

ОТЗЫВ

официального оппонента А.А. Расковалова

на диссертационную работу

Амирова Ахмеда Магомедрасуловича

«Структура, фазовые переходы и динамическое взаимодействие частиц в нанокomпозиционных ионных системах на основе нитратов щелочных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность темы

Объектами исследования настоящей работы являются твердые композиционные электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. Одна из областей их применения заключается в создании полностью твердофазного аккумулятора (all-solid-state batteries). Концепция полностью твердофазного аккумулятора была разработана с целью сделать источники тока (в первую очередь литий-ионные) безопасными. Количество научных публикаций по полностью твердофазным аккумуляторам, опубликованных за первые месяцы 2020 года, уже превысило 130 статей только по данным портала ScienceDirect.com. Разработка материалов для химических источников тока относится к одной из критических технологий Российской Федерации, «Технологии новых и возобновляемых источников энергии».

Обоснованность выбора методов исследования

В качестве методов использован традиционный, надежный и хорошо опробованный для подобных исследований набор методик, включающий импедансную спектроскопию (ИС), рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), инфракрасную (ИК) спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света (КР). Эти методы полностью соответствуют поставленным задачам. ИС является, фактически, единственным способом измерения электропроводности твердых электролитов с катионной проводимостью, поскольку не требует использования обратимых электродов. А методы колебательной спектроскопии позволяют определить структурные особенности систем, особенно в условиях наблюдаемой здесь аморфизации фаз, которая делает рентгенофазовый анализ неинформативным.

Достоверность полученных данных

Все измерения выполнены в Аналитическом центре коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра РАН на современных калиброванных приборах. Для всех полученных величин, как правило, приведены погрешности. Так, для определения температуры калориметром фирмы NETZSCH указана погрешность ± 1.5 °С, что вполне соответствует возможностям прибора. Несмотря на это, в таблицах с температурами фазовых переходов (например, таблица 3.1) значения даны с округлением до десятых долей градуса, это не соответствует указанной точности. Для определения энтальпии погрешность оценена в $\pm 3\%$, что является хорошей точностью. Разложение спектров КР было проведено с помощью специализированного программного обеспечения, OPUS 6.0. Отличие между расчетными и экспериментальными спектрами не превышало 5%, что для спектроскопических исследований вполне достаточно.

Научная новизна результатов

На момент выхода печатных работ диссертанта (2015-2019 гг.) были опубликованы исследования композитов нитратов щелочных металлов с оксидом алюминия, однако они касались в основном электропроводности. Так, в монографии «Композиционные твердые электролиты» Н.Ф. Уварова 2008 г. исследования методами РФА, ДСК и колебательной спектроскопии приведены только для композитов $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, для остальных композитов с нитратами упомянута только электропроводность. Композиты с одновременным участием нескольких нитратов исследовались в частности в работах Чанга, но также касались почти исключительно электропроводности. Таким образом, полученные автором результаты имеют научную новизну. Спектроскопические исследования композита $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Какагасанов М.Г., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84. – № 1. – С. 13-18) выполнены в широком интервале температур, что является новым относительно данных представленных в монографии Уварова.

Обоснованность принятых физических, математических, экспериментальных моделей

В работе представлена попытка объяснения экспериментального факта изменения физико-химических свойств солей при введении в них наноразмерного оксида алюминия. Автор следует известной модели, заключающейся в том, что ионная соль на границе с оксидной добавкой претерпевает аморфизацию, т.е. утрату кристаллической структуры. В работе А.М. Амирова данное предположение последовательно и вполне убедительно

подтверждается результатами целого набора методов. В частности, мы видим гало на рентгенограммах и снижение энтальпии плавления (предполагается, что при плавлении аморфизованной соли тепло не поглощается или поглощается в незначительных количествах).

Обоснованность применения математического аппарата

Основная часть математического аппарата, примененного в диссертации, относится к обработке спектроскопических данных, в том числе разложение экспериментальных КР спектров на отдельные функции Гаусса и Лоренца. Все результаты, полученные из интерпретации спектров колебательной спектроскопии, основаны на использованной математической обработке, в частности: величины молекулярно-релаксационных характеристик (вывод 3), скорость релаксации нитрат иона и частоты взаимодействий (выводы 6 и 7).

