

## Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-15-0738****Vlastnosti nových progresívnych konštrukčných materiálov v agresívnom prostredí roztavených solí**Zodpovedný riešiteľ **Ing. František Šimko, PhD.**Príjemca **Ústav anorganickej chémie SAV****Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený**

Ústav anorganickej chémie, SAV

**Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení**

Fyzikálny ústav, SAV, Slovenská Republika

**Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu**

1. Spôsob tvarovania konštrukčného prvku, autori P. Švec (Jr.), P. Švec (Sr.), D. Janičkovič, J. Hosko, M. Halász, prihlasovateľ Fyzikálny ústav SAV, č. dokumentu 288586, PP 44-2013, udelený 06/2018
2. Viacvrstvé pásy na báze zliatin kovov a spôsob ich výroby, P. Švec (Sr.), D. Janičkovič, M. Halász, P. Švec (Jr.), J. Hosko, prihlasovateľ Fyzikálny ústav SAV, č. dokumentu 288762, PP 50045-2014, udelený 05/2020.

**Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače**

1. Šimko F., Rakhmatullin A., Florian P., Kontrík M., Korenko M., Netriová Z., Danielik V., and Bessada C. (Oxo)(Fluoro)–Aluminates in KF–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System: Thermal Stability and Structural Correlation. *Inorganic Chemistry* 56 (2017) 13349-13359; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02105 (IF: 4.857; Q1)
2. Kontrík M., Šimko F., Galusková D., Nosko M., Bizovská V., Hičák M., Galusek D., and Korenko M. Corrosion resistance of titanium diboride in KF–AlF<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melt. *Journal of European Ceramic Society* 38(4) (April 2018) 1143-1151; DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.030 (IF: 3.411; Q1)
3. Šimko F., Rakhmatullin A., Veron E., Allix M., Florian P., Kontrík M., Netriová Z., Korenko M., Kavečanský V., and Bessada C., Oxo– and (Oxo)(Fluoro)–Aluminates in RbF–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System: Synthesis and Structural Characterization. *Inorganic Chemistry* 57(21) (Nov. 2018) 13702-13712; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02275 (IF: 4.857; Q1)
4. Marakatti V.S., Sarma S.Ch., Sarkar S., Krajčí M., Gaigneaux E.M., Peter S.C. Synthetically Tuned Pd-Based Intermetallic Compounds and their Structural Influence on the O<sub>2</sub> Dissociation in Benzylamine Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 2019, 37602-37616; DOI: 10.1021/acsami.9b11318; (IF: 8.68, Q1)
5. Bučko T., Šimko F., "Effect of alkaline metal cations on the ionic structure of cryolite

