

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Криставчука Александра Викторовича «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag-Pd-X, где X = S, Se, Te», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.4 –Физическая химия

Разработка новых и совершенствование существующих материалов связаны с поиском композиций более сложного состава. Основой при создании новых многокомпонентных материалов являются фазовые диаграммы. Поэтому задача, поставленная в диссертационной работе А.В. Криставчука, изучение фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в системах Ag–Pd–(S, Se, Te), несомненно является **актуальной**. При этом полученные результаты могут найти **практическое применение** в различных областях: в минералогии для определения условий рудообразования и установления парагенетических ассоциаций минералов, в металлургии при разработке процессов извлечения серебра и палладия из руд, в химической промышленности при создании новых нанопористых серебро-палладиевых катализаторов. Кроме того, халькогениды серебра широко используются в качестве термоэлектрических материалов, а халькогениды палладия являются перспективными 2D-материалами. Создание трехкомпонентных композиций на основе знания растворимости компонентов, несомненно расширит области применения этих соединений.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что впервые построены изотермические сечения фазовых диаграмм тройных систем Ag–Pd–(S, Se, Te) при температурах 450, 350 и/или 530°. Установлено существование шести новых тройных соединений: $(Ag,Pd)_{22}Se_6$, $AgPd_3Se$, $Ag_6Pd_{74}Se_{20}$, $Ag_3Pd_{13}S_4$, $(Pd,Ag)_8Te_3$ и $(Pd,Ag)_4Te$. Для соединений $(Ag,Pd)_{22}Se_6$, $AgPd_3Se$ определена кристаллическая структура и измерены электрофизические и магнитные свойства. ЭДС-методом с серебропроводящим твердым электролитом впервые получены температурные зависимости фугитивности халькогенов для равновесий с

участием синтетических минералов, существующих в этих тройных системах.

Диссертационная работа Криставчука А.В. изложена на 120 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включает 36 рисунков и 27 таблиц, библиографический список содержит 104 источника.

Во введении сформулирована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, представлены положения, выносимые на защиту, описаны методы синтеза и исследования образцов, охарактеризована научная новизна и даны сведения об апробации работы.

В первой главе проведен критический анализ литературы по теме диссертации. Обзор литературы состоит из двух разделов. В первом рассмотрены сведения о диаграммах состояния и термодинамических свойствах фаз двойных систем, ограничивающих исследуемые тройные. Во втором разделе приведены данные о кристаллической структуре и температурных интервалах существования известных тройных соединений. В заключении сделаны выводы о степени изученности фазовых диаграмм и термодинамических свойств халькогенидов палладия и серебра, обосновывающие постановку задач исследования.

Во второй главе подробно описана методика синтеза образцов для исследования фазовых равновесий в тройных системах, обоснован выбор состава образцов и температур отжига. Перечислены использованные в работе методы исследования. Микроструктуру образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II, состав фаз определяли энергодисперсионным микроанализом с использованием анализатора INCA Energy 450. Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance. Использование автором комплекса взаимодополняющих методов позволяет считать полученные в работе результаты достоверными, а сделанные на их основе выводы обоснованными.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований 400 закалочных экспериментов, на основе которых диссертантом впервые были построены изотермические сечения системы Ag–Pd–S при температурах 530 и 450 °C, системы Ag–Pd–Se при 530, 450 и 350°C и системы Ag–Pd–Te при 450 и 350°C. Установлена растворимость третьих компонентов в двойных соединениях. Обнаружены неизвестные ранее шесть тройных соединений, определены их области гомогенности. Установлены реакции, в которые вступают обнаруженные соединения в исследуемом интервале температур. Дополнительно в работе были уточнены фазовые равновесия в двойных граничных системах Ag–Te и Pd–Te при температурах 350 и 450 °C, установлена область гомогенности соединения $Pd_{20}Te_7$, не подтверждено существование при этих температурах фаз Pd_8Te_3 и $Pd_{17}Te_4$, обнаружена фаза Pd_9Te_4 , которая согласно литературным данным стабильна при более высоких температурах.

Следует отметить, что это колоссальный по объему экспериментальный материал, результаты которого, как указывалось выше, могут служить справочной информацией для различных применений.

В четвертой главе диссертационной работы были охарактеризованы некоторые свойства новых соединений. Для двух тройных селенидов была определена кристаллическая структура, установлено, что соединение $(Ag,Pd)_{22}Se_6$, кристаллизуется в структурном типе $Cr_{23}C_6$, а соединение $AgPd_3Se$ – в структуре $CaAu_3Ga$. Измерена температурная зависимость электропроводности и магнитные свойства этих синтетических минералов. Для остальных тройных соединений полностью расшифровать структуру не удалось, определены лишь группы симметрии и параметры кристаллических ячеек.

