

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке ФГАОУ ВО  
«Уральский федеральный  
университет имени первого  
президента России Б.Н. Ельцина  
к.ф.-м.н.

В.В. Кружаев

2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» о диссертационной работе Сыровой Веры Ивановны «Фазовые равновесия в системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых  $s^1$  – элементов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

#### Актуальность темы диссертационной работы

В настоящее время солевые расплавы широко применяются в качестве теплоносителей, расплавляемых электролитов химических источников тока (ХИТ). Поиск надежных эффективных и дешевых ХИТ является весьма актуальным. Развитие фундаментальных исследований невозможно без разработки новых методов исследования, поиска закономерностей и прогнозирования взаимодействия в многокомпонентных системах, а также изучения диаграмм «состав-свойство». С использованием диаграмм состояния систем проводят синтез новых соединений и новых фаз с заданными свойствами. Задачами исследования являлось изучение закономерностей изменения топологии ликвидусов в рядах трехкомпонентных систем, расчет координат эвтектик с помощью расчетно-экспериментальных методов и экспериментальное исследование основных термодинамических, а также физико-химических характеристик полученных сплавов.

## Основные научные результаты, их новизна, научная и практическая значимость

Новизна результатов диссертационной работы Сыровой В.И. заключается в теоретическом и экспериментальном изучении фазовых равновесий 15 систем различной мерности. К наиболее существенным результатам диссертации, имеющим выраженную научную новизну, следует отнести:

- впервые проведено разбиение трехкомпонентных систем:  $\text{KF-KBr-K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KF-KI-K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{RbF-RbBr-Rb}_2\text{SO}_4$  с квазибинарными соединениями конгруэнтного плавления с построением древа фаз;

- на основе анализа топологии ликвидусов в рядах трехкомпонентных систем:  $\text{Li}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+) \parallel \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Hal}^-$  ( $\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ );  $\text{Li}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+) \parallel \text{F}^-, \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Hal}^-$  ( $\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ );  $\text{Li}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+) \parallel \text{F}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Hal}^-$  ( $\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) разработан прогностический подход к топологии ликвидусов подобных систем в указанных рядах;

- предложена методика расчета температур плавления трехкомпонентных эвтектик систем  $\text{LiI-LiF-Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaI-NaF-Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KI-KF-K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiF-LiI-Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KF-KI-K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$  в рядах однотипных соединений;

- впервые получены экспериментальные данные по фазовым равновесиям и температурам плавления в четырех квазидвойных системах:  $\text{NaBr-Na}_3\text{FSO}_4$ ,  $\text{NaI-Na}_3\text{FSO}_4$ ,  $\text{KBr-K}_3\text{FSO}_4$ ,  $\text{KI-K}_3\text{FSO}_4$ , в восьми трёхкомпонентных системах:  $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{NaF-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaBr-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaI-NaF-Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KF-KBr-K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KI-KF-K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{RbF-RbBr-Rb}_2\text{SO}_4$  и в трех- и четырехкомпонентных системах  $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{NaF-NaBr-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{KF-KBr-K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{CO}_3$ ;

- доказано отсутствие точек невариантных равновесий в трехкомпонентной  $\text{KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$  и четырехкомпонентной  $\text{KF-KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$  системах.



Практическая значимость работы заключается в предложенной методике прогнозирования ликвидусов подобных систем в рядах  $\text{Li}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+) \parallel \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Hal}^-$  ( $\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ );  $\text{Li}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+) \parallel \text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Hal}^-$  ( $\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ );  $\text{Li}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+) \parallel \text{F}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Hal}^-$  ( $\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) и определения температуры плавления эвтектик в них. Показано, что результаты прогноза и расчетов хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Составы исследованных эвтектических смесей могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих сред, а также электролитов в среднетемпературных химических источниках тока. В работе апробирована возможность использования для этих целей литийсодержащих систем  $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ , на состав эвтектики последней из которых подана заявка на патент РФ. Полученные данные по фазовым равновесным состояниям в изученных системах представляют интерес в качестве справочного материала.

