

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.03 (Д 212.217.05),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21 декабря 2021 г. № 8

о присуждении Харченко Анастасии Вячеславовне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химическое взаимодействие в системах с участием галогенидов, хроматов и вольфраматов некоторых щелочных металлов» по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 12.10.2021 г. (протокол заседания №7) диссертационным советом 24.2.377.03 (Д 212.217.05), созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Харченко Анастасия Вячеславовна, 12 июля 1993 года рождения, в 2017 году окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», в 2021 году окончила очную аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет». Работает инженером кафедры «Общая и неорганическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре «Общая и неорганическая химия» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Научные руководители – Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических

наук, профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ и Егорова Екатерина Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты: **Трифонов Константин Иванович**, д.х.н., профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, экологии и химии ФГБОУ ВО «Ковровская государственная технологическая академия им. В.А. Дегтярева»; **Михайлов Олег Васильевич**, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»**, г. Саратов, в своем положительном отзыве, подписанном Черкасовым Дмитрием Геннадиевичем, д.х.н., заведующим кафедрой общей и неорганической химии и утвержденном проректором по научной работе и цифровому развитию, д.ф.-м.н., профессором, Короновским Алексеем Александровичем, указала, что 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.

Соискатель имеет 10 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 10 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 2 работы. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Суммарный объем опубликованного материала составляет 1.70 печатных листа, из них 0.77 печатных листа – **личный вклад автора.**

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. Бабенко (Харченко) А.В. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах $\text{NaHal-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{KHal-K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{I}$) / Бабенко А.В., Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Лихачева С.С. // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т. 60. – № 9. – С. 1265-1269.

2. Бабенко (Харченко) А.В. Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,I,CrO_4 и исследование стабильного тетраэдра $\text{NaF-RbI-RbF-Rb}_2\text{CrO}_4$ / Бабенко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн. неорг. химии. – 2019. – Т. 64. – № 7. – С. 746-753.

На диссертацию и автореферат поступило 9 положительных отзывов:

1. **Отзыв ведущей организации.** Замечания: 1) В обсуждении диссертационной работы 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. В некоторых местах диссертации и автореферата имеются невыправленные опечатки.

2. **Отзыв официального оппонента, д.х.н., профессора Трифонова К.И.** Замечания: 1) Как осуществлялась подготовка исходных веществ к эксперименту, как проводился ДТА, учитывая гигроскопичность и склонность к гидролизу ряда солей? 2) Почему расчеты ряда МКС проводились с использованием исходных данных в мол. % и К (стр. 53-55), а результаты расчетов приведены в таблице 2.4 (стр. 55) в °С и экв.%? 3) Чем определялся выбор эталонного вещества (PbCl_2 , стр. 58) при определении удельной энтальпии плавления

исследуемой смеси кроме близости температур фазовых превращений. Почему не учитывалось при этом желательность близости значений удельной теплоемкости эталона и исследуемых солей? 4) Применение правила аддитивности к расчету величин термодинамических характеристик солевых композиций основывается на суммировании парциальных (мольных) вкладов компонентов в суммарное значение, а не массовых долей, как это приводится в расчетных формулах 3.2, 4.2 и 4.4. 5) Каким образом одно и то же соединение $\text{Rb}_3\text{CrO}_4\text{F}$ (стр. 28) может одновременно быть конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимся? 6) В тексте диссертации встречаются опiski и опечатки.

3. Отзыв официального оппонента, к.х.н. профессора Михайлова О.В. Замечания: 1) Более адекватным было бы название «Фазовые состояния и ионообменные процессы в трех- и четырехкомпонентных системах, содержащих галогениды, хроматы(VI) и вольфраматы(VI) s-элементов I группы» – в такой редакции оно не содержало бы никаких сомнительных моментов. 2) Раздел «Приложение» мал по объему, его можно было внести в основную часть работы. 3) Каково было назначение информации, изложенной в параграфах 1.1.1 – 1.1.5? 4) Осуществлен расчет стандартных энтальпий $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ и энергий Гиббса $\Delta_r G^{\circ}_{298}$ для прогнозируемых химических взаимодействий в изучаемых системах, содержащих однозарядные катионы s-элементов (Li^+ , Rb^+), галогенид- (F^- , Br^-) и тетраоксохромат(VI)- (CrO_4^{2-}) анионы. Ни в одном из уравнений реакций не указаны *агрегатные состояния* исходных веществ и конечных продуктов, без указания которых расчет как $\Delta_r H^{\circ}_{298}$, так и $\Delta_r G^{\circ}_{298}$ вообще-то производить нельзя. Диссертант никак не обсуждает вопрос о возможности осуществления этих реакций в тех *реальных условиях*, в которых проводился эксперимент. Для этого было необходимо рассчитать значения энтропии для каждой из этих реакций, но этого сделано не было, а потому этот вопрос остается открытым. 5) Имеется ряд некорректностей научно-стилистического характера. 6) Что именно подразумевается под термином «равновесие» – классическое его толкование в рамках современной химической кинетики или нечто отличное от него? 7) Неясно, каким образом были получены значения $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ и $\Delta_r G^{\circ}_{298}$ для тех реакций, где в качестве исходных веществ и/или конечных продуктов реакции фигурируют двойные соли типа LiRbBr_2 (см. например, С.32, расчетные данные), поскольку экспериментальные значения стандартных энтальпий и энергий Гиббса для них вряд ли известны. Здесь следовало бы пояснить

принцип их расчета на каком-либо конкретном примере. 8) Встречаются неудачные словосочетания и обороты. 9) Очень многие из процитированных автором работ – русскоязычные, целый ряд из них датирован прошлым столетием. 4. **Отзыв д.х.н., профессора Данилова В.П.** (ФГБУН «ИОНХ РАН», г. Москва). Замечания: отсутствуют. 5. **Отзыв д.х.н., профессора Кочкарова Ж.А.** (ФГБОУ ВО «КБГУ им. Х.М.Бербекова»). Замечания: отсутствуют. 6. **Отзыв д.х.н., профессора Андреева О.В.** (ФГАОУ ВО «ТГУ»). Замечания: отсутствуют. 7. **Отзыв д.х.н., профессора Кудряшовой О.С.** (ФГАОУ ВО «ПГНИУ», г. Пермь). Замечания: 1) Для практических целей могут быть использованы эвтектические составы систем различной компонентности. Каким образом может сказаться компонентность смеси на ее эксплуатационных характеристиках? 8. **Отзыв д.х.н., профессора Таланова В.М.** (ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ)»). Замечания: 1) Различные разрезы многокомпонентных систем, образованных молибдатами и хроматами щелочных металлов, неоднократно были предметом физико-химических исследований. Было бы целесообразно обобщить результаты этих многочисленных исследований в форме общих принципов химического взаимодействия в указанных системах. 9. **Отзыв д.х.н., профессора Вольхина В.В.** (ФГАОУ ВО «ПНИПУ»). Замечания: 1) Какой уровень возможности прогноза кристаллизующихся фаз удалось достигнуть для исследованных систем, которые включают катионы и анионы весьма разнообразные по своим физико-химическим характеристикам? 2) В результате исследования сделан вывод о том, что в системах ряда $K-NaI-K_2CrO_4-K_2WO_4$ ($NaI - F, Cl, I$) образуется непрерывный ряд твердых растворов. Объясните, пожалуйста, как отражается при этом большое различие размеров и химических свойств в ряду галогенидов на свойства образующихся фаз переменного состава. 3) При использовании метода ДТА применена весьма высокая скоростью нагрева образца (5-15 град/мин) и возникает вопрос: не отражается ли это на точности регистрации температур обнаруженных термоэффектов? 4) Появилась ли возможность сделать на основе результатов исследования более конкретные прогнозы относительно применения низкоплавких солевых смесей в химических источниках тока?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается на их компетенции в области физико-химического анализа многокомпонентных солевых

систем. Критерием выбора также являлось наличие публикаций в ведущих изданиях по научным специальностям «Физическая химия» и «Неорганическая химия» и способность дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований **предложен** ряд эвтектических сплавов на основе неорганических систем солей кислородсодержащих кислот и галогенидов щелочных металлов различной мерности, которые в дальнейшем могут служить основой для разработки электролитов для среднетемпературного ХИТ, рабочих тел теплоаккумулирующих материалов и флюсов различного назначения и **доказаны** состав и количество кристаллизующихся фаз в стабильных симплексах четырехкомпонентных взаимных систем методами РФА и ДТА. **Новых понятий введено не было.**

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что **доказано** существенное значение результатов работы для прогнозирования фазового поведения сложных многокомпонентных солевых систем и выявления составов низкоплавких смесей, развивая теорию физико-химического анализа сложных многокомпонентных солевых систем и пополняя базу данных в качестве справочных материалов. **Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован** комплекс методов исследования: дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, теоретические и эмпирические методы исследования; расчет координат эвтектических смесей трехкомпонентных систем выполнили апробированным расчетным методом Маргыновой-Сусарева с помощью программы «АС Моделирование фазовых диаграмм» и проекционно-термографическим методом исследования, **изложена** методика разбиения на симплексы четырехкомпонентных взаимных систем и построены древа фаз, **изучены** фазовые равновесия и физико-химическое взаимодействие в десяти неорганических солевых системах различной мерности.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что **разработан** электролит для среднетемпературного химического источника тока (заявка на патент № 2021119315), а также **определены** температуры плавления и составы смесей компонентов,

отвечающих точкам невариантных равновесий в ряде изученных систем, перспективные для практического использования в качестве основы для разработки теплоаккумулирующих материалов и расплавляемых электролитов химических источников тока.

Результаты работы могут быть использованы в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Саратовском национальном исследовательском государственном университете имени Н.Г. Чернышевского, в Пермском государственном национальном исследовательском университете, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и других учебных, научных и научно-исследовательских центрах, лабораториях для создания веществ, материалов и смесей компонентов с практически ценными физико-химическими характеристиками.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные результаты получены с использованием комплекса обоснованных и широко используемых физико-химических методов (дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия); теория построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с расчетными результатами; использовано сопоставление с литературными источниками, современное программное обеспечение; **установлено**, что результаты, полученные автором, не противоречат общепринятым теоретическим представлениям в данной области.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературы, планировании, организации и проведении экспериментальных исследований, обработке и систематизации полученного материала, личном участии в апробации результатов исследования. Обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций выполнялись совместно с соавторами работ и научными руководителями.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: существенных замечаний высказано не было.

Соискатель Харченко А.В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

На заседании 21.12.2021 г. диссертационный совет принял решение, за решение научной задачи, имеющей значение для развития области физико-химического

анализа многокомпонентных солевых систем, присудить Харченко А.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия» и 3 докторов наук по специальности 1.4.1. «Неорганическая химия» рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 3 человека, проголосовали: за – 23, против – нет.

Председатель
диссертационного совета



Ученый секретарь
диссертационного совета
21 декабря 2021 г.

Климочкин Юрий Николаевич

Ивлева Елена Александровна