

“УТВЕРЖДАЮ”:  
Проректор по науке ФГАОУ ВО  
“Уральский федеральный  
университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина”  
д.ф.-м.н., профессор

А.В. Германенко

2023 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» на диссертационную работу Лихачевой Светланы Сергеевны «Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системе из хлоридов, иодидов, хроматов, вольфраматов натрия и калия», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Лихачевой С.С. изложена на 149 страницах машинописного текста, включающих 27 таблиц и 70 рисунков, и состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 157 наименований отечественных и зарубежных авторов.

### Актуальность темы диссертационной работы

Расплавы на основе галогенидов, хроматов, вольфраматов s<sup>1</sup>-элементов являются перспективными для получения расплавляемых электролитов для химических источников тока с рабочей температурой в диапазоне 300-600°С. Подобные солевые смеси находят также и другие области применения, например, в качестве флюсов для сварки и пайки, теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), сред для выращивания монокристаллов, расплавленных катализаторов для органического синтеза. Материалы на основе многокомпонентных солевых систем обладают способностью при фазовом переходе (кристалл ⇌ жидкость) сохранять свои свойства (температуру и

Входящий № 206-4267  
Дата 13 ИЮН 2023  
Самарский университет

энтальпию плавления, тепло- и электропроводность), что является основным требованием для теплоаккумулирующих составов и расплавов электролитов для химических источников тока. Объектом исследования диссертационной работы являлась пятикомпонентная система  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ . Такие системы подобного состава, а также системы низшей мерности, входящие в объект, ранее не исследовались. В связи с этим целью диссертационной работы являлось исследование фазовых превращений, ионообменных процессов, выявление температурных зависимостей и закономерностей при фазовых переходах в указанной системе. Полученные результаты позволят расширить существующие представления о физико-химическом поведении жидкого состояния и явлениях, протекающих на межфазных границах, а также выявить возможности прикладного использования сложных солевых систем.

### **Структура и основное содержание работы**

**Во введении** приведена актуальность выбранной темы, определены цели и задачи диссертационной работы, показаны практическая и теоретическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения по апробации диссертации.

**В первой главе** приведён обзор литературы по применению хлоридных, йодидных, хроматных и вольфраматных солей натрия и калия. Описаны принципы теоретических и экспериментальных методов исследования фазовых равновесных состояний в многокомпонентных системах. Приведены данные по изученным ранее системам низшей мерности, которые составляют выбранный объект исследования - систему  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ .

**Во второй главе**, имеющей теоретический характер, приведены расчетные результаты разбиения четырехкомпонентных  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  и пятикомпонентной  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  систем на симплексы. Во всех взаимных системах описаны процессы химических взаимодействий.

**В третьей главе** представлены результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в системах методами термогравиметрии, дифференциального термического и рентгенофазового анализов. Исследовано семь трехкомпонентных систем ( $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ ), трех стабильных треугольников ( $\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$ ), одного стабильного тетраэдра ( $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$ ) и трех стабильных секущих ( $\text{D}_1\text{-KI}$ ,  $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1\text{-NaI}$ ). Установлены данные по температурам плавления и компонентному составу двенадцати эвтектических сплавов, одной точки выклинивания и одного минимума непрерывного ряда твердых растворов на кривой моновариантного равновесия.

**В четвертой главе** проведен анализ полученных результатов по фазовым равновесиям, полям и объемам кристаллизации в системах  $\text{Na}^+(\text{K}^+)\|\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+(\text{K}^+)\|\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+\|\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+\|\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+\|\text{Cl}^-(\text{I}^-), \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+\|\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ , установлены взаимосвязи между компонентным составом и свойствами неинвариантных смесей. Сделан прогноз параметров для неизученных систем, принадлежащих ряду однотипных систем  $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{ЭО}_4$  ( $\text{Э-Cr, Mo, W}$ ) и  $\text{KCl-KI-K}_2\text{ЭО}_4$  ( $\text{Э-Cr, Mo, W}$ ). Даны рекомендации по области применения выявленных неинвариантных сплавов в качестве основы теплоаккумулирующих материалов и электролитов среднетемпературных химических источников тока.

#### **Новизна проведенных исследований и полученных результатов**

Основные элементы новизны диссертационной работы Лихачевой С.С. заключаются в том, что впервые проведено разбиение на симплексы систем, входящих в пятикомпонентную взаимную систему  $\text{Na}^+, \text{K}^+\|\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ , построены древа фаз взаимных четырехкомпонентных и пятикомпонентной систем и подтвержден состав кристаллизующихся фаз; описано химического

взаимодействия в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ; экспериментально исследованы фазовые равновесия и химического взаимодействия в неизученных ранее системах.

