

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертационную работу  
МАРЦИНКЕВИЧА ВЛАДИСЛАВА ВИКТОРОВИЧА  
на тему «Изучение влияния катионного и протонного замещения  
на электротранспортные и структурные свойства дигидрофосфата  
цезия», представленную на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела**

### *Актуальность*

Диссертационная работа Марцинкевича В.В. посвящена изучению влияния катионного и протонного замещения на электрические и термические свойства кислых фосфатов цезия. Повышенное внимание к протонным твердым электролитам обусловлено как чисто научным интересом к феномену протонного переноса, так и возможностью практического применения этих электролитов в различных электрохимических устройствах: топливных элементах, электролизерах, сенсорах и т.д. Параметры транспорта в таких материалах определяются особенностями кристаллической и микроструктуры образцов, которые существенно зависят от внешних условий: температуры, влажности и т.д. Сложность изучаемых явлений, а также проблема получения протонных проводников с характеристиками, которые позволили бы использовать их в различных электрохимических устройствах, требуют проведения дополнительных экспериментальных и теоретических исследований в этой области, а с другой стороны – необходимым становится широкий поиск новых перспективных матриц, обладающих униполярной протонной проводимостью. Эти задачи требуют разработки путей модифицирования структур и применения новых методов синтеза. Именно это и явилось основной задачей исследования диссертационной работы Марцинкевича В.В.

Таким образом, сформулированные в работе цели и задачи исследования актуальны и имеют как важное научное, так и практическое значение.

**Научная новизна** работы не вызывает сомнений, и обусловлена в первую очередь тем обстоятельством, что большинство исследуемых систем получены впервые. Системный научный подход, используемый в работе, позволил выявить общие закономерности влияния природы замещающего катиона на параметры протонного переноса. Кратко выделим основные положения:

- Для синтезированных рядов твердых растворов  $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$  (M-Rb, K, Na),  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  выявлены зависимости параметров и объема элементарной ячейки, особенности локальной структуры, установлена зависимость параметров электропереноса и термических свойств от природы и концентрации замещающего катиона.

- Для системы  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  впервые обнаружен композитный эффект, проявляющийся в значительном повышении протонной проводимости.

- Установлено влияние отклонения состава по протонам в  $CsH_2PO_4$  и  $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$  на транспортные и термические свойства.

**Практическая значимость** определяется тем, что получены образцы с высокой протонной проводимостью и термической устойчивостью в условиях низкой влажности. Результаты диссертации могут быть использованы как конкретные рекомендации для разработки мембран электрохимических устройств. Данные по структуре новых фаз внесены в базу данных ICDD.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и трех глав, посвященных исследованию кристаллического строения и физико-химических свойств катион-замещенных кислых фосфатов цезия.

## ***Основные научные результаты и их значимость для науки и производства***

***Во введении*** отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту.

***Первая глава*** диссертационной работы посвящена анализу литературных данных по кристаллической структуре, методам синтеза и физико-химическим свойствам протонных проводников семейства  $MH_2PO_4$ , кратко описываются области их применения. Весь литературный обзор изложен логично, последовательно и иллюстрирует важность темы исследований. Автор сформулированы основные проблемы, нуждающиеся в более полном разрешении и осмыслении, четко сформулированы задачи исследования.

***Во второй главе*** диссертации приведено описание методов синтеза исследуемых соединений, а также даны характеристики методов исследования. Автор демонстрирует прекрасные навыки химика-синтетика при реализации различных способов получения соединений. Особое внимание уделено автором аттестации полученных материалов, для синтезированных составов методами химического анализа подтвержден катионный и анионный состав. Обобщая можно сказать, что представленный материал демонстрирует высокий экспериментальный уровень проведения исследований, в работе использован комплекс современных физико-химических методов.

***В третьей главе*** представлены основные результаты исследований.

В работе проведен обширный эксперимент материаловедческого плана, синтезированы и аттестованы пять рядов твердых растворов, оригинальны исследования по варьированию содержания протонов в кислом фосфате цезия.

Автором анализируются результаты исследований структуры, в том числе локальной, полученных твердых растворов. Эти данные позволили

выявить закономерности изменения длин и энергии связи Р-О, а также водородной связи Р-О...Н, что далее позволило адекватно объяснить результаты по протонному переносу.

Блок исследований термических свойств позволил выявить температурные интервалы устойчивости полученных материалов, выявить и описать различные фазовые переходы. Как результат этих исследований удалось выявить закономерности изменения температур суперионного перехода и дегидратации.

