

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Марцинкевича Владислава Викторовича «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 и новизна работы. Развитие водородной энергетики стимулирует значительный интерес к поиску новых протонных электролитов со свойствами, обеспечивающими возможность практического применения в качестве мембран различных электрохимических устройств. Синтез новых протонных проводников является важным направлением современного материаловедения и химии твердого тела. Семейства кислых солей, проявляющих суперпротонную проводимость, на протяжении многих лет привлекают внимание исследователей в силу уникальности физико-химических, прежде всего, протон проводящих свойств. Одним из перспективных методов синтеза новых соединений и модифицирования материалов на основе кислых солей является гомогенное допирование. Поэтому тематика диссертационной работы Владислава Викторовича Марцинкевича, направленная на изучение влияния катионного замещения на электротранспортные, структурные и термические свойства протонных электролитов, представляется оригинальной и актуальной.

Работа посвящена синтезу и исследованию свойств новых протонных электролитов на основе дигидрофосфата цезия, характерного представителя семейства кислых солей с суперионным фазовым переходом с резким скачкообразным увеличением протонной проводимости. Допирование проводилось дигидрофосфатами других щелочных металлов (рубидия, калия и натрия), а также дигидрофосфатом бария. Наиболее детально исследованы двойные соли $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$. Значительная часть работы посвящена изучению влияния на свойства протонных электролитов отклонения в стехиометрии состава по протонам.

Методы исследования. Для выполнения поставленных задач диссертантом проведен большой объем весьма трудоемких экспериментальных исследований. Протонная проводимость изучалась в широком температурном интервале методом комплексного импеданса. Параллельно, синтезированные материалы изучались методами рентгенофазового анализа (в том числе при высоких температурах), дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа, колебательной спектроскопии. Совокупность примененных методов и детальный анализ

экспериментальных данных позволили соискателю получить комплексную картину о структуре и свойствах изученных кислых солей.

Защищаемые положения, структура диссертации. На защиту вынесены оригинальные результаты комплексного исследования двойных солей семейства дигидрофосфатов щелочных металлов, включая соли с нарушениями стехиометрии по протонам. Обоснованность выдвинутых к защите положений подтверждается обширным фактическим материалом, в том числе результатами, известными научной общественности по публикациям и выступлениям соискателя на международных и отечественных конференциях.

Содержание диссертации изложено на 121 странице и иллюстрировано 53 рисунками, количественные данные представлены в 9 таблицах; список цитированной литературы включает 133 наименования. Цели и задачи работы обоснованы во **Введении** диссертации. В **Главе I** представлен критический обзор литературных данных, освещающий особенности кристаллических структур семейства кислых солей щелочных металлов, их физические и химические свойства. Методические аспекты работы, включающие описание методов синтеза и исследований полученных соединений достаточно полно отражены в **Главе II**. Полученные автором оригинальные результаты представлены в **Главе III**. Определены области существования твердых растворов, изоструктурных дигидрофосфату цезия, при замещении цезия катионами щелочных металлов и бария. Продемонстрировано увеличение протонной проводимости в низкотемпературной области. Это увеличение максимально в солях, допированных ионами бария, и особенно ярко выражено за пределами области существования гомогенных растворов.

К числу наиболее интересных, на наш взгляд, результатов следует отнести обнаружение значительного возрастания проводимости при отклонениях содержания протонов от стехиометрического количества. Особо следует отметить получение автором диссертационной работы целого ряда протонных электролитов с повышенной термической устойчивостью, способных сохранять высокую протонную проводимость длительное время, что является весьма значимым с практической точки зрения.

Основная часть материала диссертации изложена в четырех статьях, опубликованных в рецензируемых и рекомендованных ВАК научных журналах: Solid State Ionics, Неорганические материалы, Электрохимия. Некоторые из полученных структурных данных включены в базу данных ICDD. Результаты работы были представлены на семи международных и двух отечественных конференциях.

Текст автореферата полностью соответствует главным положениям диссертации и публикациям.

Замечания

1. В диссертации отсутствует информация о воспроизводимости физико-химических свойств синтезированных материалов. Прежде всего, это касается температурных зависимостей протонной проводимости.
2. На стр. 61-62 диссертации (стр. 9 автореферата) отмечается, что дегидратация цезий-калиевой соли, т.е. её разложение, смещается в область 200-210°C, а фазовый переход в суперионное состояние происходит при 225°C. Возникает вопрос, какому химическому составу соответствует этот переход?
3. Из обсуждения высокой проводимости в образцах с варьируемым содержанием кислотных центров неясно являются ли рассматриваемые материалы однородными смешанными солями с нарушенной протонной стехиометрией либо они представляют собой гетерогенные нанокompозитные системы, состоящие из стехиометрических фаз разного состава.
4. Практически одновременно с работами соискателя были опубликованы статьи других авторов, посвященные цезий-рубидиевым дигидрофосфатам. В диссертации, к сожалению, отсутствует детальное сопоставление этих данных с результатами автора.
5. Было бы желательно также сопоставить закономерности, выявленные соискателем для протонных проводников на основе дигидрофосфата цезия, с результатами аналогичных исследований, проведенных ранее для систем на основе гидросульфата цезия.

Заключение

Перечисленные замечания носят, скорее, характер пожеланий и не затрагивают существа рецензируемой диссертации. Основные выводы работы обоснованы, их новизна и достоверность не вызывают сомнений. Диссертация Марцинкевича В.В. представляет собой законченное самостоятельное научное исследование, содержит не только решение поставленных задач, но и новые знания о структурных особенностях и транспортных свойствах кислых солей с высокой протонной проводимостью.

Считаю, что работа «Изучение влияния катионного и протонного замещения на электротранспортные и структурные свойства дигидрофосфата цезия» отвечает

требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Марцинкевич Владислав Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент

Мороз Николай Клавдиевич
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института неорганической химии им.
А.В. Николаева СО РАН.
630090, г. Новосибирск, проспект
академика Лаврентьева, 3.

Мороз Н.К.

Подпись *Мороза Н.К.*
заверяю _____
Ученый секретарь ИИХ СО РАН
"27" июля 2014г.

