

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по НР и ЦР ФГБОУ ВО

«СГУ имени Н.И. Чернышевского», д.ф.-м.н., профессор

Александрович Короновский

«26» ноября 2021 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертации Харченко Анастасии Вячеславовны

«Физико-химическое взаимодействие в системах с участием галогенидов, хроматов и вольфраматов некоторых щелочных металлов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям

1.4.4. – Физическая химия, 1.4.1. – Неорганическая химия

Актуальность темы исследования

Фундаментом современного материаловедения и основой некоторых технологий энергосбережения является планомерное исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем. Они позволяют выявлять физико-химические закономерности для целенаправленного синтеза новых соединений и фаз с практически ценными свойствами. В частности, солевые многокомпонентные расплавы находят широкое применение в качестве теплоносителей, расплавляемых электролитов химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов, перспективных флюсов для сварки и пайки металлов. Поэтому **актуальность темы** диссертационной работы, связанной с установлением ионообменных процессов и фазовых равновесий в системах с участием некоторых фторидов, бромидов, иодидов, хроматов и вольфраматов лития, натрия, калия и рубидия, не вызывает сомнений. Это исследование, а также выявление составов смесей компонентов с практически ценными свойствами, и явились предметом настоящей работы.

Структура диссертационной работы

Диссертация изложена на 142 страницах, включает 100 рисунков и 18 таблиц. Список литературы содержит 147 наименований. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения.

Методы исследования

При выполнении диссертационной работы использованы хорошо известные, проверенные методы геометрического моделирования и экспериментального исследования многокомпонентных многофазных систем с физико-химическим взаимодействием. Автором были использованы специальные (дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия), теоретические и эмпирические методы исследования. Расчет координат эвтектических смесей трехкомпонентных систем выполнили апробированным расчетным методом Мартыновой-Сусарева с помощью программы Е.Ю. Мощенской «АС Моделирование фазовых диаграмм» и проекционно-термографическим методом исследования. На основе проведенного критического обзора литературных источников, а также с привлечением общенаучных теоретических положений, проведено обсуждение полученных результатов, сравнение с ранее известными данными.

Обнаруженное Харченко Анастасией Вячеславовной владение современными физико-химическими методами подтверждает высокую квалификацию соискателя.

Основные научные результаты

В процессе выполнения диссертационной работы Харченко Анастасией Вячеславовной **получены результаты, обладающие научной новизной, практической и теоретической значимостью.**

Основные результаты, имеющие принципиальную научную новизну, состоят в следующем:

- проведено разбиение на симплексы трех четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, построены древа фаз, которые подтверждены экспериментальными методами ДТА и РФА. Описано химическое взаимодействие в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$;

- впервые экспериментально исследованы пять трехкомпонентных систем ($\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{RbF}-\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$), одна трехкомпонентная взаимная система ($\text{Li}, \text{Rb} || \text{Br}, \text{CrO}_4$), две четырехкомпонентных системы ($\text{NaF}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$), три стабильных тетраэдра и два секущих треугольника четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;

- определены характеристики 15 точек невариантных равновесий в системах $\text{KI}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{RbF}-\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$, $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{MeF}-\text{MeI}-\text{Me}_2\text{CrO}_4-\text{Me}_2\text{WO}_4$ ($\text{Me} - \text{Na}, \text{K}$), $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{F}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$;

- проведен анализ топологии ликвидусов и химического взаимодействия систем $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$).

Практическая значимость работы заключается в экспериментальном нахождении температур плавления и составов смесей компонентов, отвечающих точкам невариантных равновесий в ряде изученных систем, которые могут служить основой для разработки теплоаккумулирующих материалов и расплавляемых электролитов химических источников тока. Данные по фазовым равновесиям в изученных системах могут быть использованы как справочные материалы для пополнения баз данных. **Теоретическая значимость** исследования заключается в развитии теории физико-химического анализа сложных многокомпонентных солевых систем.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность представленных в работе научных результатов подтверждается их **непротиворечивостью, согласием** между собой

взаимодополняющих экспериментальных исследований, использованием адекватных и современных методов. Все исследования были выполнены с использованием сертифицированного и поверенного оборудования для проведения экспериментальных работ с обеспечением воспроизводимости получаемых данных.

