#### ОТЗЫВ

официального оппонента Черкасова Дмитрия Геннадиевича на диссертационную работу Финогенова Антона Александровича «Фазовые равновесия в системах с участием галогенидов, сульфатов и карбонатов щелочных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

### Актуальность темы диссертации.

Фазовая диаграмм многокомпонентной системы является важным инструментом для нахождения составов смесей с практически важными характеристиками. Между компонентами таких системы возможно образование химических соединений и твердых растворов, что требует детального теоретического анализа и экспериментального исследования их фазового поведения. Поэтому актуальность выбранной диссертантом темы, связанной с изучением фазовых равновесий в многокомпонентных системах из галогенидов, сульфатов и карбонатов щелочных металлов, не вызывает сомнений. Расплавы смесей компонентов изученных четверных систем и входящих в них тройных систем имеют практически важные свойства, благодаря которым они могут использоваться в качестве флюсов для сварки и пайки металлов и сплавов, для извлечения урановых и трансурановых элементов из облученного ядерного топлива, получения металлов и их сплавов, в процессах изготовления стекла и керамики. Выбор оптимальных смесей составов таких возможен только при тщательном результатов, полученных при теоретическом моделировании и последующем исследовании фазовых равновесий и взаимодействия в указанных системах, а также выявление составов смесей компонентов с практически ценными свойствами, что и явилось предметом настоящей работы.

### Научная новизна проведенных исследований и полученных результатов.

Новизна проведенных исследований заключается в теоретическом и экспериментальном обосновании прогнозирования фазового поведения при фазовых комплексов изучаенных моделировании геометрическом четырехкомпонентных систем и входящих в их состав трёхкомпонентных систем MeHal-MeBr-Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Me – Li, Na, K, Cs, Hal – F, Cl, I). Проведен расчет температур плавления и найдены составы смесей, отвечающих эвтектикам в трехкомпонентных системах и имеющих минимальные температуры плавления. Построено древо фаз и описано химическое взаимодействие в трехкомпонентных взаимных системах  $Li^{+}$ ,  $Me^{+}||Br^{-}$ ,  $CO_{3}^{2-}$  ( $Me^{+}$  -  $Na^{+}$ ,  $Cs^{+}$ ). Впервые экспериментально изучено фазовое поведение шести трехкомпонентных систем, двух трехкомпонентных четырех четырехкомпонентных систем, также взаимных систем. определены температуры и энтальпии плавления смесей, отвечающих 9-ти составам с минимальной температурой плавления и 5-ти эвтектическим точкам.

# Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений.

Достоверность полученных соискателем результатов обусловлена комплексным подходом к изучению многокомпонентных солевых систем, основанным на сочетании моделирования ликвидусов, расчетов методом Мартыновой — Сусарева, современных методов исследования фазовых диаграмм с применением сертифицированного и поверенного оборудования (дифференциально-термического, термогравиметрического и рентгенофазового анализов), описании химического взаимодействия в системах методом ионного баланса. Результаты работы подвергались глубокому анализу и критическому сопоставлению расчетных данных с собственными экспериментальными и литературными данными. Такой подход обеспечил высокую степень обоснованности и достоверности

научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, сделанных автором диссертации.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики.

Научная значимость проведенного исследования состоит в том, что основные результаты и выводы диссертации развивают учение академика Н.С. Курнакова о топологии фазовых диаграмм применительно к сложным трёх- и четырехкомпонентным солевым системам.

Практическая значимость работы состоит в том, что впервые исследованы фазовые равновесия, определены составы и температуры плавления эвтектических смесей в ряде систем различной мерности. Полученная информация может использоваться как справочный материал для пополнения баз данных по многокомпонентным солевым системам, а смеси компонентов нонвариантных составов могут служить основой для разработки теплоаккумулирующих материалов и расплавляемых электролитов химических источников тока, а также средами для растворения неорганических веществ. На состав низкоплавкой смеси в системе LiCl-LiBr-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получен патент РФ №2778349.

