

28.11.2024 № 01.09-07/917

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Д.Ф.-М.Н.


А.В. Германенко

2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» о диссертационной работе Финогонова Антона Александровича «Фазовые равновесия в системах с участием галогенидов, сульфатов и карбонатов щелочных металлов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Анализ и исследование фазовых равновесных состояний и характера взаимодействия в многокомпонентных системах важны как для теории и практики фазообразования, так и для создания новых материалов в виде смесевых композиций с востребованными функциональными свойствами. Многокомпонентные солевые системы с участием солей щелочных металлов применяются в промышленности в качестве флюсов для сварки и пайки, для извлечения урановых и трансурановых элементов из облученного ядерного топлива, как потенциальные объекты для создания жидко-солевых ядерных реакторов, при синтезе металлов и сплавов, а также во многих других практических приложениях. В то же время многие многокомпонентные системы на основе галогенидов, сульфатов и карбонатов щелочных металлов изучены недостаточно, поэтому являются перспективными для создания материалов как на основе эвтектических смесей, так и твердых растворов. Изучение многокомпонентных солевых систем позволяет выявить закономерности строения фазовых диаграмм, пополняет общий массив экспериментальных данных. Объектами исследования в данной работе являлись системы $MeHal-MeBr-Me_2SO_4 - Me_2CO_3$ (Me - Li, Na, K, Cs, Hal

267221

Входящий № 206-9353
Дата 09 АЕК 2024
Самарский университет

– F, Cl, I), а также системы меньшей мерности, входящие в них. Задачами исследований являлось проведение теоретических и экспериментальных исследований по синтезу, определению основных термодинамических, а также физико-химических характеристик полученных композиций.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа Финогонова А.А. состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, приложения, списка литературы из 165 наименований отечественных и зарубежных авторов. Диссертация изложена на 175 страницах, содержит 8 таблиц и 99 рисунков.

Во введении описывается постановка и цель решаемой задачи, раскрывается актуальность темы, степень её разработанности и методы исследования, приведены научная новизна и практическая значимость, указаны список публикаций и апробация.

В первой главе проведен аналитический обзор применения расплавов многокомпонентных систем, а также индивидуальных веществ. Описаны экспериментальные методы изучения многокомпонентных систем.

Во второй главе представлено моделирование ликвидусов систем, расчет термодинамических параметров, описаны химические взаимодействия конверсионным методом и методом ионного баланса.

В третьей главе описано экспериментальное изучение методами дифференциального термического анализа, термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии шести трехкомпонентных, двух трехкомпонентных взаимных систем и четырех четырехкомпонентных систем.

В четвертой главе проведен анализ полученных результатов, произведен расчет удельной электропроводности, плотности и теплоемкости двенадцати смесей. Даны рекомендации по области применения изученных составов в качестве основы для теплоаккумулирующих материалов и расплавляемых электролитов для химических источников тока.

Научная новизна результатов работы

К наиболее существенным научным результатам настоящей диссертации, имеющим выраженную научную новизну, следует отнести следующие:

- впервые проведен прогноз ликвидусов систем $\text{MeHal}-\text{MeBr}-\text{Me}_2\text{SO}_4-\text{Me}_2\text{CO}_3$ ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$; $\text{Hal} - \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$) и трехкомпонентных взаимных систем $\text{Li}^+, \text{Me}^+ || \text{Br}^- , \text{CO}_3^{2-} (\text{Me}^+ - \text{Na}^+, \text{Cs}^+)$;

- впервые экспериментально изучены фазовые диаграммы шести трехкомпонентных систем ($\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaI}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KI}-\text{KBr}-\text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{KI}-\text{KBr}-\text{K}_2\text{SO}_4$), двух трехкомпонентных взаимных систем ($\text{Li}^+, \text{Me}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$) и четырех

четырёхкомпонентных систем ($\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KCl-KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$, $\text{KI-KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$);

- методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены энтальпии плавления смесей, отвечающих девяти составам с минимальной температурой плавления и пяти эвтектическим точкам;

- методом рентгенофазового анализа установлен состав кристаллизующихся фаз, образующихся в изучаемых системах непрерывного ряда твердых растворов;

- рассчитаны с учетом аддитивности удельные электропроводности, плотности массы и теплоемкости двенадцати смесей низкоплавких минимумов и эвтектик изученных в работе систем.

