

О Т З Ы В

официального оппонента 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.

Композиционные электролиты, перспективны в качестве материалов твердофазных источников тока. Интерес к этим материалам связан с резким увеличением проводимости по сравнению с ионными электролитами. Объектами исследований диссертанта Амирова А.М. являются нитраты щелочных металлов, допированные наноразмерными частицами оксида алюминия. Хорошо известно, что повышение проводимости в дисперсных ионных проводниках вызвано переносом ионов вдоль межфазных областей между ион-проводящими зернами и зернами изоляторов. Повышение проводимости в таких композитах может иметь разные причины: образование поверхностных или объемных заряженных слоев, формирование нанозерен, распределение нанозерен по межфазным границам, не ясна роль поверхностной структуры оксида в аморфизации ионной подсистемы. Таким образом, актуальность проблем, поднимаемых в диссертации, не вызывает сомнения.

Обоснованность выбора методов исследования.

Физико-химические свойства композитов невозможно правильно понять без структурных исследований. В своей работе диссертант использовал комплекс современных экспериментальных методов: рентгенофазовый анализ, метод дифференциальной сканирующей калориметрии, методы КР- и ИК-спектроскопии. Обработка контуров спектральных линий проведена хорошо апробированным ранее методом аппроксимаций функциями Гаусса и Лоренца. Все выводы диссертации основаны на данных, полученных с использованием современного оборудования.

Новизна результатов.

В процессе исследований получены новые данные, касающиеся стабилизации высокотемпературных фаз в композитах: $\text{KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эти фазы формируются в приповерхностной области частиц оксида алюминия. Установлено, что энтальпии фазовых переходов солей уменьшаются во всех исследованных композитах. Это связано с нарушением процесса кристаллизации ионной компоненты во время синтеза композита, что приводит к образованию областей с аморфным состоянием. Из спектральных данных определено влияние наночастиц оксида алюминия на процессы

колебательной и ориентационной релаксаций в композитах $MNO_3-Al_2O_3$ ($M=Li, Na, K, Rb$) и $LiNO_3-KNO_3-Al_2O_3$. Параметры ориентационной релаксации указывают на «замораживание» анионной компоненты NO_3 . Это замораживание рассматривается как локализация анионов на поверхности частиц оксида алюминия. Для практически важной системы $LiNO_3-KNO_3-Al_2O_3$ измерена электропроводность. Найдено резкое увеличение проводимости композита по сравнению с электролитом $LiNO_3-KNO_3$.

Практическая значимость работы.

Предложено использование эвтектики $LiNO_3-KNO_3$ в качестве компоненты композитов. Сведения по степени аморфизации (кристаллизации) композитов необходимы для прогнозирования синтеза новых композитов.

Оформление диссертации.

Материал диссертации изложен понятным научным языком и хорошо проиллюстрирован, содержит 45 рисунков и 18 таблиц.

Публикации.

Основные результаты опубликованы в 11 статьях, 9 из которых в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК. Представленный к защите материал был апробирован на 7 представительных Российских и Международных конференциях и симпозиумах (9 тезисов докладов).

Замечания.

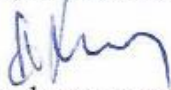
1. В работе не обсуждается роль поверхностных центров наночастиц алюминия.
2. При анализе композитов использовалась частота колебаний $\nu_1(A)$. Для оценки детантности связей аниона NO_3 необходимы данные по антисимметричной валентной частоте колебаний $\nu_3(E)$, т.е. сведения по спектральным характеристикам в области $1300-1500\text{ см}^{-1}$. Эти сведения не приведены в диссертации.
3. Линия на 1060 см^{-1} в композитах $LiNO_3-KNO_3-Al_2O_3$ рассматривается как результат распада $LiNO_3$. Наиболее вероятно, эта линия относится к фазе III KNO_3 .
4. В работе не обсуждается механизм проводимости синтезированных композитов.

Сделанные замечания не ставят под сомнение основные выводы диссертации.

Исследование свойств межфазных границ в высокодисперсных системах сопряжено с большими экспериментальными трудностями. Сложность таких систем связана с числом содержащихся фаз, размером зерен и их распределением. Микроструктура композитов и такие свойства как ионная проводимость находятся на начальном этапе исследований. Настоящая работа вносит свой вклад в тематику композитов. Полученные диссертантом данные содержат научную новизну и практическую значимость. Содержание автореферата отражает основные положения диссертации.

Диссертационная работа Амирова А.М. представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения и порядка присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменением от 21 апреля 2016 г. № 335» и ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Хохряков Александр Александрович



Ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии металлургических расплавов.

Доктор химических наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук.

Адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

Тел. 343-232-90-60

Е-mail khokhryakov46@mail.ru

29.04.2020

Подпись д.х.н. в.н.с. А.А. Хохрякова заверяю

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН



А.В. Долматов