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

Обоснованность выводов по работе и достоверность полученных результатов подтверждена комплексным подходом к исследованию систем, заключающимся в использовании широкого круга физико-химических методов анализа. Работа выполнялась с помощью установки дифференциального термического анализа с верхним подводом термопар и различных расчетно-аналитических методов: расчетный метод Мартыновой-Сусарева и расчетно-экспериментальный метод исследования, и предложенный метод расчета температур плавления эвтектик в рядах систем по зависимости от заряда ядра атома галогена и по зависимости от температуры плавления эвтектик ограничивающих двухкомпонентных систем. Прогноз температуры плавления эвтектических составов четырехкомпонентных систем проводили с помощью пакета программы TableCurve 2D производства фирмы JandelScientific™, обеспечивающего статистическую обработку экспериментальных данных. Рентгенофазовый



анализ образцов составов осуществлен на дифрактометре ДРОН-3. Проведенный в работе сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных по температуре плавления и составу эвтектических сплавов показал в большинстве случаев хорошую сходимость результатов и подтвердил обоснованность сделанных выводов.

Результаты научных исследований в полной мере известны научной общественности, так как были представлены в виде докладов на пяти научно-технических конференциях Всероссийского и международного уровней. Основное содержание диссертации изложено в 8 научных публикациях, из которых 3 статьи опубликованы в рецензируемых журналах из перечня ВАК, подана заявка на патент РФ.

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Диссертационная работа Сыровой В.И. состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 130 наименований отечественных и зарубежных авторов и приложения. Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 30 таблиц, 102 рисунка.

Работа Сыровой В.И. производит хорошее впечатление. Выполнен значительный объем теоретических и экспериментальных исследований на высоком научном уровне. Полученные результаты исследований позволяют сделать вывод об их несомненной новизне, теоретической и практической значимости. Сформулированные выводы по приведенному обширному экспериментальному материалу, связанному с анализом исследованных фазовых диаграмм двух-, трех- и четырехкомпонентных систем на основе галогенидов, карбонатов и сульфатов щелочных элементов 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 физико-химического анализа многокомпонентных систем на основе неорганических солей и

фазовых равновесий в них. Тема диссертации, поставленные в ней цели и задачи исследования, основные полученные результаты и сформулированные выводы соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.04 – физическая химия, в частности, п. 2 «...изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов».

#### **Рекомендации по возможности использования результатов в конкретных научно-исследовательских организациях и вузах**

Материалы диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию при проведении научных исследований по фазовым равновесиям многокомпонентных систем в следующих организациях: ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН», ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», ФГБУН Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН.

#### **Замечания и вопросы по диссертационной работе**

Существенных замечаний, затрагивающих основные положения и сформулированные по работе выводы нет. В тоже время хотелось бы получить ряд пояснений по следующим вопросам:

1. В работе предложена методика прогнозирования температур плавления эвтектик в рядах изученных трехкомпонентных систем. Применима ли данная методика к рядам подобных систем большей мерности?

2. В диссертационной работе, к сожалению, не приведены данные по электрической проводимости и ее температурной зависимости для рекомендованного для среднетемпературных химических источников тока



электролита на основе относительно низкоплавкого состава  $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ , что затрудняет оценку его возможного применения.

3. В приведенных в работе выводах по столь объемному экспериментальному материалу хотелось бы видеть больше обобщений и выявленных закономерностей. Какие изменения наблюдаются в исследованных рядах двух-, трех-, четырехкомпонентных систем в зависимости от включения в их состав той или иной соли, в гомологическом ряду щелочных металлов?

4. В приведенном списке литературы есть ссылки на работы зарубежных авторов. Как можно охарактеризовать уровень их исследований в этой области в сравнении с результатами научной школы СамГТУ?

5. В диссертации не везде по тексту присутствует нумерация математических выражений, встречаются неудачные выражения (расчет.... показан в таблице), отсутствует рис. 2.12.

### **Заключение**

В целом, несмотря на отмеченные замечания, диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему, посвящённую изучению фазовых равновесий в многокомпонентных системах, а также поиску закономерностей изменения топологии ликвидусов в рядах трехкомпонентных систем.

Диссертационная работа «Фазовые равновесия в системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых  $s^1$  – элементов» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 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). Полученные результаты вносят существенный вклад в физическую химию в части развития физико-химического анализа многокомпонентных систем и изучения фазовых равновесий, а ее автор

**Сырова Вера Ивановна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая 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 физической и коллоидной химии УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина протокол заседания № 12 от 12 ноября 2019 г.

Заведующий кафедрой физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» д.х.н., (02.00.04 – физическая химия), профессор



В.Ф. Марков

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



Т.В. Виноградова

Почтовый адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, тел.: +7 (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.



Н.Н. Озерец