Кроме того, в одной из опубликованных работ по теме исследования был введен параметр ΔH_S° , который имеет смысл уменьшения энтальпии плавления в композите, нормированный как на концентрацию соли, так и на удельную поверхность оксида (уравнение 19). Этот параметр не должен зависеть ни от концентрации соли в композите, ни от дисперсности добавки. На него влияет только природа контактирующих веществ. Успехом данного исследования, можно назвать то, что это действительно выполняется: ΔH_S° для композита $RbNO_3-Al_2O_3$ с удельной поверхностью $120 \text{ м}^2/\text{г}$ (здесь) и с удельной поверхностью $270 \text{ м}^2/\text{г}$ (Уваров) совпали. Кроме того, совпадение получено в работе диссертанта (Амиров А.М., Гафуров М.М., Сулейманов С.И. Исследование влияния наноразмерных оксидов MgO , Al_2O_3 и SiO_2 на фазовые переходы в $LiNO_3-KNO_3$ // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2019. – Т. 34. – № 2. – С. 105-110) для композитов с оксидом кремния разной дисперсности (данные не вошли в диссертацию). Применение параметра ΔH_S° к изученным системам составляет 4-ый вывод диссертационной работы.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов соискателя, сформулированных в диссертации

Положения, которые касаются интерпретации колебательных спектров, опираются на известную симметрию анионов (NO_3^- и ClO_4^-) и большое число литературных данных по частотам колебаний, что делает данные положения достоверными. Вывод №1 о стабилизации высокотемпературной фазы нитрата калия в присутствии оксида алюминия основан на расшифровке рентгенограмм и является достоверным. Вывод №2 о наличии

аморфизованной фазы в композитах $\text{LiNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ основан на результатах, полученных 3-мя независимыми методами: РФА, ДСК и КР-спектроскопии. Причем подтверждение по первому из этих методов является прямым доказательством. Остальные методы скорее косвенные, однако, общий вывод об аморфизации нитратов в присутствии оксида алюминия не подлежит сомнению. Вывод №4 упоминает взаимосвязь изменения энтальпии плавления с радиусом катиона щелочного металла в нитрате. В его справедливости легко убедиться, взглянув на рис. 4.2. Остальные выводы в основном описывают экспериментальные наблюдения.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

Основную научную значимость работы представляет собой введение параметра ΔH_S° (в работе он не очень удачно назван «удельной энтальпией фазовых переходов»). Смысл этого параметра заключается в количественной оценке снижения энтальпии плавления в композите, относительно индивидуальной соли. Причем этот параметр также учитывает удельную поверхность наполнителя и его массовую долю. Таким образом, удастся свести экспериментальные зависимости энтальпий фазовых переходов композита от концентрации и удельной поверхности к одной величине. Далее, можно анализировать, как изменяется эта величина при переходе от системы с одним химическим составом к другим. В настоящей работе это было выполнено, а именно построена зависимость ΔH_S° от радиуса катиона щелочного металла в нитрате (рис. 4.2). Линейность этой зависимости говорит, и о перспективности предложенного подхода при анализе свойств композитов и о том, что степень аморфизации связана с количеством атомов компонентов в единице контактирующей поверхности (это заключение не было сформулировано в явном виде в тексте диссертации).

Практическая значимость работы несколько уходит от заявленной во введении темы твердых электролитов, поскольку с этой точки зрения, интересны в основном композиты с проводимостью по катионам лития (и, возможно, натрия), а диссертация охватывает и другие системы. Кроме того, измерения электропроводности проведены лишь для композитов с литий-калиевой эвтектикой. Практически интересным результатом работы является обнаружение возможности стабилизации высокотемпературной фазы нитрата калия, который является перспективным материалом для создания устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти.

Наличие внутреннего единства; соответствие полученных результатов поставленным цели и задачам, содержания автореферата - основным идеям и выводам диссертации, содержания диссертации - содержанию и качеству опубликованных работ, темы диссертации - заявленной научной специальности

В целом диссертация написана в едином ключе, однако вызывает недоумение то, что некоторые системы исследованы подробнее других. В частности, РФА выполнен для композитов с нитратами лития, калия и эвтектической смеси, а для остальных систем – не выполнен. Система с калием получена при прогревании и без, а для остальных систем предварительное прогревание не упоминается. Также странно видеть, что одни и те же экспериментальные данные для разных систем представлены по-разному, так изменение энтальпии плавления от концентрации в системе $\text{KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлено и в таблице (табл. 3.3) и визуализировано (рис. 3.10), в то время как для остальных систем, графическое представление не дано. Хотя один из ключевых моментов диссертации заключается в анализе наклонов зависимостей подобных той, что представлена на рисунке 3.10. Немного чужеродной в контексте работы смотрится последняя изученная система, единственная система с другим анионом (перхлоратом).

