

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального
государственного бюджетного

учреждения науки Института

химии твердого тела и

механохимии СО РАН

член-корреспондент РАН



А.П. Немудрый

24 » апреля 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Амирова Ахмеда Магомедрасуловича на тему:
«Структура, фазовые переходы и динамическое взаимодействие частиц в
нанокomпозиционных ионных системах на основе нитратов щелочных
металлов», представленной на соискание степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Амирова А.М. посвящена изучению структуры и физико-химических свойств нитратов щелочных металлов, допированных оксидом алюминия, а также композитов на основе бинарных солевых систем.

Известно, что композиты состава «соль–оксид», обладающие высокой ионной проводимостью, являются перспективными материалами для создания твердофазных источников тока. Однако заметное повышение ионной проводимости в композите при смешивании двух диэлектриков (оксид + ионная соль) не имеет однозначного объяснения. Исследование нанокomпозитов «соль–оксид» является актуальным как в научном, так и в практическом плане. Область спектроскопических исследований нанокomпозитных ионных систем, в частности методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, в работах многих авторов затронута весьма скромно. Поэтому тема диссертационной работы Амирова А.М.

является актуальной как с практической, так и с фундаментальной точки зрения.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Амирова А.М. изложена на 124 страницах, включая 44 рисунка, 18 таблиц и 183 литературных источника. Работа состоит из введения, литературного обзора, методики эксперимента и главы, посвящённой изложению результатов и их обсуждению, заключения и выводов, списка литературы.

Во введении содержатся все необходимые положения об актуальности, новизне, теоретической и практической значимости работы, определены цели и задачи диссертационной работы. Перечислены методы исследования и основные положения, выносимые на защиту, приведена информация об апробации работы и продемонстрирован личный вклад диссертанта.

В первой главе приведен достаточно подробный анализ состояния исследований в области композитов состава соль–оксид. Представлен анализ литературных источников по рассматриваемой проблеме, приведены преимущества метода комбинационного рассеяния света в исследовании композитных электролитов. Следует отметить высокое качество литературного обзора.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, методов синтеза и изучения физико-химических свойств и структуры материалов. В работе использован большой набор современных физико-химических, спектроскопических, электрохимических методов, что является её несомненным достоинством.

В третьей главе представлены и обсуждены экспериментальные результаты исследования нанокompозитов состава $MnO_3-Al_2O_3$, $LiNO_3-KNO_3-Al_2O_3$, $LiNO_3-LiClO_4-Al_2O_3$. Изучены структурно-динамические особенности нанокompозитов методами колебательной спектроскопии. Установлено, что оксид алюминия по-разному влияет на процессы ориентационной и колебательной релаксации нитрат-аниона на примере $LiNO_3-KNO_3-Al_2O_3$. Ориентационная подвижность нитрат-аниона уменьшается, в то же время скорость релаксации его колебательного возбуждения возрастает, локализация части анионов вблизи поверхности частиц Al_2O_3 приводит к частичной дезактивации их ориентационной подвижности при одновременном росте частоты трансляционных динамических взаимодействий, что приводит к сбою фазы колебательной моды ν_1 .

Научная новизна. В работе получена температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния нанокomпозитов на основе нитратов щелочных металлов при различных фазовых состояниях. Рассчитаны молекулярно-релаксационные характеристики колебаний нитрат-аниона в композитах $MNO_3-Al_2O_3$ и $(1-x)(LiNO_3-KNO_3)-xAl_2O_3$, получены спектральные и релаксационные характеристики колебаний нитрат- и перхлорат-анионов в композитах $(1-x)(LiNO_3-LiClO_4)-xAl_2O_3$. Впервые обнаружено, что в композитах $KNO_3-Al_2O_3$ и $LiNO_3-KNO_3-Al_2O_3$ стабилизируется высокотемпературная фаза III KNO_3 при комнатной температуре. Установлено, что энтальпии фазовых переходов солей в композитах значительно уменьшаются. Установлены закономерности изменения энтальпии плавления $MNO_3-Al_2O_3$ от ионного радиуса катиона M^+ . Для оценки влияния природы наноразмерных оксидов на термические свойства солей диссертантом предложено использовать величину удельной энтальпии фазовых переходов соли в составе композита в пересчете на единицу поверхности оксида. Удобство и эффективность использования удельной энтальпии плавления продемонстрирована на примере изученных композитов.