- melts: ab-initio NpT MD study", *Journal of Chemical Physics* 148(6) (2018) 064501-1-9; DOI: 10.1063/1.5017106 (IF: 2.843; Q1)
6. Rakhmatullin A.\*, Šimko F.\*, Veron E., Allix M., Martineau-Corcoc C., Fitch A., Fayon F., Shakhovoy R., Okhotnikov K., Sarou-Kanian V., Korenko M., Netriová Z. and Bessada C. X-ray diffraction, NMR studies, and DFT calculations of the room and high temperature structures of rubidium cryolite,  $\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ . *Inorganic Chemistry* 59(9), 2020, 6308–6318; Doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c00415; (IF: 4.850; Q1)
7. Šimurda M., Boča M., Švec P., Švec P. Jr., Janičkovič D., Shi Z., Mlynáriková J. Analysis of the extremely rapidly cooled molten system  $(\text{LiF}-\text{CaF}_2)_{\text{eut}}-\text{LaF}_3$ . *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 4612; DOI: 10. 039/C7NJ05156E (IF: 3.201, Q1)
8. Korenko M., Larson C., Blood K., Palumbo R., Nudehi S., Diver R., Blood D., Duncan S., Šimko F., Venstrom L. Technical and Economic Evaluation of a Solar Thermal Magnesium from MgO Electrolysis Process. *Energy* 135 (2017) 182-194; Doi: 10.1016/j.energy.2017.06.044 (IF: 4.52, Q1)
9. Korenko M., Šimko F., Mlynáriková J., Larson C., Mikšíková E., Priščák J., Ambrová M., Palumbo R., "Physico-chemical properties of  $(\text{MgF}_2-\text{CaF}_2-\text{LiF})_{\text{eut}}-\text{MgO}$  system, as a molten electrolyte for Mg electrowinning", *Journal of Molecular Liquids* 275, 2019, 535-543; Doi: 10.1016/j.molliq.2018.11.066 (IF: 4.57, Q1)
10. Šimko F.\*, Priščák J., Kubiňáková E., and Korenko M. The Effect of the Alkaline Metal Cations on the Electrical Conductivity of the Cryolite Melts. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 65(5), 2020, 2642–2648; Doi: 10.1021/acs.jced.0c00023; (IF: 2.298; Q1)
11. Šimko F.\*, Rakhmatullin A., Korenko M., Bessada C. Structural Correlations and Chemistry of the  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{SiO}_2$  Melt as an Electrolyte for the Solar Grade Silicon (SOG-Si) Electrowinning. *Journal of Molecular Liquids*, prijaté do tlače; IF: (4.561; Q1)
12. Rakhmatullin A., Boča M., Mlynáriková J., Hadzimová E., Vasková Z., Polovov I. B. and Mičušík M. Solid state NMR and XPS of ternary fluorido-zirconates of various coordination modes. *Journal of Fluorine Chemistry* 208 (2018) 24–35; DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.01.010 (IF: 1.859; Q2)
13. Kubiková B., Mlynáriková J., Beneš O., Mikšíková E., Priščák J., Tosolin A. and Boča M. Physico-chemical properties of the system  $(\text{LiF}-\text{NaF})_{\text{eut}}-\text{LaF}_3$  – phase equilibria, density and volume properties, electrical conductivity and surface tension. *Journal of Molecular Liquids* 268 (2018) 754–761; 10.1016/j.molliq.2018.07.114 (IF: 4.513, Q1)
14. Boča M., Netriová Z., Rakhmatullin A., Vasková Z., Hadzimová E., Smrčok L., Hanzel O., Kubiková B. The differing responses of various techniques in measuring the phase transformations of  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 287, 2019, 110969; DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110969 (IF: 4.57, Q1)
15. Mlynáriková J., Boča M., Mikšíková E., Netriová Z., Volume properties of the molten systems  $\text{MF}-\text{K}_2\text{TaF}_7$  (MF = LiF, NaF and KF). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 129 (2017) 475-486.; DOI: 10.1007/s10973-017-6137-3 (IF: 1.953)

### Uplatnenie výsledkov projektu

Projekt pokrýval nielen oblasť taveninovej a materiálovej chémie, ale v širšom kontexte súvisí aj s energetickým sektorom a inými vysokoteplotnými procesmi, takže popri rozšírení znalostnej databázy je očakávateľné, že výsledky meraní fyzikálnochemických parametrov, ako aj objasnenie dejov prebiehajúcich medzi zložkami v elektrolyte môžu byť prevzaté priamo výrobcami hliníka, podľa ktorých môžu nastať úpravy technologického procesu danej výroby. U nás je to firma Slovalco a.s., Žiar nad Hronom, patriaca pod konzorcium Alcoa Corporation, Pittsburgh, USA v zastúpení Norsk Hydro ASA, Oslo, Norway.

V projekte sa využil integrovaný prístup k jeho riešeniu. Na komplexné pochopenie fyzikálneho-chemického správania sa skúmaných systémov sa využil celý rad difrakčných, zobrazovacích a spektrálnych metód v kombinácii s ab-initio modelovaním a výpočtami parametrov častíc, existujúcich priamo v taveninách pri vysokej teplote, ako aj štruktúrnych parametrov zlúčenín, existujúcich v daných systémoch po ich zatuhnutí. Takáto multidisciplinárna kombinácia experimentálnych a výpočtových metód nie je bežne používaná v danej oblasti roztavennej chémie. To umožnilo nájsť vzťahy medzi štruktúrou roztavených systémov a ich fyzikálno-chemickým správaním. Toto poznanie umožňuje hlbšie pochopenie vzťahov medzi štruktúrou systémov a ich vlastnosťami, čo následne umožňuje väčšiu kvalitatívnu predikciu a modelovanie systémov pre konkrétne praktické aplikácie.

Z uvedených záverov môže tiež vyplynúť, že význam predpokladaných výsledkov bude mať dopad ako na užšiu vedeckú komunitu (výskum v oblasti taveninových sústav – objektová rovina) tak aj na širšiu vedeckú komunitu (použitie spektrálnych a difrakčných a iných metód – experimentálna rovina). Samozrejme, výsledky výskumu sú publikované v medzinárodných CC časopisoch zaoberajúcich sa chémiou a aplikovanou chémiou a časť výsledkov bola taktiež prezentovaná na medzinárodných sympóziách a konferenciách zaoberajúcich sa predovšetkým problematikou taveninovej chémie.

