

УТВЕРЖДАЮ
директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук
акад. В.М. Новоторцев



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу 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

Создание электрохимических твердотельных устройств требует разработки новых материалов, в которых высокая протонная проводимость сохраняется в широком диапазоне температур, влажности окружающей среды и величины прикладываемого потенциала. Это определяет непрерывный процесс усовершенствования существующих твердых электролитов. В этой связи значительный интерес представляют кислые соли щелочных металлов с общей формулой $MnNm(АO_4)_p$ - (ди)гидро- фосфаты, сульфаты, селенаты щелочных металлов, которые обладают высокой протонной проводимостью в области температур 130-250°C. Этот класс соединений постоянно находится в поле зрения сотрудников Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук и представляет интерес, как для практики, так и с точки зрения фундаментальных исследований. Для подобных соединений при комнатной температуре характерна низкая проводимость: при 120-230°C происходит ее скачкообразный рост на порядки величин вследствие фазового перехода в суперпротонное состояние с протонной проводимостью $\sim 10^{-2}$ См/см, обусловленной структурными протонами. В то же время особенности эффектов изменения проводимости для таких составов еще не в полной мере осознаны.

Это определяет высокую **актуальность** темы диссертационной работы Багрянцевой Ирины Николаевны, которая посвящена исследованию фазовых превращений, электротранспортных и термических свойств систем $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ ($x=0.01-0.95$) и $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ ($x=0.01-0.3$) в зависимости от состава электролита, а также модифицирование наиболее значимых соединений методом гетерогенного допирования.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой, оказанной работе Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере № 03У/01-11, 03У/04-12 (программа "У.М.Н.И.К"), Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 12-08-01339, 14-03-31697) и Интеграционных проектов УрО РАН – СО РАН №120 и №105.

Научная новизна диссертации обусловлена тем, что в ней впервые показано, что введение ионов 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 $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ ($x=0.01-0.3$). Впервые установлен эффект стабилизации высокотемпературной фазы, изоструктурной CsH_2PO_4 , с $x=0.15-0.3$ при комнатной температуре, и показана ее замедленная релаксация в низкотемпературную модификацию в зависимости от термодинамических условий.

Наконец, **практическая значимость** работы Багрянцевой И.Н. обусловлена тем, что в ней найдено несколько новых составов, обладающих высокой протонной проводимостью, охарактеризована их стабильность и свойства.

Диссертационная работа Багрянцевой И.Н., выполненная в ФГБОУ Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, **по содержанию и структуре** полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 129 страницах, включая 48 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 118 наименований. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованной литературы..

Во **введении** Багрянцева И.Н. аргументированно формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практическому значению работы, четко определяя цель исследования и задачи, необходимые для ее достижения.

В первой главе представлен обзор литературных данных. Рассмотрены особенности образования водородных связей и механизмы протонного транспорта. Приведена общая характеристика семейства кислых солей щелочных металлов, описаны физико-химические свойства соединений структурных типов MHXO_4 и MX_2AO_4 , в частности, 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. Рассмотрена возможность их практического использования в электрохимических устройствах.

В главе 2 описаны способы синтеза соединений и методы исследования их свойств, включая импедансную, ЯМР и ИК-спектроскопию, рентгенофазовый анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию и др.

В главе 3 представлены результаты исследования физико-химических свойств систем $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$, включая электротранспортные и структурные свойства, данные их исследования с помощью различных методов, изменение проводимости изучаемых систем во времени. Показано, что наблюдаемый при малых степенях замещения ($x=0.01-0.1$) значительный рост низкотемпературной проводимости соединений $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ связан с образованием дефектов и изменением их подвижности.

Глава 4 посвящена описанию транспортных, термических свойств и фазового состава системы $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ в широком диапазоне $x=0.01-0.95$. Показано, что введение малых концентраций добавки, $x < 0.1$, может вызвать значительный рост протонной проводимости. Для улучшения транспортных, механических и термических характеристик соединений были исследованы композиционные электролиты на основе ряда солей с высокодисперсными добавками. В качестве гетерогенного компонента был использован SiO_2 с однороднопористой структурой, $S_{\text{уд}}=300 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером пор, $R_{\text{пор}}=70 \text{ \AA}$, а также SiO_2 с каркасной упорядоченной структурой и сквозными цилиндрическими порами с гексагональным упорядочением, $R_{\text{пор}} \sim 75 \text{ \AA}$, $S_{\text{уд}}=520 \text{ м}^2/\text{г}$. Для составов $x \leq 0.1$ в композитах $(1-y)\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x - y\text{SiO}_2$ обнаружено сильное межфазное взаимодействие компонентов, приводящее к ускорению дегидратации соли и низким величинам проводимости систем.

