

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.002.01 НА БАЗЕ
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 09 сентября 2020 г., № 11
о присуждении Амирову Ахмеду Магомедрасуловичу, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Структура, фазовые переходы и динамическое взаимодействие частиц в нанокпозиционных ионных системах на основе нитратов щелочных металлов» по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» принята к защите 25 марта 2020 г., протокол № 4, диссертационным советом Д 004.002.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012. Дата защиты перенесена с 27 мая на 9 сентября 2020 г., протокол № 7 от 18 мая.

Соискатель Амиров Ахмед Магомедрасулович 1986 года рождения, в 2008 году окончил ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»; в 2011 г., окончил аспирантуру там же; работает научным сотрудником Аналитического центра коллективного пользования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дагестанского федерального исследовательского центра Российской Академии Наук (АЦКП ДФИЦ РАН).

Диссертация выполнена в АЦКП ДФИЦ РАН.

Научный руководитель – Гафуров Малик Магомедович, доктор физико-математических наук, заведующий АЦКП ДФИЦ РАН.

Официальные оппоненты:

Хохряков Александр Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории электротермии восстановительных процессов ФГБУН Института металлургии УрО РАН,

Расковалов Антон Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН *дали положительные отзывы на диссертацию.*

Ведущая организация ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, в своём положительном отзыве, подписанном заведующим лабораторией неравновесных твердофазных систем доктором химических наук, профессором Уваровым Николаем Фавстовичем и старшим научным сотрудником той же лаборатории кандидатом химических наук Улихиным Артемом Сергеевичем, указала, что в диссертационной работе установлено влияние наноразмерного оксида алюминия на структурно-динамические свойства нитратов щелочных металлов и их бинарных смесей, а также определены физико-химические свойства композитов на основе этих соединений, перспективных материалов для создания твердофазных источников тока.

Соискатель имеет 48 опубликованных работ, в том числе 20 работ по теме диссертации общим объемом 7,4 печатных листа, из них **9 статей** в рекомендованных ВАК научных журналах, 11 публикаций в материалах конференций.

Наиболее значимые научные работы:

1. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., **Амиров А.М.**, Атаев М.Б. Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Колебательные спектры и структура системы $(1-x)\text{Li}_{0.42}\text{K}_{0.58}\text{NO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. – № 3. – С. 422-429. (Доля авторского вклада 40 %).

2. **Амиров А.М.**, Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. Анализ системы $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – № 9. – С. 1864-1866. (Доля авторского вклада 65 %).

3. **Амиров А.М.**, Гафуров М.М., Сулейманов С.И. Исследование влияния наноразмерных оксидов MgO , Al_2O_3 и SiO_2 на фазовые переходы в $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2019. – Т. 34. – № 2. – С. 105-110. (Доля авторского вклада 70 %).

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор химических наук **Кулова Т.Л.**, заведующий лабораторией «Процессы в химических источниках тока» Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва. Сделаны замечания:

- Нет сведений о пористости композитов и ее влиянии на электропроводность.
- Неудачно сформулировано выражение на с. 17: анионная решетка «заморожена».

2. Доктор физико-математических наук *Курзина И.А.*, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета»:

- Как меняются характеристики колебаний NO_3^- при изменении радиуса катиона?

3. Доктор химических наук *Кушхов Х.Б.*, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета имени Х.М. Бербекова, г. Нальчик:

- Почему анализируется только один участок спектра КР нитрат-иона?

- Не указан материал электродов для измерения электропроводности.

- Как и с какой точностью оценена кристалличность (аморфность) фаз?

4. Доктор химических наук *Гусейнов Р.М.*, профессор кафедры химии Дагестанского государственного педагогического университета, г. Махачкала:

- Зависит ли энтальпия фазовых переходов в композитах от массы образца?

- Был бы интересным расчет энтропии фазовых переходов.

5. Доктор химических наук *Шабанов О.М.*, профессор кафедры физической и органической химии Дагестанского государственного университета, г. Махачкала:

- Представлено относительно мало данных по электропроводности композитов.

- Уточните смысл выражения «температурно-фазовая зависимость спектров...».

6. Доктор химических наук *Гаджиев С.М.*, профессор кафедры «Общая и теоретическая физика» Дагестанского государственного университета, г. Махачкала:

- Не указано, во сколько раз увеличивается электропроводность в нанокompозитах.

7. Доктор химических наук *Кондратюк И.М.*, профессор кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета,:

- Почему исследуются спектральные параметры только колебания $\nu_1(\text{A})$?

- Насколько значимо применение в работе гамма или иной модификация Al_2O_3 ?

