

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации

Марцинкевича Владислава Викторовича

### «ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННОГО И ПРОТОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИГИДРОФOSФАТА ЦЕЗИЯ»

на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.21 - химия твердого тела

При разработке протонпроводящих мембран для электрохимических устройств, работающих при пониженных температурах, внимание исследователей привлекают кислые соли, как объекты с высокой суперионной проводимостью. Среди подобных соединений  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , а также смешанные соли на их основе проявляют наиболее высокие величины проводимости. Двойные соли на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  с замещением по катиону ранее не были систематически исследованы. Поэтому системы  $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) и  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ , представляет фундаментальный интерес с точки зрения понимания кристаллохимических факторов, влияющих на суперионный характер проводимости и фазовые переходы, а также перспективны в практическом плане для использования в различного рода электрохимических устройствах. В этой связи тема диссертационной работы является безусловно актуальной и практически важной.

Поставленная в диссертационной работе цель: синтез вышеуказанных двойных солей цезия и изучение закономерностей катионного замещения и стехиометрии по протонам на электротранспортные, структурные, термодинамические свойства этих солей, успешно выполнена благодаря использованию большого комплекса современных экспериментальных методов (РФА и рентгеноструктурный анализы, атомно-абсорбционный метод, эмиссионная пламенная фотометрия, дифференциальный фотоколориметрический метод, КР-, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, растровая электронная микроскопия, синхронный термоанализ, электрохимическая импедансометрия, ДСК и др.), что, несомненно, является сильной стороной представленной работы.

Получены новые и значимые результаты о структурных и электрофизических свойствах исследуемых материалов. В частности, установлена структура впервые синтезированных соединений  $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) и  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  и установлены области существования твердых растворов; выявлена высокая протонная проводимость двойных солей и ее взаимосвязь с долей катионной добавки; обнаружено существенное влияние незначительных отклонений стехиометрического состава по протонам в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и двойных солях  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  на транспортные и термические свойства.

Накопленный большой и сложный экспериментальный материал подвергнут автором тщательному анализу и обсуждению.

Основные результаты диссертации представлены с необходимой полнотой в 4-х статьях, опубликованных в отечественных рецензируемых




журналах, и апробированы на Российских и Международных конференциях, имеется 9 тезисов докладов.

В практическом плане исследованные материалы с повышенной термической устойчивостью суперионной фазы в условиях низкой влажности могут представлять интерес в качестве протонных мембран для электрохимических устройств. Кроме того, результаты диссертации могут быть использованы как справочные данные и в научно-исследовательской деятельности организаций, занимающихся усовершенствованием и разработкой технологических процессов и устройств с использованием протонных проводников.

Автореферат хорошо иллюстрирован (16 рис., 2 табл.), материал ясно и четко изложен хорошим научным языком, аккуратно оформлен.

Существенных замечаний по сути научной работы нет. В целом, работу характеризует глубокая и тщательная научная проработка. Материал, выносимый на защиту, является актуальным, обладает несомненной научной новизной, достоверностью и практической значимостью. Рекомендации и выводы, сделанные в ней, не противоречат современным положениям химии твердого тела.

Как по актуальности, новизне и достоверности, так и по качеству и объему представленного материала данная исследовательская работа отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.21 - химия твердого тела, а ее автор, Марцинкевич В.В., несомненно заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук.

Ведущий научный сотрудник лаборатории  
электрохимического материаловедения  
ИВТЭ УрО РАН, к. х. н.  Горелов Валерий Павлович

Подпись Горелова В.П. удостоверяю:  
Ученый секретарь  
ИВТЭ УрО РАН, к. х. н.



Кодинцева Анна Олеговна

23.06.14.

Горелов Валерий Павлович  
Лаборатория электрохимического материаловедения  
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии  
УрО РАН  
620219, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20  
V.Gorelov@ihite.uran.ru