К наиболее важным научным результатам диссертации, полученным впервые, следует отнести:

- проведение разбиения четырехкомпонентных взаимных  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  и пятикомпонентной взаимной  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  систем на симплексы, описание химического взаимодействия для этих систем;

- результаты экспериментальных исследований: 7 трехкомпонентных систем  $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaI-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ , 3 стабильных треугольника  $\text{D}_1\text{-KI-K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1\text{-KI-Na}_2\text{WO}_4$ , 1 стабильный тетраэдр  $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4\text{-NaCl}$ ;

- результаты экспериментальных исследований: 3 четырехкомпонентные взаимные системы  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$  и 3 стабильных секущих  $\text{D}_1\text{-KI}$ ,  $\text{D}_1\text{-K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1\text{-NaI}$ , входящие в четырехкомпонентные взаимные системы  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  и объединяющие тетраэдры, пентатопы и гексатопы пятикомпонентной взаимной системы (где  $\text{D}_1$  – это  $\text{NaClNa}_2\text{WO}_4$ );

- результаты идентификации данных рентгенофазового анализа кристаллизующихся фаз в исследуемых системах.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений и**

#### **ВЫВОДОВ**

Обоснованность выводов по работе и достоверность полученных результатов подтверждается комплексным подходом к исследованию многокомпонентных систем, который основывается на применении теоретических методов (теория графов, конверсионный метод, метод ионного

баланса, проекционно-термографический метод) и физико-химических методах анализа, среди которых дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия.

Результаты исследований в полной мере доведены до научной общественности, так как были представлены в виде докладов на семи научно-технических конференциях различного уровня. Основное содержание диссертации изложено в 12 научных публикациях, в том числе 5 статьях, опубликованных в журналах из перечня ВАК.

### **Значимость, полученных в диссертации результатов, для науки и практики**

Данные по фазовым равновесиям и кристаллизующимся фазам в исследуемых системах могут быть использованы в качестве справочного материала для расширения баз данных по многокомпонентным солевым системам. Практическая значимость работы заключается в том, что экспериментальные данные по нонвариантным сплавам могут служить основой для разработки новых теплоаккумулирующих материалов, а также электролитов для среднетемпературных химических источников тока.

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Оценивая диссертацию Лихачевой С.С. в целом, следует отметить большой объем теоретических и экспериментальных исследований, выполненных на высоком научном уровне. Работа хорошо структурирована и оформлена, ясно и последовательно изложена. Основные результаты и выводы по обширному экспериментальному материалу четко характеризуют достижение поставленной в работе цели. Работа вносит существенный вклад в развитие физико-химического анализа многокомпонентных систем и фазовых равновесий в них. Основные полученные результаты соответствуют заявленным специальностям, в частности, пунктам 1 и 5 паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия: «Фундаментальные основы

получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.....», а также соответственно пунктам 2, 3 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия: «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов», «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз.....».

Автореферат в полной мере соответствует содержанию диссертации и позволяет составить целостное впечатление о выполненном исследовании.

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

По диссертационной работе отсутствуют замечания, затрагивающие основные положения и сформулированные выводы. Однако есть необходимость дать пояснения по следующим вопросам:

1. В диссертации подробно не описываются методы обезвоживания, применяемых в экспериментах, гигроскопических солей и их смесей. Каким образом это проводилось, и как подтверждалась степень их чистоты? Какова была величина погрешности проведенных экспериментов?

2. Для реакций, протекающих в изучаемых в диссертации системах, был проведен термодинамический расчет энтальпии и энергии Гиббса реакций при стандартных условиях. Однако, изучение систем проводилось при относительно высоких температурах. Что являлось основным критерием, подтверждающим протекание реакций при повышенных температурах, в частности, при температурах плавления компонентов смесей?

3. В диссертации описание реакций ионного обмена было проведено как конверсионным, так и ионным методами. В чем их основная

суть и различия? Есть ли необходимость использовать оба указанных метода для описания химического взаимодействия в системах?

4. Какие характеристики выявленных сплавов выступали в качестве основных при оценке их потенциального использования в качестве теплоаккумулирующих материалов или электролитов для химических источников тока?

5. Во второй главе диссертации существует необходимость введения нумерации большого количества, представленных там уравнений химических процессов и брутто-реакций.

### **Заключение**

Несмотря на приведенные замечания, диссертация «Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системе из хлоридов, иодидов, хроматов, вольфраматов натрия и калия» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему, посвященную изучению фазовых равновесий в многокомпонентных системах, а также поиску практического применения составов на основе исследованных систем.

Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, установленным пп. 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), предъявляемым к кандидатским диссертациям, в ней решена актуальная физико-химическая задача, имеющая существенное значение для анализа и исследования фазовых равновесий и химического взаимодействия в многокомпонентных системах, а ее автор Лихачева Светлана Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.4. 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 № 4 от «11» мая 2023 г.

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

В.Ф. Марков

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

Т.В. Виноградова

Почтовый адрес кафедры: 620002,  
г.Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
тел.: + 8 (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.

В.А. Морозова