Кроме того, **достоверность** полученных автором результатов обусловлена комплексным подходом к исследованию многокомпонентных конденсированных систем, основанным на сочетании теории графов, расчетных методов определения составов и температур эвтектик (метод Мартыновой-Сусорева, расчетно-экспериментальный метод) и современных методов исследования фазовых диаграмм (дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы). Результаты работы подвергались глубокому анализу и критическому сопоставлению расчетных данных с собственными экспериментальными данными. Такой подход обеспечил высокую **степень обоснованности и достоверности** научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, сделанных автором диссертации.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Предложенные в работе подходы и полученные результаты могут быть использованы в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Саратовском национальном исследовательском государственном университете имени Н.Г. Чернышевского (г. Саратов), в Пермском государственном национальном исследовательском университете (г. Пермь), в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), и других учебных, научных и научно-исследовательских центрах, лабораториях для создания веществ, материалов и смесей компонентов с практически ценными физико-химическими характеристиками.

Диссертация прошла **хорошую апробацию**, результаты доложены и обсуждены на представительных международных, а также всероссийских конференциях и совещаниях.

Результаты достаточно полно отражены в 10 публикациях, в том числе в 2-х статьях в журнале, рекомендованном ВАК РФ и индексируемом в SCOPUS и Web of Science.

Замечания

1. В обсуждении диссертационной работе проводится сравнение топологии ряда тройных взаимных систем $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), изученных как автором, так и ранее исследованных. Отмечается, что топология системы с фторид-ионом имеет некоторые отличия, а в системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ отмечено образование области расслоения (рис. 4.4). Автор ограничивается констатацией указанных фактов, но не обсуждает причины в различии топологии, хотя бы в предположительном плане или же на основе литературных данных.
2. В работе методом Мартыновой – Сусарева были рассчитаны температуры и составы смесей, отвечающие эвтектическим точкам трех трехкомпонентных систем $\text{RbF-RbBr-Rb}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ и $\text{NaF-RbI-Na}_2\text{CrO}_4$, проведено сравнение этих характеристик с экспериментальными данными (таблица 4.6). Рассчитанные средние отклонения по температурам плавления смесей очень хорошо согласуются для всех систем, в то время как по содержанию компонентов этот параметр много меньше для системы $\text{NaF-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$, чем в двух других. Чем это объяснить?
3. В тексте диссертации и автореферата допущены некоторые терминологические неточности, такие как «состав минимума...», «составы и температуры плавления ... эвтектических точек» (с.122), «расчет температур плавления и составов стабильных треугольников...» (с.53) и т.д. В некоторых местах диссертации и автореферата имеются невыправленные опечатки.

Заключение

Диссертация хорошо написана, логически выстроена и аккуратно оформлена. В работе показан высокий современный научный уровень

обсуждения результатов. Не оставляет сомнений достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Основные положения работы с необходимой степенью полноты были отражены в публикациях, среди которых – статьи в профильном журнале (Журнал неорганической химии), статьи и тезисы докладов в материалах конференций.

Таким образом, Харченко Анастасией Вячеславовной выполнено завершённое в рамках поставленной цели исследование. Автор показал себя достаточно эрудированным исследователем в области физико-химического анализа многокомпонентных солевых систем и применения компьютерных программ для расчета составов и температур плавления эвтектических смесей. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для прогнозирования фазового поведения сложных многокомпонентных солевых систем и выявления составов низкоплавких смесей, использующихся в химических источниках тока и теплоаккумулирующих устройствах.

Диссертация является научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Харченко Анастасия Вячеславовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. – Физическая химия, 1.4.1. – Неорганическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (протокол № 4 от 24 ноября 2021 г.). Отзыв составлен

профессором, доктором химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессором кафедры общей и неорганической химии Ильиным Константином Кузьмичом.

Зав. кафедрой общей и
неорганической химии ФГБОУ ВО
«СГУ имени Н.Г. Чернышевского», д.х.н.



Д.Г. Черкасов

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», зав. кафедрой общей и неорганической химии. Тел. +7(8452)51-69-59, E-mail: dgcherkasov@mail.ru.

Сайт организации: <http://www.sgu.ru/>

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д.83, корп. 1,
Институт химии СГУ. Телефон: +7(8452)51-69-60.

