

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.044.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 02 июля 2014 г. № 5

О присуждении Багрянцевой Ирине Николаевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Среднетемпературные протонные проводники на основе смешанных гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов» по специальности 02.00.21 – «химия твёрдого тела» принята к защите 30 апреля 2014 г., протокол № 2 диссертационным советом Д 003.044.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18), созданного Приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки от 08.09.2009 № 1925-292.

Соискатель Багрянцева Ирина Николаевна, 1989 года рождения, в 2011 году окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» (г. Новосибирск).

В 2014 году соискатель окончила обучение в очной аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук;

работает в должности стажера-исследователя в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории неравновесных твердофазных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук Пономарева Валентина Георгиевна, ведущий научный сотрудник Лаборатории неравновесных твердофазных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Бушкова Ольга Викторовна, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург;

Исупова Любовь Александровна, доктор химических наук, заведующий научно-техническим отделом прикладного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва) в своем положительном заключении, подписанном Ярославцевым Андреем Борисовичем, доктором химических наук, профессором, член-корр. РАН, заведующим сектором ионного переноса ИОНХ РАН, указала, что диссертационная работа Багрянцевой И.Н. является самостоятельным и завершенным исследованием, в котором решена актуальная научная задача получения новых протонпроводящих электролитов путем модификации кислых солей щелочных металлов методом гетерогенного допирования.

Соискатель имеет 25 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации - 25 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 4 работы. Общий объем работ - 50 печатных листов: 1 статья в зарубежном научном издании, 3 статьи в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 21 работа опубликована в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Пономарева, В.Г. Твердые растворы с суперпротонной проводимостью в системе $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--CsHSO}_4$ / В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева // Неорганические материалы. 2012. – Т. 48. - № 2. - С. 231–238.
2. Bagryantseva, I.N. Transport and structural properties of $(1-x)\text{CsHSO}_4\text{--}x\text{KH}_2\text{PO}_4$ mixed compounds / I.N. Bagryantseva, V.G. Ponomareva // Solid State Ionics. – 2012. - V. 225. - P. 250–254.
3. Багрянцева, И.Н. Особенности структурных и транспортных свойств соединений в системе $\text{CsHSO}_4\text{--KH}_2\text{PO}_4$ с высоким содержанием дигидрофосфата калия / И.Н. Багрянцева, Л.А. Дунюшкина, В.Г. Пономарева // Электрохимия. – 2013. – Т.49. - № 1. - С. 57-63.

На диссертацию и автореферат поступили 9 положительных отзывов. В отзывах отмечаются актуальность темы диссертационной работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. В отзыве зав. кафедрой неорганической химии Института естественных наук Уральского федерального университета им. Первого президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), д.х.н., профессора Анимицы И.Е. имеются вопросы: 1) чем вызвано увеличение проводимости при замещении $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4$; 2) какое соотношение между числом свободных мест и числом носителей тока должно быть реализовано для исследуемого типа солей, чтобы обеспечить наибольшие величины протонной проводимости. В отзыве профессора кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный

университет» (г. Краснодар), д.х.н., профессора Кононенко Н.А. содержатся замечания: 1) выбор модифицирующей добавки не обоснован; 2) не ясно, какие выводы сделаны автором на основании анализа годографа импеданса и выполнялись ли такие измерения для соединений другого состава. В отзыве профессора кафедры химии Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина д.х.н. Гоффмана В.Г. отмечается, что для получения фундаментальных результатов по дигидрофосфату калия и цезия исследования целесообразно проводить на монокристаллах. В отзыве профессора кафедры неорганической и физической химии Вятского государственного университета к.х.н. Л.А. Калининой содержатся вопросы: 1) проводились ли исследования стабильности проводимости высокотемпературной фазы анионзамещенного дигидрофосфата цезия в зависимости от влажности воздуха? 2) к какому типу дефектов относятся свободные позиции для протонов, возникающие при допировании? Замечания старшего научного сотрудника ФГБУН Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (г. С.-Петербург) к.ф.-м.н. Байкова Ю.М.: 1) не указаны тип дефектов и природа их подвижности при малых степенях замещения в соединениях $Cs(HPO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$; 2) откуда следует, что при химическом модифицировании CsH_2PO_4 HSO_4 -анионами число свободных позиций для протонов становится больше числа протонов. Замечания в отзыве профессора кафедры общей химии Новосибирского государственного университета, к.х.н., доцента Чупахина А.П.: 1) какая проводимость таблетированных образцов измерялась – объемная, поверхностная или их комбинация? 2) не указаны характеристики таблеток; 3) не проведен анализ соответствия импедансных кривых для таблетированных и монокристаллических образцов; 2) термодинамические свойства в работе не анализируются; 3) в работе не представлены фрагменты фазовых диаграмм. Замечания в отзыве старшего научного сотрудника Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (г. Москва) к.ф.-м.н. Гребенева В.В.: 1) почему проводимость образцов измерялась в режиме охлаждения? 2)

