

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки

Института проблем химической

физики Российской академии наук,

чл.-корр. РАН В.Б. Минцев

«23» июня 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Марцинкевича Владислава Викторовича "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

Актуальность темы и направление исследования

Актуальность темы диссертационной работы несомненна, Об этом свидетельствует данные WOS по протонным проводникам, которые показывают более 1200 публикаций за последние пять лет. Это связано, как с чисто научным интересом к явлению протонного переноса, так и возможностью практического применения этих электролитов в различных электрохимических устройствах: топливных элементах, электролизерах, сенсорах, электрохимических аккумуляторах и т.д. Поиск твердых электролитов с высокой протонной проводимостью, слабо зависящей от влажности окружающей среды, является одним из приоритетных направлений развития водородной энергетики и современной техники. Среди низко- и среднетемпературных протонных проводников особое место занимают кислые соли щелочных металлов с общей формулой $M_nH_m(AO_4)_p$ - (ди)гидрофосфаты, сульфаты щелочных металлов, обладающие суперпротонной проводимостью при 130-250°C. Сложность изучаемых процессов, а также проблема получения протонных проводников с характеристиками, необходимыми для использования в различных электрохимических устройствах, требуют дополнительных экспериментальных исследований и разработки путей модифицирования известных соединений и их структур. Одним из таких способов изменения физико-химических свойств является гомогенное допирование, позволяющее расширить температурный интервал суперионного состояния и изменить термическую устойчивость.

В этой связи диссертационная работа Марцинкевича В.В., направленная на получение кислых солей при катионном и протонном замещении и исследование их структурных, транспортных свойств и термической устойчивости, несомненно, является **актуальной**, а сформулированные в работе цели и задачи обладают научной и практической значимостью.

Актуальность и важность проблематики работы подтверждает также и включение в планы научных исследований ИХТТМ СО РАН в соответствии с «Программой научных исследований государственных Академий наук», поддержка Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-01339), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект №14У/03-10 (программа «У.М.Н.И.К»)) и Интеграционных проектов УрО РАН – СО РАН № 120 и № 105.

Большинство исследуемых систем получено и изучено впервые. В работе использован системный подход, позволяющий выявить общие закономерности влияния природы замещающего катиона на параметры протонного переноса. В этой связи **научная новизна** диссертационной работы не вызывает сомнений.

Среди **основных результатов**, составляющих научную новизну работы, можно выделить следующие:

- Впервые детально исследованы электротранспортные и структурные свойства твердых растворов $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M=Rb, K, Na$) и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$, установлена область их существования, определены зависимости параметров и объема элементарной ячейки, особенности локальной структуры, изменения температуры суперионного фазового перехода и дегидратации от природы и концентрации замещающего катиона. Обнаружена широкая область существования твердых растворов $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M=Rb$)

- Для протонных проводников $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ впервые обнаружен композитный эффект, связанный со значительным повышением протонной проводимости и термической устойчивости.

- Впервые поставлена задача и установлено влияние незначительного отклонения состава по протонам в CsH_2PO_4 и $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ на протонную проводимость и термические свойства соединений.

В основе каждого результата лежат выполненные автором фундаментальные исследования с использованием целого комплекса современных экспериментальных и расчетных методов.

Практическая значимость работы

Среди результатов интересных не только с научной, но и прикладной точки зрения, следует отметить системы с различным содержанием кислотных центров. Было установлено, что, как избыточное, так и недостаточное содержание протонов в двойных

солях на основе цезия и рубидия приводит к значительному повышению протонной проводимости исходной моноклинной фазы, причем эффект влияния протонов существенно превосходит влияние катионного замещения цезия на рубидий. Для соединений с недостатком протонов наблюдались достаточно стабильные значения протонной проводимости в высокопроводящей фазе в условиях низкой влажности воздуха - 10-15% в течение длительного времени. Это обстоятельство является весьма важным для практического использования данных материалов в качестве протонпроводящих мембран в электрохимических устройствах. Таким образом, получены новые протонпроводящие материалы с суперпротонной проводимостью, приемлемой для практического использования в электрохимических устройствах. Впервые показано существенное влияние малых изменений в содержании протонов на свойства дигидрофосфатов, что важно при практическом использовании данных материалов.

Важным практическим результатом диссертационной работы, безусловно, является внесение кристаллографических данных для ряда новых фаз в базу ICDD.

Структура диссертации

Диссертационная работа содержит 121 страницу машинописного текста, включающего 53 рисунка, 9 таблиц и список литературы из 133 наименований. Диссертация состоит из введения, трех глав и выводов.

Во введении показана актуальность темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна исследования, отражены основные защищаемые положения. Следует отметить, что диссертационную работу отличает четкость постановки задачи.

Первая глава диссертационной работы посвящена анализу литературных данных по физико-химическим свойствам протонных проводников семейства MH_2PO_4 , характеристике их кристаллических структур, методам синтеза и области применения. Литературный обзор написан кратко, логично, последовательно. Автором показана важность проблематики и сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе приведено описание методик синтеза изучаемых кислых солей и коротко охарактеризованы методы исследования химического состава и физико-химических свойств. Так, для получения изучаемых кислых солей были использованы различные методы синтеза: медленное изотермическое испарение из водных растворов при комнатной температуре, рекристаллизация из водных растворов, многократное механическое смешение исходных компонентов с последующим прогревом прессованных образцов при повышенных температурах, которые показали воспроизводимые результаты. Анализ химического состава образцов проведен методами атомно-абсорбционной спектроскопии, эмиссионной пламенной фотометрии. В работе использован целый

комплекс современных физико-химических методов, таких как рентгенофазовый, дифференциальный калориметрический анализ, импедансная, колебательная спектроскопия, электронная микроскопия высокого разрешения, что демонстрирует высокий экспериментальный уровень проведения исследований.