Полученные в диссертационной работе результаты достаточно полно изложены в автореферате и опубликованы в 25 публикациях, в том числе в 4 статьях, входящих в список ВАК, и 21 тезисах докладов российских и зарубежных конференций.

Апробация работы осуществлена на представительных научных конгрессах и конференциях, в которых участвовали ведущие российские и зарубежные специалисты в области химии твердого тела.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов диссертационной работы базируется на том, что она выполнена на высоком научно-методическом уровне с использованием современных физико-химических методов исследования и основана на значительном опыте изучения подобных систем в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Ведущая организация рекомендует использовать результаты диссертационной работы в учебном процессе при подготовке соответствующих кадров и в практической работе организаций, работающих в области синтеза и исследования твердых электролитов и их применения в электрохимических устройствах (например, Институт проблем химической

физики РАН, Институт химии твердого тела СО РАН, Институт физической химии и электрохимии РАН, Институт химии твердого тела СО РАН, Институт Общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институт катализа СО РАН, Институт кристаллографии РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Московский химико-технологический университет им. М.В. Ломоносова РАН, ООО «Эконикс-Эксперт», г. Москва.

При прочтении диссертации у ведущей организации возникло несколько **вопросов и замечаний**:

1) Есть несколько вопросов по литературному обзору. При классификации водородных связей (табл.2) авторы основываются на их размерности образуемых ими структур и прочности. Не очень понятно, почему не учитывается динамическая разупорядоченность, возможность формирования Н-связей с двумя акцепторами. В таблице 2 указано, что с удлинением Н-связи ее характер меняется от ковалентного к ковалентно-полярному и ионному. На самом деле известно, что при любой длине существенный вклад в энергию связи вносят несколько типов взаимодействий, часть из которых автором не отмечено вообще.

Автор пишет «Существуют 2 основных механизма переноса протонов в твердых телах: механизм «переносчика» и механизм Гроттгуса.» Реально первый из них обычно называют экипажным, причем существуют проблемы с доказательством его реализации в реальных системах. Зато есть еще эстафетный механизм, который реализуется чаще всего. При этом непонятно почему, делая такие не вполне обоснованные утверждения, автор не приводит ссылок?

На стр. 22 указано, что «для кислых солей реориентация происходит с частотой 10^{11} Гц, а перескок протона – 10^9 Гц [37].» Это утверждение не верно в общем виде, как это указано в диссертации. В зависимости от структуры и температуры оба процесса реализуются в широком диапазоне частот, причем для коротких (сильных) водородных связей соотношение частот этих процессов обратное.

- 2) Почему «модифицирование KH_2PO_4 » производят введением CsHSO_4 , а не соответствующей калиевой соли? При этом автоматически усложняется интерпретация состава композита. Насколько справедлива, например, реакция 21, приведенная на стр.88?
- 3) В выводе 2 авторы пишут «...обнаружен значительный рост низкотемпературной протонной проводимости при сохранении кристаллической структуры исходной фазы, связанный с незначительным ослаблением системы водородных связей и увеличением подвижности протонов.» Можно ли об этом говорить однозначно, если реально подход подразумевает гетеровалентное замещение фосфора на серу и, более вероятно, что данный эффект обусловлен именно этим?

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей высокой оценке исследования.

Общая оценка диссертации

Диссертационная работа Багрянцевой И.Н. является самостоятельным и завершенным исследованием, в котором решена актуальная научная задача в области экспрессного анализа многокомпонентных растворов. Автореферат и публикации полно и правильно отражают основное содержание диссертации.


Диссертационная работа Багрянцевой И.Н. отвечает требованиям ВАК к кандидатским диссертациям (п. 8 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»), а ее автор Багрянцева Ирина Николаевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утверждён на заседании коллоквиума секции ученого совета ИОНХ РАН (протокол № 6 от 11.06.2014 г.).

Отзыв составил заведующий сектором ионного переноса ИОНХ РАН, проф., чл.-корр. РАН Ярославцев А.Б.

Зав. сектором ионного переноса ИОНХ РАН,
член-корреспондент РАН, профессор
*Почтовый адрес 119991, ГСП-1, г. Москва,
Ленинский проспект, д. 31. Тел. +7(495) 952-24-87.
E-mail: yaroslav@igic.ras.ru*

А.Б. Ярославцев

Подпись руки тов. 

УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. канцелярией ИОНХ РАН

