

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Кудряшовой Ольги Станиславовны 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

Изучение фазовых диаграмм многокомпонентных систем имеет как теоретическое, так и практическое значение. Как правило, процесс получения экспериментальных данных довольно трудоемок, поэтому использование расчетных и расчетно-экспериментальных методов построения диаграмм актуальная проблема.

Представленная к защите диссертация Финогенова А.А. является логическим продолжением многолетних исследований, проводимых в Самарском государственном техническом университете на кафедре общей и неорганической химии. Автор диссертационной работы изучил фазовые равновесия и взаимодействие компонентов в системах $\text{MeHal}-\text{MeBr}-\text{Me}_2\text{SO}_4-\text{Me}_2\text{CO}_3$ ($\text{Me} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Hal} - \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$) и системах меньшей мерности, входящих в них. Установлено, что экспериментальные данные по фазовым равновесиям в указанных четырехкомпонентных системах и ряде трехкомпонентных и трехкомпонентных взаимных системах $\text{Li}^+, \text{Me}^+||\text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ ($\text{Me}^+ - \text{Na}^+, \text{Cs}^+$), входящих в их состав, в научной литературе отсутствуют.

В связи с этим актуальность решенных в диссертации проблем не вызывает сомнения. Новые данные о фазовых превращениях, ионообменных процессах, взаимосвязи температуры фазового перехода и ионного состава системы являются важными не только в научном плане, но и позволяют выявить перспективные в прикладном значении солевые сплавы.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

На первом теоретическом этапе автором проведено геометрическое моделирование ликвидусов систем $\text{MeHal}-\text{MeBr}-\text{Me}_2\text{CO}_3$ (Me_2SO_4) ($\text{Me} - \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Hal} - \text{Br}^-, \text{I}^-$). Установлено, что в каждой системе возможно три варианта ликвидусов с учетом образования твердых растворов и отсутствием минимума, с наличием минимума и эвтектикой. В тройных взаимных системах $\text{Li}^+, \text{Na}^+||\text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ и $\text{Li}^+, \text{Cs}^+||\text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ возможно девять вариантов ликвидусов. На основе древ фаз проведен прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах.

Химическое взаимодействие описано конверсионным методом и методом ионного баланса для произвольно выбранных смесей в системах $\text{Li}^+, \text{Na}^+||\text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ и $\text{Li}^+, \text{Cs}^+||\text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$. Проведен расчет тепловых эффектов и энергий Гиббса реакций ионного обмена.

Экспериментальный этап включает исследование 6 трехкомпонентных систем, 4 четырехкомпонентных систем и 2 трехкомпонентных взаимных систем. Установлен состав 9 смесей с минимальной температурой плавления и 5 эвтектических смесей. С этой целью автором использованы физико-химические методы анализа: ДТА, ДСК, ТГА, РФА и расчетный метод Мартыновой-Сусарева.

Новизна полученных экспериментальных данных и сделанных выводов не вызывает сомнения.

Входящий № 106-9354
Дата 09 ДЕК 2024
Самарский университет

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

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений, отраженных в диссертации, подтверждается корректным использованием известных методов расчета и исследования фазовых равновесий в конденсированных системах и современных методов анализа.

При исследовании систем и интерпретации полученных экспериментальных данных использованы теоретические и эмпирические методы исследования, а также физико-химические методы анализа: дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия. Для расчета составов минимумов на моновариантных кривых в тройных системах и эвтектик в тройных взаимных системах использован расчетный метод Мартыновой-Сусарева, с помощью программы «АС Моделирование фазовых диаграмм».

Результаты исследований доложены научной общественности на конференциях и семинарах различного уровня. Основное содержание диссертации изложено в 10 работах, включая 3 статьи в журналах из перечня ВАК, 6 публикаций в трудах научных конференций и 1 патент.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Полученные автором данные по фазовым равновесиям, кристаллизующимся фазам и характеристикам эвтектических сплавов (состав, температура и энтальпия плавления) в многокомпонентных солевых системах могут быть использованы в качестве справочного материала для расширения баз данных.

Анализ полученных результатов и данных литературы позволил провести прогноз топологии ликвидусов неизученных систем. В вертикальных рядах галогенидно-карбонатных и галогенидно-сульфатных систем наблюдается трансформация ликвидусов от систем эвтектического типа к системам с непрерывными рядами твердых растворов. В ряду трехкомпонентных взаимных систем наблюдается трансформация стабильных диагоналей, что подтверждено термодинамическим расчетом реакций обмена.

Экспериментальные данные для двенадцати низкоплавких смесей минимумов и эвтектик позволяют рекомендовать их в качестве основы для создания расплавляемых электролитов химических источников тока.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа Финогонова А.А. изложена на 175 страницах и включает введение, аналитический обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, список литературы из 165 наименований, приложение, 8 таблиц и 99 рисунков.

Решение сформулированных автором теоретических и экспериментальных задач привело к достижению поставленной цели работы, что следует из детального обсуждения полученных результатов. Финогоновым А.А. выполнен большой объем теоретической и экспериментальной работы, проведена хорошо аргументированная интерпретация результатов. Новизна и оригинальность полученных в работе данных очевидна.

Автореферат включает основной материал и положения диссертации и

позволяет составить целостное впечатление о работе. Хочется особо подчеркнуть логичное изложение материала, хороший стиль и четкость формулировок. Опубликованные автором научные статьи и тезисы докладов отвечают содержанию диссертации. Тема диссертации, поставленные цель и задачи исследования, использованные методы, полученные результаты и сформулированные выводы соответствуют заявленной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Замечания по диссертационной работе

1. Алгоритм геометрического моделирования ликвидусов систем подробно описан и хорошо отработан. Возможно ли создания компьютерной программы на основе этого алгоритма?
2. Каким образом контролировали стабильность карбоната лития в навесках?
3. Не понятен термин «нонвариантный разрез» (стр. 96).
4. В таблицах 2.1 (стр. 26), и 3.2 (стр. 58) должны быть ссылки на источник информации.
5. Стр. 84. Поверхности e_{10} - e_{11} - e_{12} - e_{13} нет на указанном рис 3.42.
6. Процедура приготовления навесок с карбонатом лития повторяется несколько раз.

Заключение

В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, связанную с физико-химическим анализом многокомпонентных солевых систем.

Работа удовлетворяет всем требованиям, установленным в Положении «О присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п. 9, предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор Финогенов Антон Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент, главный научный
сотрудник ЕНИ ПГНИУ, профессор,
доктор химических наук

18.11.2024г.

О.С. Кудряшова

(Шифр и номенклатура специальности, по которой защищена диссертация: 02.00.01 - неорганическая химия).

ФИО: Кудряшова Ольга Станиславовна

Место работы, должность: Естественнонаучный институт ПГНИУ, главный научный сотрудник.

Почтовый адрес: 614990, Россия, г. Пермь, ул. Генкеля, 4

Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета.

Тел.: +7(342)-239-67-08

e-mail: oskudr@psu.ru.



О.С. Кудряшова

заведующий сектором

секретарь совета

В.Б. Антонова