не приводится объяснения появления фазы Cs_2SO_4 и отсутствия фазы K_2SO_4 при синтезе соответствующих систем; 3) при обсуждении эффектов перколяции отсутствует график изотермической зависимости проводимости от состава композита. В отзыве ведущего научного сотрудника кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова к.х.н. Зиминой Г.В. высказано пожелание подробнее охарактеризовать полученные твердые растворы. Отзыв ведущего научного сотрудника Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) Горелова В.П. не содержал замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью и наличием трудов оппонентов в сфере исследований диссертационной работы; широкой известностью ведущей организации своими исследованиями в области твердых протонных электролитов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые протонные электролиты с высокой проводимостью на основе кислых солей с катионным и анионным замещениями, работающие в области температур 120-250 °С;

предложены оригинальные подходы к изучению фазового состава образующихся соединений, заключающиеся в детальном анализе взаимосвязи структурных, электротранспортных и термических свойств;

доказана зависимость электротранспортных свойств от особенностей фазообразования и образования твердых растворов в системах $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$. Впервые определена кристаллическая структура нового соединения семейства кислых солей щелочных металлов $\text{K}_{0.3}\text{Cs}_{0.7}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.3}(\text{HSO}_4)_{0.7}$;

установлено существенное влияние малых добавок анионов HSO_4^- на электротранспортные свойства CsH_2PO_4 , KH_2PO_4 .

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что рост протонной проводимости $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0-0.1$) и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.07$; $0.6-0.95$) обусловлен ослаблением системы водородных связей и увеличением подвижности протонов;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств твердых протонных электролитов, в том числе рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, КР-, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия высокого разрешения, термический анализ, импедансная спектроскопия;

изучен фазовый состав систем на основе кислых солей щелочных металлов $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.95$) и $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.3$);

изложены доказательства стабилизации высокотемпературной фазы смешанной соли $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ при $x=0.15-0.3$, изоструктурной CsH_2PO_4 (Pm3m) при комнатной температуре, и определены факторы, влияющие на скорость обратного фазового перехода в низкотемпературную модификацию;

раскрыта взаимосвязь между фазовым составом и электротранспортными и термическими свойствами в зависимости от соотношения компонентов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны высокопроводящие термически устойчивые составы смешанных солей и композиционных электролитов на их основе, перспективные для использования в электрохимических устройствах;

представлены надежные экспериментальные данные по влиянию замещения HSO_4^- анионами на протонную проводимость MH_2PO_4 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{K}$), представляющие интерес для целенаправленного регулирования свойств материалов протонных мембран.

Результаты диссертации И.Н. Багрянцевой могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях: Институте

физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (г. Москва), Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Новосибирском национальном исследовательском государственном университете, Новосибирском государственном техническом университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Уральском федеральном университете им. Б.Н. Ельцина, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова и научно-производственных предприятиях, работающих в области синтеза и исследования твердых электролитов, например, ООО «Эконикс-Эксперт» (г. Москва).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов. Измерения проводились на сертифицированном оборудовании, на откалиброванных приборах. Показана воспроизводимость результатов измерений в различных условиях. Достоверность результатов обеспечивалась сопоставлением результатов, полученных разными физическими методами;

использованы современные методики автоматизированного сбора и надежной обработки исходных данных с применением программного пакета OriginPro, Crystallographica Search-Match;

обобщение результатов базируется на тщательном анализе литературных источников, включенных в различные отечественные и международные базы данных (SCOPUS, Web of Science, Elsevier и др.); на теоретических и экспериментальных подходах, разработанных ранее в Лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в проведении

синтеза исследованных соединений и электрохимических измерений, обработке и интерпретации результатов, подготовке научных публикаций по выполненной работе, личном участии в представлении результатов на научных конференциях и симпозиумах.

На заседании 2 июля 2014 г. диссертационный совет принял решение присудить Багрянцевой И.Н. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 17 докторов наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 18, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель диссертационного совета

Академик РАН

Болдырев Владимир Вячеславович

Ученый секретарь диссертационного совета

К.х.н.



Шахтшнейдер Татьяна Петровна

03.07.2014