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Оппоненты являются признанными специалистами в области исследования спектроскопическими методами солевых и соль-оксидных систем (А.А. Хохряков), физико-химических свойств твердых электролитов (А.А. Расковалов). Основными направлениями научной школы, развивающейся в ведущей организации, являются фундаментальные и прикладные исследования механизмов твердофазных

превращений и процессов переноса в твердых телах (А.П. Немудрый), структуры и физико-химических свойств нанокompозитов (Н.Ф. Уваров, В.Г. Пономарева).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработан подход к изучению композитов состава «ионная соль – инертный оксид», состоящий в получении сведений о микроструктуре, молекулярно-релаксационных процессах и взаимодействиях в композитах по данным метода колебательной спектроскопии, анализ которых позволяет выявить причины изменения электропроводности;

предложено объяснение экспериментального факта изменения физико-химических свойств солей при введении в них наноразмерного оксида алюминия, заключающееся в том, что ионная соль на границе с оксидной добавкой претерпевает аморфизацию, о чем свидетельствуют гало на рентгенограммах композита и значительное снижение энтальпии плавления соли;

доказано экспериментально, что электропроводность допированной наноразмерным оксидом алюминия системы $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ на несколько порядков выше значения электропроводности для чистой $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$, что делает композит $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ перспективным для применения в качестве твердого электролита в электрохимических устройствах;

введено понятие удельной энтальпии фазовых переходов соли в составе композита, нормированной на концентрацию соли и удельную поверхность оксида и зависящей только от природы контактирующих веществ.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что добавление наноразмерного оксида алюминия к нитратам щелочных металлов приводит к практически полному исчезновению пиков фазовых переходов солей на ДСК кривых и полос в спектрах комбинационного рассеяния, относящихся к колебаниям упорядоченных нитрат-ионов, что подтверждает переход нитратов в составе композитов в аморфное состояние, а в случае нитрата калия еще и в метастабильное состояние;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов (комбинационное рассеяние света, инфракрасная

спектроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, импедансная спектроскопия);

изложены доказательства уменьшения ориентационной подвижности нитрат-иона с одновременным возрастанием скорости релаксации его колебательного возбуждения при введении наноразмерного Al_2O_3 в систему $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$;

изучены факторы (состав и температура), влияющие на колебательные спектры и ионпроводящие свойства солевой подсистемы нанокомпозитов при допировании гамма оксидом алюминия.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определена возможность расширения границ термической устойчивости метастабильной фазы нитрата калия, которая является перспективной для создания устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти;

представлены закономерности изменения удельной энтальпии плавления нитратов в композитах и силовой постоянной связи N–O в NO_3^- в зависимости от ионного радиуса катиона, которые могут быть использованы для прогнозирования физико-химических свойств подобных неисследованных систем.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании: приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), дифрактометрах Empyrean (PANalytical) и XRD-7000 (Shimadzu), ИК Фурье-спектрометре VERTEX 70 (Bruker), импедансометре RLC E7-20 с проведением необходимой калибровки, что обеспечило достаточную точность и объективность полученных данных;

идея базируется на обобщении передового опыта ведущих ученых в области экспериментального исследования твердых электролитов состава соль-оксид, в том числе хорошо изученных фазовых переходов и колебательных спектров индивидуальных нитратов и перхлоратов;

использовано разложение сложных контуров полос в экспериментальных спектрах на компоненты путем аппроксимации функциями Гаусса и Лоренца с минимизацией абсолютной ошибки по методу Левенберга-Маркварта в программном пакете OPUS

6.0 фирмы Brukeroptics, программное обеспечение Origin 2016 и Microsoft Excel 2013 для обработки массивов экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, синтезе всех исследованных в работе образцов, проведении измерений термическими методами, анализе и обработке всего массива экспериментальных данных, участии в интерпретации полученных результатов.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.04 – «Физическая химия»** в работе изучены межчастичные взаимодействия в композитах на основе нитратов щелочных металлов и влияние оксида алюминия на фазовые переходы в них.

Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии оксидно-солевых систем научная задача: установлены закономерности изменения структурно-динамических и молекулярно-релаксационных свойства нитратов лития, натрия, калия, рубидия и бинарных солевых систем $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ и $\text{LiNO}_3\text{-LiClO}_4$ при допировании их наноразмерным оксидом алюминия, которые могут быть использованы при разработке новых электролитов для электрохимических устройств и прогнозирования свойств неисследованных систем. Полученные результаты рекомендуются для применения таким организациям, как Институт проблем химической физики РАН и Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН и Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск), Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН и Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва).

На заседании **09 сентября 2020 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Амирову А.М.** ученую степень кандидата **химических** наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **6** докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **26** человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – **17**, «против» – **2**, недействительных бюллетеней – **1**.

Председатель диссертационного совета

Зайков Юрий Павлович

Ученый секретарь диссертационного совета

Кулик Нина Павловна

10 сентября 2020 г.

