

## ОТЗЫВ

на автореферат кандидатской диссертации Марцинкевича Владислава Викторовича на тему: «Изучение влияния катионного и протонного замещения на электротранспортные и структурные свойства дигидрофосфата цезия», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертация посвящена исследованию кристаллических материалов с высокой протонной проводимостью на основе дигидрофосфата цезия. Выбор темы является актуальным, т.к. дигидрофосфат цезия является одним из наиболее перспективных материалов для создания среднетемпературных топливных элементов и первые мембраны на основе кислых солей получены именно на базе этого соединения. Соответственно, расширение круга соединений на основе дигидрофосфата цезия с замещением в катионной подрешетке позволяет получить как новую информацию о структурах этих соединений, так и представляет практический интерес.

Целью работы являлся синтез твердых растворов на основе дигидрофосфата цезия и исследование влияния замещения в катионной подрешетке на физико-химические свойства. Для достижения цели был проделан значительный объем экспериментальной работы, в результате которой получены новые данные по кристаллическим структурам твердых растворов, исследована протонная проводимость и фазовые переходы; обнаружена повышенная термическая устойчивость суперпротонной фазы в условиях низкой влажности. Достоинством работы является получение материалов, обладающих высокой проводимостью в условиях низкой влажности, что создает перспективы для их практического применения. Помимо этого в работе получен большой объем интересных экспериментальных результатов, интерпретация которых проведена на высоком научном уровне. Достоверность представленных на защиту результатов не вызывает сомнений.

Однако, по тексту автореферата можно сделать ряд замечаний:

1. Термин «двойные соли» неправомерно применяется в значении термина «твердые растворы», двойные соли являются стехиометрическими соединениями.
2. Почему проводимость образцов измерялась в режиме охлаждения? В высокотемпературной фазе возможно образование других фаз на поверхности образца, таким образом, исследуется поведение образцов



другого фазового состава, отличающегося от исходного. Это также следует из рис. 11 для состава с  $x = 0.1$ , для которого на начальном участке проводимость быстро уменьшается со временем. Также температура обратного фазового перехода 1 рода в значительной степени зависит от скорости охлаждения, однако для температурных зависимостей проводимости приводится лишь именно диапазон скоростей: 1-2 К/мин.

3. В тексте автореферата не приводятся экспериментальных доказательств сужения области гомогенности твердых растворов  $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$  при повышении температуры, например, данных РФА. Кроме того, если для  $x > 0.4$  при высоких температурах система многофазна, то при нагревании исходного твердого раствора должны наблюдаться аномалии, например, проводимости, соответствующие распаду исходного твердого раствора, однако, приводятся лишь кривые для режима охлаждения (рис. 8 кривые 5 и 6).
4. На рис. 12 не понятно к чему относятся отмеченные двумя разными маркерами рефлекссы, что затрудняет интерпретацию фазового состава.

Вышеприведенные замечания ни в коей мере не влияют на ценность диссертационной работы В.В. Марцинкевича, которая, безусловно, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Старший научный сотрудник  
Института кристаллографии  
им. А.В. Шубникова РАН,  
к.ф.-м.н.



В.В. Гребенев

Гребенев Вадим Вячеславович  
Лаборатория процессов кристаллизации  
ФГБУН Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова РАН.  
Адрес: 119333, Москва, Ленинский пр-т, д.59.  
тел. +7(499)135-63-11  
факс: +7(499) 135-10-11; e-mail: office@crys.ras.ru  
Веб-сайт: <http://www.crys.ras.ru/>

подпись *Гребенев В.В.*  
заверяю: *Т. Кант*

*Инициалы к отпуску*  
*кадров*  
  
*(Гребенев В.В.)*  
*19.06.2014.*