения о фазовых равновесиях в данных системах представляются совершенно необходимыми для корректной интерпретации физико-химических свойств образцов $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ и $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$. Непонятно, почему в работе не приведены литературные сведения о

фазовых диаграммах или (при их отсутствии) не сделана попытка их построить или уточнить. Для этого у автора есть необходимые данные: результаты рентгеновской дифракции, термического анализа и температурные зависимости проводимости (чувствительные к фазовым переходам) для всех образцов. Построение или уточнение фазовой диаграммы является очень важным, фундаментальным научным результатом и значительно повысило бы ценность работы. Не опираясь на фазовую диаграмму, легко допустить ошибки в интерпретации данных фазового и термического анализа.

7. К сожалению, автор не делает различия между истинно устойчивыми и метастабильными фазами; это сильно затрудняет интерпретацию результатов, полученных для квазибинарной системы $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4$, по-видимому, очень склонной к образованию метастабильных фаз. Привязка к фазовой диаграмме и четкое разграничение по устойчивости значительно облегчили бы обсуждение фазового состава и транспортных свойств образцов $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$.
8. Стр. 44, последний абзац (описываются литературные данные): при составе $50\text{CsHSO}_4 \cdot 50\text{CsH}_2\text{PO}_4$ (т.е. 1:1) равновесными фазами никак не могут быть $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (т.е. 3:2) и $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (т.е. 2:1), это противоречит взаимному расположению фаз на фазовой диаграмме квазибинарной системы $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4$. Следовало бы критично отнестись к такому утверждению авторов цитируемой работы и отметить это.

Высказанные замечания не снижают ценности полученных результатов и не затрагивают основного содержания работы и выводов.

Оценивая работу в целом, можно заключить, что в диссертационной работе И.Н. Багрянцевой получены ценные в научном и прикладном отношении результаты, на основании которых сделаны обоснованные выводы. Таким образом, диссертационная работа И.Н. Багрянцевой на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена **научная задача** получения новых суперионных протонных проводников на основе смешанных кислых солей (дигидрофосфата и гидросульфата) цезия и калия, а также установлены закономерности влияния соотношения компонентов в квазибинарных системах $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4$ и гетерогенного допирования оксидом кремния на фазовый состав, структуру, транспортные и термические свойства. Диссертация **полностью соответствует** требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного

Постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По актуальности, новизне и практической значимости, объему и достоверности результатов, глубине выводов, уровню решения поставленных задач диссертационная работа Багрянцевой Ирины Николаевны «Среднетемпературные протонные проводники на основе смешанных гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов» в полной мере отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

главный научный сотрудник
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
доктор химических наук
620219, г. Екатеринбург,
ул. Академическая, 20,
ovbushkova@rambler.ru

Бушкова

О.В. Бушкова

Подпись О.В. Бушковой заверяю:
И.о. Ученого секретаря
ИВТЭ УрО РАН,
кандидат химических наук



А.О. Козинцева

18 июня 2014 г.