Электрические измерения выполнены при варьировании температуры, природы и концентраций замещающего катиона. Немаловажно, что в результате проделанной работы удалось подобрать концентрационные интервалы допантов, позволяющие значительно увеличить протонную проводимость, что делает принципиально возможным их использование в качестве мембран среднетемпературных топливных элементов. Особенно можно выделить результат по обнаружению композитного эффекта в системе  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ , эти исследования, несомненно, должны быть продолжены.

Интересны исследования по варьированию концентрации протонов и влиянию этого параметра на транспортные свойства. Эти результаты необходимо учитывать при эксплуатации мембран электрохимических устройств.

Важно отметить, что в результате проведения эксперимента и использования разнообразных современных методов исследования, автору удалось найти корреляции между всеми полученными данными и убедительно выстроить доказательства своих предположений.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде семи выводов, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы.

*Достоверность* полученных результатов определяется большим объемом полученных и проанализированных экспериментальных данных, их

воспроизводимостью, применением взаимно дополняющих методов исследования, таких как КР и ИК спектроскопия, рентгеноструктурный, рентгенофазовый анализ.

В качестве *замечаний и вопросов* по работе можно отметить следующие:

1. Не понятен факт, почему при больших степенях замещения Cs на Rb ( $x > 0.6$ ) общая потеря массы меньше теоретической (стр.73)? Какие имеются доказательства, что этот эффект обусловлен только кинетическими особенностями? Возможно ли изменение содержания протонов при таком катионном замещении?

2. При анализе ИК спектров в области частот  $600-1300 \text{ см}^{-1}$  для твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  наблюдалось увеличение частоты валентного колебания P-O (стр.79) по сравнению с  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , интерес также представляет сравнение величины смещения в зависимости от размера замещающего катиона, что можно было бы сопоставить с данными по изменению параметров решетки.

Аналогично, при сравнительном анализе частоты валентного колебания  $\nu\text{OH}$  (стр.78), важным является установленный экспериментальный факт ее увеличения в замещенных солях, но, поскольку, далее при сравнительном анализе проводимостей для ряда Rb-K-Na, указывается на ослабление водородных связей (стр.80), то возникает вопрос, как этот тезис согласовывается с частотами колебания  $\nu\text{OH}$  для этого же ряда Rb-K-Na? По представленным данным на стр. 78 эти частоты меняются не закономерно.

3. При анализе факторов, обуславливающих изменение проводимости при замещении Cs на ион меньшего размера, автором обсуждается такой параметр, как свободный объем (стр. 57), можно ли провести сопоставление этой величины в исследуемом ряду твердых растворов Rb-K-Na? Чем все-таки, по мнению автора, обуславливается основной эффект влияния катионного замещения на проводимость - свободный объем, ослабление водородных связей, степень разупорядочения и др.?

4. В разделе 3.5 по описанию структурных характеристик  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  представленные рентгенограммы хорошо было бы дополнить данными по параметрам решетки твердых растворов.

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы Марцинкевича В.В. изложены в 13 публикациях, в том числе 4 статьях, рекомендованных ВАК РФ, а также были представлены на различных международных и всероссийских конференциях.

**Соответствие работы научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в следующих пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава ... на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов. 9. Структура и динамика дефектов.

**Автореферат.** Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

**Общая оценка работы.** В целом, работа представляет собой законченное научное исследование, посвященное исследованию влияния катионного замещения на электрические, структурные и термические свойства протонных электролитов на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Результаты диссертации могут быть использованы в научно-исследовательской деятельности организаций, занимающихся усовершенствованием и разработкой технологических процессов и устройств с использованием протонных проводников (ФГБУН Институт

неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и др.).

Диссертация представляет собой *научно-квалификационную работу*, в которой на основании проведенных исследований выявлена взаимосвязь между составом, строением и физико-химическими свойствами допированных дигидрофосфатов цезия, перспективных для практического применения в среднетемпературных электрохимических устройствах, что имеет существенное значение для химии твердого тела.

Диссертационная работа Марцинкевича Владислава Викторовича полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Марцинкевич В.В. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Зав. кафедрой неорганической химии ИЕН  
Уральского Федерального университета  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
профессор,  
доктор химических наук  
irina.animitsa@urfu.ru  
Екатеринбург, 620002  
ул. Мира 19



Анимица Ирина Евгеньевна

