



10.06.14 № 15324/10-2171/449

Отзыв официального оппонента на диссертацию

Багрянцевой Ирины Николаевны «СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ И ДИГИДРОФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Благодаря высокой униполярной проводимости в области средних температур протонные электролиты находят применение в различных электрохимических устройствах, таких как топливные элементы, электрохимические аккумуляторы, водородные насосы и т.д. Для широкого практического использования электролиты должны сохранять высокую протонную проводимость в широком диапазоне температур, влажности окружающей среды и величин прикладываемого потенциала.

Хотя кислые соли щелочных металлов с общей формулой $M_nH_m(AO_4)_p$ - (ди)гидрофосфаты, сульфаты, селенаты щелочных металлов - обладают высокой протонной проводимостью обусловленной структурными протонами ($\sim 10^{-2}$ См/см) в области средних температур (130-250°C) вследствие перехода в суперпротонное состояние, однако их применение сдерживается высокой растворимостью в воде, узким температурным диапазоном существования суперионной фазы, недостаточной химической и механической устойчивостью. Авторы предположили, что в смешанных солях, гомогенных или гетерогенных, удастся получить необходимые функциональные характеристики. В качестве объектов исследования авторы выбрали неизученные ранее смешанные соли $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ ($x=0.01-0.3$) и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ ($x=0.01-0.95$).

Работа изложена на 129 страницах печатного текста включая 48 рисунков, 8 таблиц, выводы и список литературы из 118 наименований, и состоит из Введения, трех глав и Выводов.

Во введении обосновывается актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цель и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 – литературный обзор. В обзоре рассмотрена возможность использования кислых солей щелочных металлов в качестве протонпроводящих мембран



электрохимических устройств. Описаны физико-химические свойства CsHSO_4 , CsH_2PO_4 , KH_2PO_4 , смешанных солей $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{CsHSO}_4$ и композитов на их основе, характеризующихся высокой протонной проводимостью. Рассмотрены особенности формирования водородных связей в кислых солях, их классификация и механизмы протонного транспорта.

В целом обзор изложен достаточно четко и подробно с обоснованием необходимости проведения данной исследовательской работы.

Глава 2 – экспериментальная часть, содержит описание методов синтеза солей и исследования их свойств.

В 3 главе приведены результаты исследования физико-химических свойств смешанных солей $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.3$) и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.95$), а также композитов, образующихся при добавлении SiO_2 .

Показано, что смешанные соли $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.15-0.3$) являются гетерогенными, в их составе преобладает ВТ суперионная фаза, что обеспечивает высокую протонную проводимость уже при средних температурах. При малых степенях замещения ($x=0.01-0.1$) смешанные соли являются разупорядоченными твердыми растворами изоструктурными НТ модификации $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (P21/m). Высокая проводимость таких растворов в области средних температур обусловлена их дефектностью.

В системе $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.95$) все смешанные соли характеризуются более высокими значениями НТ проводимости в сравнении с индивидуальными исходными солями. Авторы выделили две области составов: с $x=0.05-0.5$ и $x=0.6-0.95$ и показали, что высокая проводимость и низкая устойчивость составов с $x=0.05-0.5$ обусловлены образованием «поверхностной» менее стабильной фазы $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$, в то время как для составов с $x=0.6-0.95$ проводимость и более высокая устойчивость обусловлены калий содержащей фазой, изоструктурной $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (C2/c).

Показано, что в композитах, получаемых «нанесением» смешанных солей $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.7-0.9$) на высокодисперсные пористые носители (SiO_2), при содержании последнего менее 50%, сохраняется высокотемпературная проводимость и наблюдается повышение низкотемпературной проводимости почти на порядок, что важно для практического применения.

Практическая ценность работы. Найденны системы, характеризующиеся высокой протонной проводимостью и стабильностью работы в течение длительного времени при



температуре до 200 °С, что делает их привлекательными для практического использования.

Достоверность полученных экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов базируется на применении комплекса современных физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств твердого тела.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 21 международных и российских конференциях, опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах.

В целом, диссертация удовлетворяет требованиям новизны и достоверности полученных результатов.

Вместе с тем по диссертации И.Н. Багрянцевой есть ряд вопросов и замечаний.

1. Каким образом контролировалась влажность воздуха при определении протонной проводимости образцов? Поддерживалась ли влажность постоянной в экспериментах по определению зависимости проводимости от температуры?
2. Какова воспроизводимость свойств смешанных солей, получаемых механическим смешением?
3. Какова воспроизводимость свойств композитов, образующихся при добавлении SiO₂. Наблюдали ли авторы расслоение компонентов композита (смешанной соли и SiO₂) при нагревании таблеток до температуры плавления соли?
4. В работе в качестве добавок используется два типа различающихся по текстурным характеристикам SiO₂. Чем автор может объяснить наблюдаемые различия в проводимости композитов с используемыми SiO₂? Кроме того, поскольку функциональные свойства композитных материалов при введении добавок изменяются неаддитивно, то называть их «инертными» (стр. 15, 48) не стоит.
5. На стр. 7, 15, 45, 52 употреблено некорректное словосочетание «гетерогенное допирование».
6. Имеются опечатки связанные с использованием формульных индексов «x» и «y», затрудняющие восприятие материала, например, на стр. 111.

Сделанные замечания не затрагивают выводов и основных результатов работы. В целом диссертационная работа И.Н. Багрянцевой выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Основные научные положения доказаны, а выводы диссертации не вызывают сомнений, работа хорошо иллюстрирована, изложена ясным языком. Полученные новые данные могут быть использованы при создании



электрохимических устройств, а также в курсах лекций по физической химии и химии твердого тела. Реферат диссертации отражает ее содержание

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа **Багрянцевой Ирины Николаевны** «Среднетемпературные протонные проводники на основе смешанных гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов», удовлетворяет требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достоин присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Заведующий научно-техническим отделом

Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

доктор химических наук

Л.А. Исупова

«Подпись Л.А. Исуповой заверяю»

Ученый секретарь ИК СО РАН,

Кандидат химических наук



А.А. Ведягин

Исполнитель:

Исупова Любовь Александровна

(383) 3269603

isupova@catalysis.ru