Значимость, полученных результатов, для науки и практики

Практическая значимость полученных в диссертации результатов заключается в том, что впервые выявлены характеристики (состав, температура и энтальпия плавления) ряда смесей с минимальной температурой плавления и эвтектических смесей в шести трехкомпонентных системах ($\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaI-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaI-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KI-KBr-K}_2\text{CO}_3$, $\text{KI-KBr-K}_2\text{SO}_4$), двух трехкомпонентных взаимных системах ($\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$; $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$), четырех четырехкомпонентных системах ($\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KCl-KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$, $\text{KI-KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$), а также найдены величины их удельной электропроводности, плотности массы и теплопроводности.

Полученные экспериментальные данные по изученным системам позволяют рекомендовать некоторые составы для разработки теплоаккумулирующих устройств и расплавляемых электролитов для химических источников тока.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов

Обоснованность выводов по работе и достоверность полученных результатов подтверждается комплексным подходом к исследованию многокомпонентных систем, который основывается на применении теоретических методов (конверсионный метод, метод ионного баланса, проекционно-термографический метод) и инструментальных физико-химических методах анализа, среди которых дифференциальный термический и рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия.

Результаты исследований в полной мере доведены до научной общественности, так как были представлены в виде докладов на конференциях различного уровня. Основное содержание диссертации изложено в 10 научных публикациях, в том числе в трех статьях в журналах из перечня рецензируемых изданий, рекомендуемых ВАК, получен один патент РФ.

Общая характеристика диссертационной работы

Оценивая диссертацию Финогонова А.А. в целом, следует сказать, что работа производит хорошее впечатление. Выполнен большой объем теоретических и

экспериментальных исследований на высоком научном уровне. Работа хорошо структурирована, оформлена, изложена ясно и последовательно. Основные результаты и выводы по обширному экспериментальному материалу, связанному с фазовыми диаграммами многокомпонентных систем, соответствуют поставленной цели и задачам работы. Содержание автореферата в полной мере соответствует содержанию диссертации и позволяет составить целостное впечатление о выполненном исследовании. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие анализа многокомпонентных систем, фазовых равновесий в них и неорганической химии. Основные полученные результаты и сформулированные выводы соответствуют пункту 1 паспорта научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия: «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и пункту 4 «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях».

Замечания и вопросы по диссертационной работе

Существенных замечаний, затрагивающих основные положения и сформулированные выводы, по работе нет. В тоже время необходимо дать пояснения по следующим вопросам:

1. Чем определялся для проведения теоретических и экспериментальных исследований выбор из всего заявленного многообразия объектов 6-ти трехкомпонентных и 4-х четырехкомпонентных конкретных систем, определяющее большинство из которых натриевые и калиевые?
2. Насколько сопоставимы или дополняют друг друга результаты описания химического взаимодействия в ряде изученных систем конверсионным методом и методом ионного баланса? В чем достоинства и возможности каждого метода?
3. В работе приведены расчетные величины удельной электропроводности, выполненные по методу аддитивности. Насколько данный метод точен по отношению к экспериментальным данным?
4. Какие общие закономерности и тенденции удалось выявить в изучаемых системах по фазовым характеристикам, значениям минимальных температур состояния и т.п.?
5. В диссертации есть небольшие погрешности в оформлении: встречаются повторения слов в предложениях (стр. 35, 43, 44, 49, 148), орфографические ошибки (стр. 17, 94).

Заключение

Несмотря на приведенные замечания, диссертация «Фазовые равновесия в системах с участием галогенидов, сульфатов и карбонатов щелочных металлов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему,

посвященную изучению фазовых равновесий в многокомпонентных системах, а также поиску практического применения составов на основе исследованных систем. Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, установленным пп. 9-11, 13, 14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), и предъявляемым к кандидатской диссертации, в ней решена актуальная задача по выявлению закономерностей установления фазовых равновесий в многокомпонентных системах, имеющая важное значение для синтеза новых материалов, а ее автор Финогенов Антон Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв подготовил доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физическая и коллоидная химия» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Марков Вячеслав Филиппович.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры «Физическая и коллоидная химия» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», протокол заседания № 11 от «25» ноября 2024 г.

Заведующий кафедрой физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», д.х.н., профессор



В.Ф. Марков

Ученый секретарь кафедры, к.х.н., доцент



Т.В. Виноградова

Почтовый адрес кафедры: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, тел.: + 8 (343) 375 93 18
Электронная почта: v.f.markov@urfu.ru

Подписи д.х.н., проф. Маркова В.Ф. и к.х.н., доц. Виноградовой Т.В. заверяю:
Ученый секретарь УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, к.т.н.



В.А. Морозова