В третьей главе представлены основные экспериментальные данные и проведен их детальный анализ.

Проведен большой объем экспериментальных исследований, синтезированы твердые растворы $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где $M=Rb, K, Na$ в широком диапазоне концентраций, а также $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$, изучены их структурные характеристики, определены области существования твердых растворов, показаны закономерности изменения температур суперионного перехода и дегидратации, определены температурные интервалы устойчивости полученных соединений. Проведен детальный анализ данных ИК и КР спектроскопии твердых растворов в исследованном диапазоне составов, который позволил связать ослабление энергии водородных связей при катионном замещении, а также изменение длин и энергии Р-О и водородной связи Р-О...Н с ростом протонного транспорта низкотемпературных фаз.

Проведены трудоемкие и многократно воспроизводимые измерения электропроводности, выполненные в различных режимах, при варьировании температуры, природы и концентраций замещающего катиона.

Интересными и оригинальными представляются результаты по влиянию содержания протонов на электротранспортные свойства CsH_2PO_4 и $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ и их корреляция с данными ИК спектроскопии. Эти результаты необходимо учитывать, как при синтезе соответствующих солей, так и работе мембраны в электрохимических устройствах.

Благодаря комплексному изучению обнаружен существенный рост проводимости в системе $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ и связанная с этим трансформация системы водородных связей.

Материал диссертации хорошо оформлен и иллюстрирован. При использовании разнообразных современных методов исследования, диссертанту удалось найти корреляции между полученными результатами.

Достоверность полученных результатов определяется обоснованным выбором методик синтеза и аттестации исследуемых образцов, большим объемом и воспроизводимостью экспериментальных данных, применением взаимно дополняющих современных методов исследования и их тщательным анализом.

Ведущая организация рекомендует использовать результаты работы в лекционных курсах по химии твердого тела и ионике твердого тела, а также в практической работе организаций, связанных с изучением твердых электролитов, таких как Московский

государственный университет им. М.В. Ломоносова, Уральский федеральный университет (г. Екатеринбург), Новосибирский государственный университет, Институт кристаллографии РАН (г. Москва), Институт физической химии и электрохимии РАН (г. Москва), Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск), Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) и в ряде других организаций.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Диссертационная работа В.В. Марцинкевича представляет собой цельное исследование, результат которого заключается в комплексном изучении и анализе физико-химических, структурных и электротранспортных характеристик твердых растворов $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M=Rb, K, Na$) и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$, а также изучении влияния содержания протонов на транспортные свойства CsH_2PO_4 и $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$.

Следует особо отметить, что при получении и исследовании протонных проводников автор опирался на ставшие уже классическими теоретические и экспериментальные подходы к исследованию систем, разработанные ранее его коллегами в лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН.

В диссертационной работе представлен обширный экспериментальный материал, получены оригинальные ценные в научном и прикладном отношении результаты. Разделы диссертационной работы взаимосвязаны, логично дополняют друг друга, проведены на высоком квалификационном уровне. Выводы аргументированы, экспериментально обоснованы и соответствуют полученным результатам.

В то же время, к диссертационной работе есть некоторые **вопросы и замечания**.

1. Диссертант исключительно мало внимания уделяет демонстрации и обработке первичных экспериментальных данных (годографов импеданса) по определению электротранспортных свойств синтезированных соединений. На стр. 57 приведены два годографа для незамещенного дигидрофосфата цезия в низко - и высоко проводящей фазе. Они относятся соответственно к самым высоким и самым низким из полученных сопротивлений и в пределах возможности аппаратуры дают упрощенные схемы, которые включают либо геометрическую емкость и сопротивление электролита, либо сопротивление границы электрод – электролит и сопротивление электролита. Единственный годограф, приведенный для замещенного соединения на стр. 88 свидетельствует о том, что в промежутке между этими двумя случаями для синтезированных соединений могут находиться годографы, которые будут включать частично или полностью межзеренное сопротивление. В этом случае интерпретация

результатов часто затруднена. Следовало бы привести наиболее типичные годографы импеданса с доказательством достоверности их интерпретации.

2. Диссертант не объясняет, почему для построения температурной зависимости проводимости отдано предпочтение уравнению Аррениуса.

Высказанные замечания не снижают ценности полученных результатов и не затрагивают основного содержания работы и выводов.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в российских и международных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 9 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа В.В. Марцинкевича на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой с помощью проведенных исследований решена **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. Диссертация **полностью соответствует** требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Марцинкевич В.В. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Заведующий отделом функциональных и неорганических материалов ИПХФ РАН,
д.х.н., профессор
ИПХФ РАН, 142432, Московская обл.,
г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д.1
<http://www.icp.ac.ru>
e-mail: dobr@icp.ac.ru
Тел.: (49652) 2-16-57



Добровольский Юрий Анатольевич

