

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 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
ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 10 декабря 2019 г. № 9
о присуждении Сыровой Вере Ивановне, гражданке Российской Федерации,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фазовые равновесия в системах из галогенидов, карбонатов и
сульфатов некоторых s¹ – элементов» по специальности 02.00.04 – «Физическая
химия» принята к защите 24.09.2019 г., протокол №4, диссертационным советом
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 Сырова Вера Ивановна, 1990 года рождения, в 2013 году
окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Поволжская государственная
социально-гуманитарная академия» и в этом же году поступила в аспирантуру
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Самарский государственный технический университет»,
которую окончила в 2017 году. Сырова В.И. работает инженером 2-й категории в
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
Минобрнауки РФ. Диссертация выполнена на кафедре «Общая и неорганическая
химия» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
Минобрнауки РФ. Научный руководитель – д.х.н. Гаркушин Иван Кириллович,
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» профессор,
заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия».

Официальные оппоненты: Ильин Константин Кузьмич, д.х.н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»; Трифонов Константин Иванович, д.х.н., профессор, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, экологии и химии, ФГБОУ ВО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева», дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанным Марковым Вячеславом Филипповичем, д.х.н., профессором, заведующим кафедрой физической и коллоидной химии и утвержденным проректором по науке Кружавым Владимиром Венедиктовичем указала, что 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.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях – 3, 5 работ опубликованы в трудах международных и всероссийских конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. В работах, опубликованных в соавторстве, соискателю лично принадлежит проведение обзора литературы, предварительных расчетов, экспериментального исследования, анализа полученных данных. Постановка задачи и обсуждение результатов выполнено совместно с соавторами. Суммарный объем

опубликованного материала составляет 2,4 печатных листа.

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. Сырова, В.И. Исследование системы KF–KBr–K₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61 – № 6. – С.818–823.
2. Сырова, В.И. Исследование системы NaF–NaBr–Na₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т. 62 – № 3. – С.381–384.
3. Сырова В.И. Система RbF–RbBr–Rb₂SO₄ / И.К. Гаркушин, Е.И. Фролов, В.И. Сырова // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т. 63 – № 5. – С.640–644.

На автореферат диссертации поступило 14 положительных отзывов. 1. Отзыв ведущей организации. Основные замечания: 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 не приведены данные по электрической проводимости и ее температурной зависимости для рекомендованного для среднетемпературных химических источников тока электролита на основе относительно низкоплавкого состава LiF-LiBr-Li₂SO₄-Li₂CO₃, 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. 2. Отзыв официального оппонента, д.х.н., профессора Ильина К.К. Основные замечания: 1) Непонятно, что подразумевается под топологией ликвидусов в рядах систем – геометрическая форма линий и поверхностей ликвидусов, соответственно, в двойных и тройных системах? 2) Неясно, всегда ли соблюдается прямолинейная зависимость температур плавления эвтектик в рядах тройных систем от порядкового номера элемента в подгруппах таблицы Менделеева и от температур плавления эвтектик составляющих двойных систем? На рисунках 2.13-2.22 и 4.10-4.15 эти зависимости прямолинейны, а на рисунках 4.17 и 4.18 они представляют собой кривые. 3) Неудачно сформулирована

четвертая задача. Правильнее написать – построение зависимости ... от числа компонентов. На соответствующих рисунках 4.19 и 4.20 не обозначена ось абсцисс, отвечающая числу компонентов. Непонятны и подписи к этим рисункам – «Изменение температуры плавления эвтектики четырехкомпонентной системы...» 4) Некорректно сформулирована подпись под рисунком 2.5 (с.37 диссертации). 5) В тексте диссертации и автореферата допущены терминологические ограхи. 3. Отзыв официального оппонента, д.х.н., профессора Трифонова К.И. Основные замечания: 1) Как осуществлялся контроль чистоты исходных веществ, учитывая гигроскопичность и склонность к гидролизу ряда солей? 2) Чем определялся выбор эталонного вещества при определении удельной энталпии плавления кроме близости температур фазовых превращений (эталоны $K_2Cr_2O_7$ и $CsCl$)? Учитывалось ли при этом желательность близости значений удельной теплоемкости эталона и исследуемого вещества? 3) Выражение 3.1 следует применять для расчета молярной энталпии плавления эвтектических составов, т. е. вычислять теплоту фазового перехода одного и того же количества частиц, а не теплоту фазового превращения одной и той же единицы массы, т. к. количество частиц в одной и той же единице массы различных веществ существенно отличается. 4) На рис. 2.18-2.22 и 4.10, 4.13, 4.15, 4.18 изображены зависимости температурами плавления эвтектик в двух- и трехкомпонентных системах, где осями координат служат температуры плавления эвтектик соответствующих систем. Каким образом температура двойной эвтектики может определять температуру плавления тройной эвтектики? Что их связывает? 5) Непонятно, с какой целью в работе используется представление результатов исследований в К и С°. 4. Отзыв д.х.н., профессора Данилова В.П. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва. Замечаний нет. 5. Отзыв к.х.н., доцента Працковой С.Е. Челябинский государственный университет, г. Челябинск. Замечаний нет. 6. Отзыв д.х.н., профессора Сульман Э.М. Тверской государственный технический университет, г. Тверь. Замечаний нет. 7. Отзыв д.х.н., профессора Семеновой Г.В. Воронежский государственный университет, г. Воронеж. Замечаний нет. 8. Отзыв д.х.н., профессора Мазунина С.А. Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь. Замечаний нет. 9. Отзыв д.х.н., профессора Кочкарова Ж.А. Кабардино-

Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик. Замечаний нет. 10. Отзыв д.х.н. Филатова Е.С. Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург. Основные замечания: 1. В разделе «научная новизна» диссертационной работы приведено разбиение трехкомпонентных систем...Аналогичное разбиение применялось и в предыдущих исследованиях. В чем заключается новизна в вашем предложенном методе? 2. С какой целью исследовались системы солей рубидия, применение которых на практике весьма проблематично из-за их высокой стоимости? 11. Отзыв д.х.н., профессора Таланова В.М. Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, г. Новочеркасск. Замечания: В автореферате отсутствует раздел «Выводы». В «Заключении» подводятся итоги проведенного исследования, но эти итоги нельзя считать выводами. 12. Отзыв д.х.н. Шляхтина О.А. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва. Замечания: 1) Не совсем понятно, что имел ввиду автор, утверждая, что в ходе работы применялись, как эмпирические, так и специальные методы исследования, причем под последними подразумеваются дифференциальный термический и рентгенофазовый методы анализа. Повсеместное использование указанных методов для построения фазовых диаграмм вряд ли позволяет считать их специальными; что же автор имел в виду под эмпирическими методами исследования, в тексте автореферата не уточняется. 2) На с. 10 автореферата автор утверждает, что точность измерения температуры при проведении исследований составляла ± 2.5 °C. Не вполне понятно, на основании чего сделан такой вывод, поскольку точность измерения и калибровки современных приборов для термического анализа обычно заметно выше. Из текста автореферата остается неясным также, каким именно способом контролировалось достижение термодинамического равновесия при экспериментальном изучении фазовых диаграмм исследуемых систем. 13. Отзыв д.х.н., профессора Андреева О.В. Тюменский государственный университет, г. Тюмень. Основные замечания: 1) В автореферате не приведены данные по чистоте использованных прекурсоров. 2) В работе используются такие вещества, как Li_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 . Отсутствуют TG (термогравиметрические) зависимости для данных веществ. Возможно ли их разложение вблизи температуры плавления? 14. Отзыв к.х.н. Вердиева Н.Н. Филиал Объединенного

института высоких температур РАН, г. Махачкала. Замечание: В работе приведено неудачное обозначение галогенидов Hal^- , обычно галогениды обозначаются буквой Г.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области физической химии (раздел «Физико-химический анализ»), обосновывался их публикационной активностью и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований **разработана** методика расчета температур плавления эвтектик на основе рядов $\text{Li}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+) \parallel \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Hal}^- (\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-)$; $\text{Li}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+) \parallel \text{F}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{Hal}^- (\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-)$; $\text{Li}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+) \parallel \text{F}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Hal}^- (\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-)$ трехкомпонентных систем. Экспериментально **изучены** фазовые равновесия в четырех квазидвойных, в восьми трёхкомпонентных и в трех четырёхкомпонентных системах. В целом **определены** 16 составов эвтектических смесей и их температуры плавления. **Доказано** отсутствие точек нонвариантных равновесий в трехкомпонентной $\text{KBr}-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{SO}_4$ и четырехкомпонентной $\text{KF}-\text{KBr}-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{SO}_4$ системах. Новых понятий введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что **результативно использованы** существующие методы расчета – Мартыновой-Сусарева и расчетно-экспериментальный. **Предложены** новые методы, вносящие вклад в развитие прогнозирования координат эвтектических смесей - расчет температур плавления трехкомпонентных эвтектик по зависимости от заряда ядра атома галогена, по зависимости от температуры плавления эвтектик ограничивающих двухкомпонентных систем на основе рядов трехкомпонентных систем. Приведено сопоставление расчётных данных с экспериментально найденными значениями температур плавления эвтектик; расчетные данные показывают хорошую сходимость с экспериментальными исследованиями.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что **определены** нонвариантные составы на основе фторидов, бромидов, карбонатов и сульфатов лития, натрия и калия которые могут быть рекомендованы для возможного использования в качестве

расплавляемых электролитов химических источников тока, либо теплоаккумулирующих материалов.

Результаты работы могут быть **рекомендованы** для чтения лекций «Основы физико-химического анализа» и «Основы моделирования фазовых систем» в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что для изучения фазовых равновесий в квазидвойных, трех- и четырехкомпонентных системах было использовано сертифицированное и аттестационное оборудование центра коллективного пользования СамГТУ. **Использовались** современные методы дифференциального термического и рентгенофазового анализов.

Личный вклад соискателя состоит в изучении и анализе литературных данных, постановке задач исследования, планировании и осуществлении экспериментальной работы, интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций.

Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах, и автор обсуждал их на российских и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области физической химии (раздел «Физико-химический анализ»).

На заседании 10.12.2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Сыровой Вере Ивановне ученую степень кандидата химических наук за вклад в развитие физико-химического анализа, включающий расчет и экспериментальное исследование фазовых равновесий в рядах систем.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 17, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель

Климочкин Юрий Николаевич

диссертационного совета

Ученый секретарь

Ивлева Елена Александровна

диссертационного совета

10 декабря 2019 г.