Полученные в диссертации результаты в целом соответствуют поставленным целям и задачам, а именно были установлены закономерности влияния добавки наноразмерного оксида алюминия на различные физико-химические свойства композитов, в частности на температуры и энтальпии фазовых переходов, характеристики колебательных спектров и т.д. Из заявленных свойств не вполне раскрыты только транспортные, поскольку основное транспортное свойство, электропроводность была изучена только для системы $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Автореферат диссертации полностью отражает её содержание и включает все необходимые формальные разделы: цели и задачи, выносимые на защиту положения, научную новизну, практическую значимость, выводы, заключение и т.д. По теме диссертации опубликовано 9 статей в журналах из перечня ВАК, 2 статьи в прочих журналах и 9 тезисов докладов. Указанные публикации охватывают материал, представленный в диссертации, а также несколько систем, не упомянутых в диссертации (например, композиты с эвтектикой $\text{NaNO}_3\text{-NaClO}_4$ и композиты с другими дисперсоидами).

Диссертация соответствует формуле заявленной специальности (02.00.04 – «Физическая химия»), а именно: включает учение о строении молекул и химическую термодинамику. Среди областей исследований, указанных в паспорте специальности, диссертация включает пункты 1 (Экспериментальное определение и расчет параметров

строения молекул и пространственной структуры веществ), 2 (Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, ... изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов), 4 (межмолекулярные и межчастичные взаимодействия) и 11 (Физико-химические основы процессов химической технологии).

Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата

Среди достоинств оформления диссертации стоит отметить её компактность: в диссертации рассмотрены 6 различных систем, при этом общий объём работы составляет 124 страницы. Сама диссертация последовательна и четко структурирована. Автореферат отражает содержание диссертации. Из недостатков автореферата можно отметить отсутствие разбивки по изучаемым системам, они даны сплошным текстом.

Кроме вышеперечисленного в ходе прочтения диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. На дифрактограмме композитов с нитратом лития (Рис. 3.3) присутствует неидентифицированный пик высокой интенсивности, происхождение которого необходимо пояснить.

2. Формула с нормированным изменением энтальпии (19) появляется слишком поздно, в разделе, описывающим 4-ую исследованную систему.

3. В работе отсутствуют микрофотографии композитов и вообще хоть какой-либо метод оценки морфологии.

4. Что автор подразумевает под «фазовыми превращениями в аморфной фазе» (Раздел 3.1.1)?

5. В разделе 3.1.2 высказано предположение, что происходит дополнительное измельчение зерен порошка LiNO_3 при механическом перетирании его с наноразмерным Al_2O_3 . Насколько реалистично такое предположение? Не проявляется ли здесь эффект самодиспергирования, описанный в литобзоре (раздел 1.5)?

6. В диссертации не дано объяснение того, почему уменьшение энтальпии фазового перехода в системе $\text{KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (раздел 3.3.1) наблюдается только для «прогретых» образцов.

Несмотря на высказанные замечания, в целом диссертация соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. В частности, в диссертации предложен подход к описанию термодинамических и микроструктурных характеристик композитов. Данный подход можно распространить и на другие системы, кроме рассмотренных в диссертации.

Обнаруженный автором способ стабилизации высокотемпературной фазы нитрата калия может быть полезным при создании новых устройств хранения памяти. Таким образом, представленная работа соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям, а её автору, Амирову Ахмеду Магомедрасуловичу рекомендуется присудить ученую степень по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент

Расковалов Антон Александрович;



кандидат химических наук, старший научный сотрудник,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, лаборатория электрохимического материаловедения;

Российская Федерация, 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20;

тел.: +7(343)362-36-87; e-mail: other@e1.ru;

07.05.2020

Подпись А.А. Расковалова заверяю

Заместитель директора Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН к.х.н.



А.Е. Дедюхин