### Общая характеристика диссертационной работы.

Диссертационная работа А.А. Финогенова построена традиционно: введение, четыре главы (аналитический обзор литературы, теоретическая часть, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключение и список литературы из 165-ми наименований. Диссертация изложена на 175-ти страницах, содержит 8 таблиц и 99 рисунков. Работа в целом хорошо оформлена, изложена достаточно ясно и последовательно. В диссертации приведено большое количество экспериментального материала по диаграммам плавкости многокомпонентных систем на основе галогенидов,

карбонатов, сульфатов щелочных металлов, что свидетельствует о ее фундаментальном характере.

Полученные автором результаты соответствуют поставленной цели, опубликованные работы находятся в полном соответствии с содержанием диссертации, содержание автореферата в целом соответствует содержанию диссертационной работы. Тема диссертации, поставленные цель и задачи исследования, использованные методы, полученные результаты и сформулированные положения заключения полностью соответствуют заявленной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

## По диссертационной работе имеются следующие замечания.

- 1. Сформулированная цель работы недостаточно полно отражает проведенное исследование. Моделирование и исследование фазовых равновесий само по себе не может быть целью, а является инструментом для прогнозирования фазового поведения неизученных в данной работе систем, а также для выявления составов изученных многокомпонентных смесей с практически важными свойствами. На мой взгляд, именно такую цель поставил в работе Антон Александрович и успешно ее достиг.
  - 2. В аналитическом обзоре литературы есть сведения по галогенидам и карбонатам щелочных металлов. Исследованные многокомпонентные системы также включают и сульфаты щелочных металлов, однако информация по их применению и свойствам в обзоре отсутствует.
  - 3. В диссертационной работе и автореферате диссертации встречаются разные подрисуночные подписи для одних и тех же рисунков. Например, один и тот же рисунок в автореферате (рисунок 14 на стр.11) называется «Эскиз тетраэдра системы KI-KBr-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>», а в диссертации «Схема фазового тетраэдра KI-KBr-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» (рисунок 4.18, стр. 135). Аналогичный рисунок с солями лития (рисунок 11 на стр. 10 автреферата) имеет уже третье название «Схема объемов кристаллизации системы LiCl-LiBr-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>», а в диссертации ему отвечает уже

четверное название «Схема поверхностей кристаллизации в тетраэдре  $LiCl-LiBr-Li_2CO_3-Li_2SO_4$ » (Рисунок 4.13, на стр. 127). В диссертации присутствуют два рисунка под номерами 4.19, причем для первого из них содержание (кривая ДТА охлаждения смеси) явно не соответствует подрисуночной подписи «Схема фазового тетраэдра  $Li^+$ ,  $Na^+ \parallel Br^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ».

- 4. В тексте диссертации отсутствуют ссылки на источники под номерами 100 и 111. На с. 20 после ссылки 99 идет сразу 101, а после 110 ссылка 112.
- 5. В тексте диссертации иногда можно встретить нелогичные фразы. c. 5 «Многокомпонентные системы изучены Например, на недостаточно, поэтому являются перспективными ДЛЯ создания материалов ...» Недостаточная исследованность чего-либо никак не делает это перспективным. Присутствуют фразы, где далекое прошлое описывается как настоящее, например «Во второй половины 20 века ... соединения, и сплавы широко применяются в электронике и металлургии, их свойства являются важными при разработке новых материалов.» (с.11).

диссертация Антона Несмотря отмеченные замечания, на Александровича Финогенова представляет собой завершенную научно-Полученные работу актуальную тему. исследовательскую на экспериментальные данные и выявленные теоретические положения прошли всестороннюю апробацию и хорошо известны научной общественности. Об этом свидетельствует представление материалов исследования конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней, опубликование основных результатов работы в виде 10 статей и материалах конференций, в том числе в 3 статья, рекомендованных ВАК для диссертационных работ.

Таким образом, по актуальности решаемых задач, научной новизне основных положений и выводов, практической значимости полученных

результатов диссертационная работа Финогенова А.А. «Фазовые равновесия в системах с участием галогенидов, сульфатов и карбонатов щелочных металлов» соответствует требованиям, установленным п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Финогенов Антон Александрович, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент,

доктор химических наук, доцент

Дерх- Д.Г. Черкасов

ФИО: Черкасов Дмитрий Геннадиевич

Адрес и наименование организации: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский

государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Телефон +7(8452)51-69-59, e-mail: <u>dgcherkasov@mail.ru</u>

Должность: профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии СГУ

Ученая степень, ученое звание: доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент