

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 09 июля 2014 г. № 7

О присуждении Марцинкевичу Владиславу Викторовичу, гражданину  
РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Изучение влияния катионного и протонного замещения на электротранспортные и структурные свойства дигидрофосфата цезия» по специальности 02.00.21 – «химия твёрдого тела» принята к защите 7 мая 2014 г., протокол № 4 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 Марцинкевич Владислав Викторович, 1986 года рождения, в 2008 году окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» (г. Новосибирск).

В 2011 году соискатель окончил обучение в очной аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук;

работает в должности инженера 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:

Анимица Ирина Евгеньевна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Института естественных наук Уральского Федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург);

Мороз Николай Клавдиевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Лаборатории физической химии конденсированных сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск)

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (г. Черноголовка) в своем положительном заключении, подписанном Добровольским Юрием Анатольевичем, доктором химических наук, профессором, заведующим отделом функциональных и неорганических материалов ИПХФ РАН, указала, что в диссертационной работе Марцинкевича В.В. решена актуальная научная задача получения новых суперионных протонных проводников на основе дигидрофосфата цезия с частичным замещением на рубидий, калий, натрий, барий, установлены закономерности влияния соотношения компонентов на фазовый состав, структуру, транспортные и термические свойства.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации - 13 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 4 работы. Общий объем работ – 37 печатных листов: 1 статья в зарубежном научном издании, 3 статьи в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских научных журналов для опубликования основных научных результатов диссертаций, 9 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Структурные свойства двойных солей  $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$  / В.В. Марцинкевич, В.Г. Пономарева, Т.Н. Дребущак, Г.В. Лаврова, С.С. Шацкая // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 7. – С. 855-859.
2. Пономарева, В.Г. Особенности транспортных и термических характеристик системы  $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$  / В.Г. Пономарева, В.В. Марцинкевич, Ю.А. Чесалов // Электрохимия. – 2011. – Т.47. – С. 645-653.
3. Martsinkevich, V.V. Double salts  $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$  (M = Na, K, Rb) as proton conductors / V.V. Martsinkevich, V.G. Ponomareva // Solid State Ionics. – 2012. – V. 225. – P. 236–240.

На диссертацию и автореферат поступили 8 положительных отзывов. В отзывах отмечают актуальность темы диссертационной работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Замечания в отзыве профессора кафедры химии Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А. д.х.н. Гофмана В.Г.: 1) на рис. 11 в обозначении  $Z''$  нет знака «минус» и к рисунку нет пояснений; 2) непонятна природа фазового перехода, при котором изменяется ионная проводимость  $CsH_2PO_4$ . Замечания в отзыве старшего научного сотрудника Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (г. С.-Петербург) к.ф.-м.н. Байкова Ю.М.: 1) годограф импеданса на рис. 11 приведен без пояснений; 2) спектроскопические данные получены на выращенных кристаллах или таблетках; насколько поверхность отличается от объема? 3) необходимо снять зависимость положения термических пиков от скорости

развертки. Замечания в отзыве старшего научного сотрудника Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (г. Москва) к.ф.-м.н. Гребенева В.В.: 1) термин «двойные соли» неправомерно применяется в значении термина «твердые растворы»; 2) почему проводимость измерялась в режиме охлаждения? 3) для температурных зависимостей проводимости приводится лишь диапазон скоростей 1-2 К/мин; 4) не приводятся экспериментальных доказательств сужения области гомогенности твердых растворов  $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$  при повышении температуры; 5) на рис. 12 не понятно, к чему относятся отмеченные разными маркерами рефлекссы. Замечания в отзыве ведущего научного сотрудника Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова к.х.н. Зиминой Г.В.: 1) не вполне корректно называть фазы состава  $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$  «двойными солями»; 2) следовало бы подтвердить правило Вегарда для твердых растворов; 3) составы  $CsH_2PO_4-RbH_2PO_4$  при  $x=0.1$  и  $x=0.4$  являются не двойными солями, а фиксированными точками состава твердых растворов; 4) рис. 8 и 13 практически не читаемы. Замечание в отзыве ведущего научного сотрудника Института химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург) к.х.н. Леонидова И.А.: не совсем понятна аргументация утверждения, что замедленность дегидратации связана с большей степенью разупорядочения образцов с ростом степени замещения. Отзывы старшего научного сотрудника Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) д.х.н. Дыбцева Д.Н., ведущего научного сотрудника Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) к.х.н. Горелова В.П., старшего научного сотрудника Института физики твердого тела РАН (г. Черноголовка) к.ф.-м.н. Сеницына В.В. не содержали 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 в области температур 100-230°C на основе кислых солей щелочных металлов с катионным и протонным замещениями;

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

доказано образование твердых растворов в системах  $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ , где  $M=Na, K, Rb$ , и  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ , установлены их структурные характеристики и определены области существования;

установлена зависимость электротранспортных свойств твердых растворов  $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$  от доли катионного замещения и существенное влияние малых отклонений стехиометрии протонов на электротранспортные свойства  $CsH_2PO_4$ .

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано влияние ослабления системы водородных связей и увеличения степени разупорядоченности структуры на рост протонной проводимости при катионном и протонном замещении в дигидрофосфате цезия;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств твердых протонных электролитов, в том числе рентгенофазовый анализ, КР- и ИК-спектроскопия, термический анализ, импедансная спектроскопия, оптическая микроскопия;

изучен фазовый состав систем на основе дигидрофосфата цезия  $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ , где  $M=Na, K, Rb$ , и  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  в широком диапазоне составов;

изложены доказательства существования широкой области твердых растворов  $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$  ( $x=0.9$ ), изоструктурных дигидрофосфату цезия, и

показана возможность регулирования транспортных и термических свойств твердых растворов и  $\text{Cs}_{1\pm y}\text{H}_{2\pm y}\text{PO}_4$  при незначительных отклонениях стехиометрии протонов ( $y < 0.05$ );

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

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

разработаны высокопроводящие термически устойчивые электролиты, перспективные для использования в качестве протонных мембран в электрохимических устройствах;

получены надежные экспериментальные данные по влиянию катионного и протонного замещения на электротранспортные, структурные и термические свойства дигидрофосфатов щелочных металлов;

представлены структурные данные для  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  в Международный центр дифракционных данных.

Результаты диссертации В.В. Марцинкевича могут быть рекомендованы к использованию в 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), Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Новосибирском государственном университете, Уральском федеральном университете им. Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург).

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов исследования на сертифицированном

оборудовании, измерения проводились на откалиброванных приборах. Показана воспроизводимость результатов измерений проводимости в различных условиях. Достоверность результатов обеспечивалась сопоставлением результатов, полученных разными физическими методами; использованы современные методики автоматизированного сбора и надежной обработки исходных данных с применением программных пакетов OriginPro, Crystallographica Search-Match; обобщение результатов базируется на тщательном анализе литературных источников, включенных в различные базы данных (SCOPUS, Web of Science, Elsevier и др.); на теоретических и экспериментальных подходах к исследованию систем, разработанных 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, апробации результатов исследования.

На заседании 9 июля 2014 г. диссертационный совет принял решение присудить Марцинкевичу В.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 19 докторов наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела», участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 19, против - нет, недействительных бюллетеней - 1.

Председатель диссертационного совета  
академик РАН

Болдырев Владимир Вячеславович

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.х.н.

Шахтшнейдер Татьяна Петровна

10.07.2014