Практическая значимость результатов работы. В ходе выполнения работы диссертантом установлено резкое увеличение ионной проводимости нанокomпозита $(1-x)(LiNO_3-KNO_3)-xAl_2O_3$ по сравнению с эвтектикой солей $LiNO_3-KNO_3$. Этот эффект может быть использован при разработке электролитов ХИТ.

Для исследования композитов состава ионная соль – инертный оксид апробирован метод комбинационного рассеяния света. Предложен подход, основанный на получении сведений о молекулярно-релаксационных процессах и динамических взаимодействиях в композитах, на основе анализа которых можно выявлять механизмы переноса заряда.

Обоснованность и достоверность результатов научного исследования обеспечивается использованием современного сертифицированного оборудования, достоверных методик эксперимента, а также непротиворечивостью данных, полученных с помощью различных методов исследования.

Результаты прошли апробацию на 9 международных и всероссийских конференциях, а также отражены в 9 статьях отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертационной работы могут быть использованы в деятельности научно-исследовательских и образовательных организаций, занимающихся проведением научных работ в области исследования материалов для электрохимических применений, таких как Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Уральский федеральный университет (г. Екатеринбург) и др.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. На стр. 50 приведены кривые ДСК композитов $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Рис.3.6). В тексте не указывается, чем обусловлен тепловой эффект, наблюдающийся при температурах ниже температуры плавления и с чем связано снижение интенсивности с увеличением концентрации гетерогенного допанта. На рисунке 3.6б наблюдается двойной пик при температурах вблизи температуры плавления. Из текста остается неясным, каковы причины наблюдаемого эффекта. Не связано ли это с «размерным эффектом»?
2. Каким образом определялась степень кристалличности композитов $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$? Если исходя из данных РФА, насколько корректным будет сравнение степени кристалличности, вычисленной из данных РФА, со степенью кристалличности, полученной из данных ДСК (как в случае композитов $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$)?
3. На стр. 98 (Заключение и Выводы) приводится сравнительный анализ доли кристалличности ионной соли в композитах $0.5\text{MNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (Таблица 4.1), а также энтальпий плавления ионной соли в этих же композитах (стр. 99, Таблица 4.2). Сравнительный анализ приводится для композитов с одинаковым мольным соотношением компонентов. Но ионные соли,

используемые в этих композитах, имеют разную плотность. Проводился ли сравнительный анализ композитов с одинаковым объемным соотношением компонентов?

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают общего положительного впечатления, которое производит диссертационная работа.

Заключение по диссертационной работе.

Диссертационная работа хорошо структурирована, представленный экспериментальный материал проиллюстрирован в достаточной для его полного понимания степени. По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Тематика диссертации, область и объекты исследования, а также методики проведения экспериментов соответствуют паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия». Согласно формуле специальности, в работе исследовано строение нитратов щелочных металлов и бинарных солевых систем, допированных наноразмерным оксидом алюминия, установлено влияние оксида алюминия на фазовые переходы и межчастичные взаимодействия в композитах, а также установлены взаимоотношения между химическим составом композитов и его свойствами. Область исследования соответствует пунктам 1, 2, 4, 5 заявленной специальности.

Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате и научных публикациях.

В целом, диссертация представляет собой законченное научное исследование. Материал диссертации оформлен в соответствии с ГОСТами и правилами, установленными Высшей аттестационной комиссией.

Диссертационная работа Амирова А.М. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача: установлено влияние наноразмерного оксида алюминия на структурно-динамические свойства нитратов щелочных металлов и бинарных солевых систем, физико-химические свойства композитов на основе нитратов щелочных металлов.

Диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор – Амиров Ахмед

Магомедрасулович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и одобрены на научном семинаре ИХТТМ СО РАН, протокол № 2020-05 от 23.04.2020 г.

Уваров Николай Фавстович

доктор химических наук, профессор,

заведующий лабораторией

неравновесных твердофазных систем

Института химии твердого тела и механохимии СО РАН



Улихин Артем Сергеевич

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

лаборатории неравновесных твердофазных систем

Института химии твердого тела и механохимии СО РАН



630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

Сайт: www.solid.nsc.ru. Телефон: (383) 332-40-02. E-mail: root@solid.nsc.ru