Z projektu vzišli viaceré vyvolané projekty výskumu, ale dôležité sú hlavne vyvolané projekty aplikačného výskumu medzi členmi RK a dvomi najväčšími výrobcami hliníka na svete, a to s Alcoa Corporation, Pittsburgh, USA v zastúpení Norsk Hydro ASA, Oslo, Norway a Rio Tinto Aluminum (RTA), Voreppe, France.

Projekty:

Vývoj metódy a jej využitie pre elektrochemickú analýzu kinetiky rozpúšťania sekundárnej aluminu v priemyselnom kryolitovom elektrolyte. Projekt alikačného výskumu pre spoločnosti Hydro Aluminum AS (HAL) and Rio Tinto Aluminum (RTA); Doba trvania: 2018-2020; 120 000 €; riešitelia – členovia RK (Šimko F., Korenko M., Boča M., Priščák J., Weiner P.) Conductivity measurements of cryolite based melts., Contract No. CW2142413; 01/2020-12/2020; Company: Rio Tinto Aluminium (RTA), Supplier: Institute of Inorganic Chemistry (ICh), 27 000 €; riešitelia – členovia RK (Šimko F., Korenko M., Boča M., Priščák J.)

### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)**

Všetky získané výsledky sú v súlade s cieľmi projektu, pri ktorých išlo ako o pochopenie mechanizmu koróziou vyvolaného poškodenia mikroštruktúry materiálov vo roztavených fluoridových soliach, a to použitím kombinácie nových konceptov a techník pre podrobný popis a analýzu citlivých zmien v chémii a lokálnych mikroštruktúrach pozdĺž korodovaného rozhrania medzi materiálom a roztaveným fluoridovým médiom pri zvýšenej teplote. Získal sa komplexný obraz o fyzikálnom charaktere skúmaných fluoridových systémov.

V projekte sa využil integrovaný prístup k jeho riešeniu. Na komplexné pochopenie fyzikálneho-chemického správania sa skúmaných systémov sa využil celý rad difrakčných, zobrazovacích a spektrálnych metód v kombinácii s ab-initio modelovaním a výpočtami parametrov častíc, existujúcich priamo v taveninách pri vysokej teplote, ako aj štruktúrnych parametrov zlúčenín, existujúcich v daných systémoch po ich zatuhnutí. To umožnilo nájsť vzťahy medzi štruktúrou roztavených systémov a ich fyzikálno-chemickým správaním.

Výsledkom je väčšia kvalitatívna predikcia a modelovanie systémov pre konkrétne praktické aplikácie.

Z uvedených záverov môže tiež vyplynúť, že význam predpokladaných výsledkov bude mať dopad ako na užšiu (výskum v oblasti taveninovej chémie), tak aj širšiu (komplexné využitie analytických a výpočtových metód v experimentálnej časti) vedeckú komunitu. Samozrejme, výsledky výskumu sú publikované v medzinárodných CC časopisoch zaoberajúcich sa chémiou a aplikovanou chémiou a časť výsledkov bola taktiež prezentovaná na medzinárodných sympóziách a konferenciách zaoberajúcich sa predovšetkým problematikou taveninovej chémie.

### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)**

All the results obtained are in line with the objectives of the project, which was the understanding of the mechanism of corrosion-induced damages related to the microstructure of materials in molten fluoride salts. We have used a combination of new concepts and new techniques for detailed description and analysis of changes in the chemistry and the local microstructures along the corroded interface between the material and the molten fluoride medium at elevated temperature. A comprehensive picture of the physical character of the investigated fluoride systems was obtained.

The project used an integrated approach to the final solution. For a comprehensive understanding of the physico-chemical behavior of the investigated systems, a number of diffraction, imaging and spectral methods were used in combination with ab-initio modeling and calculations of particle parameters existing directly in high temperature melts as well as structural parameters of compounds existing in the systems. after their solidification. This made it possible to find relationships between the structure of molten systems and their

physicochemical behavior. The result is greater qualitative prediction and modeling of the systems for the specific practical applications.

The above conclusions may also show that the significance of the expected results will have an impact on both the narrower (research in the field of melt chemistry) and the broader (comprehensive use of analytical and computational methods in the experimental part) the scientific community. Of course, the research results are published in international CC journals dealing with chemistry and applied chemistry, and some of the results were also presented at international symposia and conferences dealing primarily with the issue of melt chemistry.