

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Кудряшовой Ольги Станиславовны на диссертационную работу Лихачевой Светланы Сергеевны «Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системе из хлоридов, иодидов, хроматов, вольфрамов натрия и калия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия, 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность темы диссертации

Изучение фазовых диаграмм многокомпонентных систем имеет как теоретическое, так и практическое значение. Как правило, процесс получения экспериментальных данных довольно трудоемок, поэтому использование расчетных и расчетно-экспериментальных методов построения диаграмм актуальная проблема.

Представленная к защите диссертация Лихачевой С.С. является логическим продолжением многолетних исследований, проводимых в Самарском государственном техническом университете на кафедре общей и неорганической химии. Автор диссертационной работы изучила фазовые равновесия и взаимодействие компонентов в системах, входящих в пятикомпонентную взаимную систему Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, Γ , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} . Установлено, что экспериментальные данные по трех- и четырехкомпонентным взаимным системам с участием галогенидов, хроматов и вольфрамов щелочных металлов в научной литературе отсутствуют.

В связи с этим актуальность решенных в диссертации проблем не вызывает сомнения. Новые данные о фазовых превращениях, ионообменных процессах, взаимосвязи температуры фазового перехода и ионного состава системы являются важными не только в научном плане, но и позволяют выявить перспективные в прикладном значении солевые сплавы.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

На первом теоретическом этапе автором проведено разбиение четырехкомпонентных взаимных Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, Γ , CrO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, Γ , WO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} и пятикомпонентной взаимной Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, Γ , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} систем на симплексы и описано химическое взаимодействие компонентов.

Экспериментальный этап включает исследование 7 трехкомпонентных систем 3 стабильных треугольников 1 стабильный тетраэдр, 3 четырехкомпонентных взаимных систем и 3 стабильных секущих, входящих в четырехкомпонентные взаимные системы Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, Γ , CrO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, Γ , WO_4^{2-} , Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} и объединяющих тетраэдры, пентатопы и гексатопы пятикомпонентной взаимной системы. С этой целью автором использован метод дифференциального термического анализа и рентгенофазовый анализ.

Новизна полученных экспериментальных данных и сделанных выводов не вызывает сомнения.

Входящий № 206-4187
Дата 08 ИЮН 2023
Самарский университет

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

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений, отраженных в диссертации, подтверждается корректным использованием известных методов расчета и исследования фазовых равновесий в конденсированных системах и современных методов анализа.

При исследовании систем и интерпретации полученных экспериментальных данных использованы теоретические (теория графов, конверсионный метод, метод ионного баланса, ПТГМ) и эмпирические методы исследования, а также физико-химические методы анализа: дифференциальный термический, рентгенофазовый, термогравиметрия.

Результаты исследований доложены научной общественности на конференциях и семинарах различного уровня. Основное содержание диссертации изложено в 12 работах, включая 5 статей в журналах из перечня ВАК, 7 тезисов и материалов докладов научных конференций.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Полученные автором данные по фазовым равновесиям, кристаллизующимся фазам и характеристикам (состав, температура и энтальпия плавления) эвтектических сплавов в пятикомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{K}^+||\text{Cl}^-$, I^- , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} могут быть использованы в качестве справочного материала для расширения баз данных многокомпонентных систем.

Анализ изученных трехкомпонентных систем позволил спрогнозировать топологию ликвидуса и температуру плавления эвтектик в неизученных ранее системах. В частности установлено, что топология ликвидусов систем $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$, будет аналогичной. Аналогичный вывод сделан для ряда систем $\text{KCl-KI-K}_2\text{ЭO}_4$ (Э - Cr, Mo, W).

Экспериментальные данные по нонвариантным сплавам могут служить основой для разработки теплоаккумулирующих материалов, электролитов в среднетемпературных химических источниках тока.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа Лихачевой С.С. состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 157 наименований.

Решение сформулированных автором теоретических и экспериментальных задач привело к достижению поставленной цели работы, что следует из детального обсуждения полученных результатов. Лихачевой С.С. выполнен большой объем теоретической и экспериментальной работы, проведена хорошо аргументированная интерпретация результатов. Новизна и оригинальность полученных в работе данных очевидна.

Автореферат включает основной материал и положения диссертации и позволяет составить целостное впечатление о работе. Хочется особо подчеркнуть логичное изложение материала, хороший стиль и четкость

формулировок. Опубликованные автором научные статьи и тезисы докладов отвечают содержанию диссертации. Тема диссертации, поставленные цель и задачи исследования, использованные методы, полученные результаты и сформулированные выводы соответствуют заявленным специальностям 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.4. Физическая химия.

Замечания по диссертационной работе

1. Хотелось бы увидеть в работе аргументацию вывода о возможности использования эвтектических смесей изученной системы в качестве ТАМ и расплавляемых электролитов для ХИТ. Может быть сравнить предлагаемые смеси с существующими по основным характеристикам?
2. Автор пишет: «По бинарной системе NaCl - NaI в литературе имеются противоречивые данные. Поэтому приняты в настоящей работе экспериментальные данные [Воскресенская Н.К. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР. 1961]» (стр. 28). Почему выбраны именно эти данные?
3. На стр. 125 автор пишет: «Из табл. 4.1 можно сделать следующее заключение: экспериментальные и расчетные данные находятся **в пределах сходимости**». Лучше было бы рассчитать относительную ошибку.
4. В работе не указано, в каких концентрационных единицах изображены треугольные диаграммы, хотя автор использует мол.% и экв.%.
5. Замечания, связанные с оформлением работы:
 - на стр.17 и 28 одна ссылка содержит более 10 источников [51-61] и [110-125];
 - считаю, что приводить схему и описывать принцип работы установки ДТА было не обязательно (стр. 70). Достаточно было бы ссылки на литературу;
 - на рис. 4.1. (стр. 116) на первом справа треугольнике положение эвтектики в двойной системе NaCl – NaI отличается от двух других треугольников;
 - список литературы: считаю, что ссылки на издания, вышедшие до 1950 г. можно было бы и не приводить; ссылки 68-70, 130-132, 133-136 – разные тома или части книги или справочника обычно указываются в одной ссылке.


Заключение

В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, связанную с физико-химическим анализом многокомпонентных систем на основе галогенидов, хроматов, вольфраматов s1-элементов.

Работа удовлетворяет всем требованиям, установленным в **Положении «О присуждении ученых степеней»**, утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п. 9, предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор Лихачева Светлана Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата

химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия, 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент, главный научный сотрудник ЕНИ ПГНИУ, профессор, доктор химических наук
22.05.2023 г.

 - О.С. Кудряшова

(Шифр и номенклатура специальности, по которой защищена диссертация: 02.00.01 - неорганическая химия).

ФИО: Кудряшова Ольга Станиславовна

Место работы, должность: Естественнонаучный институт ПГНИУ, главный научный сотрудник.

Почтовый адрес: 614990, Россия, г. Пермь, ул. Генкеля, 4

Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета,

Тел.: +7(342)-239-67-08

e-mail: oskudr@psu.ru.

