

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Давыдова Александра Георгиевича «Влияние поляризационных взаимодействий на термодинамику жидкого состояния и ликвидус галогенидов щелочных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы. Солевые расплавы востребованы для промышленного применения: ядерной и солнечной энергетики, переработки техногенного сырья, синтеза наноматериалов и т.д. Особый интерес проявляется к термо- и радиационно-стойким галогенидным расплавам. Поскольку все шире используются многокомпонентные солевые системы, и усложняются методы экспериментального исследования, возникает необходимость в развитии новых способов прогнозирования их свойств. В этой связи можно отметить давние проблемы интерпретации макросвойств расплавов, например, плотности, энтальпии плавления, теплоемкости галогенидных расплавов, которые до сих пор не решены с позиций микроскопических представлений о взаимодействиях ионов в расплаве. Между тем, химико-термодинамические сведения очень важны для многих практических приложений, начиная с солнечных электростанций, заканчивая методами электролитического получения металлов. Поэтому проблема описания структурных и термодинамических характеристик, а также других физико-химических свойств ионных расплавов с помощью теоретических подходов является актуальной и с технологической точки зрения. Разрабатываемые в настоящее время методы компьютерного моделирования фазовых диаграмм и различных термодинамических величин для ионных расплавов во многом опираются на использование экспериментальных данных. К настоящему времени наибольшее распространение получили только подходы, где, так или иначе, используются эмпирические данные об указанных свойствах для более простых систем. Развитие теоретических подходов, позволяющих прогнозировать свойства расплавов, исходя лишь из параметров, описывающих межионные взаимодействия, позволяет упростить эту задачу. Работа Давыдова А.Г. посвящена разработке теоретической модели, которая направлена на получение данных о термодинамических свойствах и температурах ликвидуса в солевых системах исходя из табличных значений ионных радиусов и поляризуемостей без использования каких-либо других эмпирических данных, то есть, без подгоночных параметров. Таким образом, тема диссертации Давыдова А.Г., безусловно, является актуальной.

Научная новизна результатов и выводов. Научная новизна работы находится на высоком уровне и не вызывает сомнений. В рамках данной работы на базе развитой автором термодинамической теории возмущений проведено теоретическое описание свободной энергии, энтальпии, теплоемкости, плотности, температур ликвидуса всех расплавов галогенидов щелочных металлов. Можно отметить, что модель заряженных твердых сфер в качестве системы сравнения выбрана впервые, и этот выбор обоснован для данного класса ионных расплавов. Важной особенностью работы является подробный анализ изменений указанных термодинамических свойств в зависимости от состава расплавов ГЦМ. Здесь автор проанализировал не только соотношение радиусов катиона и аниона соли, но и вычислил поправки за счет их поляризуемостей. На научную значимость работы, актуальность и важность проблематики указывает поддержка исследования Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 18-03-00606, 18-33-01234, 19-33-90180).

Практическая ценность работы. На основе модельных расчетов сделаны рекомендательные заключения о значениях теплоемкости расплавов ГЦМ вблизи температур плавления. Один из предложенных вариантов уравнения состояния может быть перспективен для использования в более сложных по составу расплавах: бинарных и тройных растворах галогенидов щелочных металлов. Равновесия жидкость-твердое, рассмотренные автором на примере ряда бинарных фторидно-хлоридных смесей, могут быть обобщены для расчета эвтектических равновесий в более сложных системах, например, тройных и взаимных.

Достоверность и обоснованность полученных результатов. В основу проведенного теоретического анализа заложены классические представления, методы и подходы статистической термодинамики. Автором показано, что термодинамическая теория возмущений повсеместно используется для учета дополнительных эффектов в различных жидкостях. Используемые в работе выражения для расчета свойств системы сравнения и поляризационного вклада в парный потенциал также хорошо известны из литературы. Для описания парных взаимодействий использованы наиболее общепринятые в области компьютерного моделирования расплавов ГЦМ радиусы Фуми-Тоси и поляризуемости Полинга без какой-либо их подгонки. Обоснованность используемой формулы Борна-Майера и учета колебательного вклада по

модели Дебая для вычисления свободной энергии ионного кристалла также не вызывает сомнений.

Апробация результатов исследования. Результаты работы достаточно полно представлены в виде 6 статей, в том числе в высокорейтинговых журналах, и 20 докладов на всероссийских и международных конференциях различного уровня. Содержание опубликованных работ соответствует содержанию диссертации и специальности 1.4.4. Физическая химия.

Вопросы и замечания по содержанию и оформлению работы:

1. В пятой главе, посвященной фазовым равновесиям, автор проводит сопоставление результатов расчетов кривых ликвидуса в бинарных щелочно-галоидных смесях с данными FactSage, полученными путем моделирования, в то время как с экспериментальными данными сравнивается только положение точки эвтектического равновесия. Возможно, стоило бы проводить сопоставление полученных результатов по линиям ликвидуса с экспериментальными кривыми, которые также представлены в литературе (например, в работах Бергмана А.Г. и соавторов, и др.)?
2. На протяжении всей работы автор рассматривает зависимость термодинамических характеристик от катион-анионного состава расплавов ГЦМ, в том числе от разности размеров катиона и аниона солей. Почему автор не проводит анализ зависимости базовой термодинамической величины – свободной энергии, от различия в размерах катиона и аниона?
3. В работе представлены результаты расчетов диаграмм состояния для фторидных смесей LiF-NaF, LiF-KF, NaF-KF и NaF-CsF, KF-CsF. Для логического завершения сопоставления расчетов с экспериментом стоило бы представить результаты по фазовой диаграмме LiF-CsF.
4. Насколько точны значения рассчитанных величин? В таблицах главы 2 значения представлены до третьего знака после запятой, в главе 3 – до второго знака, в 5 главе – целые числа.
5. В работе ничего не сказано о доступности подобных расчетов комплекса термодинамических свойств с помощью развитой модели, например, в виде программного пакета. Хотя это могло бы являться перспективами на будущее и практической значимостью исследования.

Заключение. Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы и не снижают ее научную ценность. Работа написана грамотным научным языком. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу,

результаты которой имеют важное теоретическое и практическое значение, и соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, поскольку направлена на исследование термодинамических свойств расплавленных солей и фазовых равновесий в них с помощью методов равновесной статистической термодинамики (п. 2, 4, 7, 10).

Работа вносит существенный вклад в развитие физико-химического анализа как в части развития представлений о взаимодействиях в ионных жидкостях, так и прогнозирования строения, термодинамических характеристик и поверхности ликвидуса расплавов.

Диссертационная работа Давыдова Александра Георгиевича «Влияние поляризационных взаимодействий на термодинамику жидкого состояния и ликвидус галогенидов щелочных металлов» в полной мере отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями от 26 сентября 2022 г. № 1690), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Давыдов Александр Георгиевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Кондратюк Игорь Мирославович,
доктор химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»,
профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244
тел. 8(846)278-44-77, 8(927)003-05-43
kondratuk2@mail.ru

28.10.2022
дата


подпись

/ Кондратюк Игорь Мирославович

Подпись Кондратюка И.М. заверяю
Ученый секретарь Федерального бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Самарский государственный технический университет»,
д.т.н., профес

02.11.2022
дата




подпись

/ Малиновская Юлия Александровна