В пятой главе методом измерения ЭДС в твердотельных гальванических ячейках автором изучены три электрохимические реакции, по одной из каждой тройной системы. С использованием литературных данных для этих реакций были рассчитаны зависимости фугитивности халькогена от температуры. Кроме того, определены термодинамические

характеристики реакции $\text{PdTe} + \text{Te} = \text{PdTe}_2$, которые согласуются с значениями, полученными из литературных данных.

В Приложение вынесены результаты исследования тройных соединений системы Ag-Pd-Se методом РСМА, а также приведена аналитическая аппроксимация зависимости параметра кристаллической ячейки сплавов серебра с палладием от содержания сплава.

В заключении на основании полученных экспериментальных результатов были сделаны выводы, обобщающие результаты работы.

По представленной работе можно сделать следующие замечания:

1. Только для одного из шести вновь полученных тройных соединений была определена температура плавления. Температурный интервал существования других соединений оценивался по их наличию либо отсутствию на изотермическом сечении. Можно было бы использовать метод ДТА для определения температур фазовых переходов с участием этих соединений.

2. Непонятен выбор равновесий, для которых методом ЭДС определялись термодинамические свойства. В заключении к литературному обзору написано, что они «геологически важны». Однако не поясняется, чем важность именно этих равновесий выше, других равновесий содержащих аналоги минералов и не меняющихся при изменении температуры.

3. Автором было установлено, что при 350°C в системе Pd-Te устойчиво соединение Pd_9Te_4 , что противоречит литературным данным. Насколько достоверны полученные результаты? Удалось ли достигнуть равновесного состояния при длительности отжига при этой температуре в течение 60 дней?

4. В работе было получено аналитическое описание зависимости параметра кристаллической ячейки серебро-палладиевых сплавов от состава (Приложение 1), с помощью которого, наряду с рентгеноспектральным микроанализом предлагалось определять состав равновесных сплавов. Однако в тексте диссертации не обсуждается сходимость результатов, полученных разными методами.

Кроме того, имеются замечания к оформлению работы:

1. В тексте диссертации значения температуры приводится то в градусах Цельсия, то в Кельвинах. Так в Целях и задачах работы температурный интервал исследований 350-530°C, а в Положениях, выносимых на защиту, – 623 – 800 K.

2. Нет единообразия в оформлении результатов экспериментальных исследований. В каждой из трех изучаемых тройных систем (Глава 3) таблицы с одинаковыми, по сути, результатами эксперимента имеют различный формат и называются по-разному.

3. В тексте диссертации в формулах тройных соединений системы Ag-Pd-Te, элементы перечисляются в алфавитном порядке, а на изотермических сечениях порядок элементов уже другой, что затрудняет восприятие материала.

Также имеется заметное количество опечаток и неточностей, например в табл. 27 перепутаны местами значения энталпии и энергии Гиббса реакции для данных Mallika, а в подписи к рис. 18 указана не та температура.

Сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации и не снижают ее научной и практической значимости. Работа представляет собой заметный вклад в фундаментальные знания по фазовым равновесиям и свойствам фаз в системах Ag–Pd–(S, Se, Te). Достоверность полученных результатов и положений подтверждена большим объемом экспериментальных данных, полученных взаимодополняющими современными методами. Основные научные результаты прошли апробацию и были представлены на 10 российских и международных конференциях, а также опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах, 3 из которых включены в перечень ИОНХ рецензируемых научных изданий. Автореферат и публикации в полной мере отражают основное содержание работы.

Тематика работы соответствует паспорту специальности «1.4.4 – Физическая химия» в пунктах: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых

переходов; 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Диссертационная работа «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag-Pd-X, где X = S, Se, Te» по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям, пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор Криставчук Александр Викторович заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доцент кафедры общей химии, Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,
кандидат химических наук, доцент

Кабанова Елизавета Генриховна

Контактные данные:

тел.: 7(495)9394617, e-mail: kabanovaeg@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом
зашита диссертация: 02.00.02 – Химия твёрдого тела
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»



Председателю
диссертационного совета
01.4.004.93
Академику Еременко И.Л.

Я, Кабанова Елизавета Генриховна, согласна выступить официальным оппонентом по диссертации Криставчука Александра Викторовича на тему «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag-Pd-X, где X = S, Se, Te» по специальности 1.4.4 –Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук. Согласна на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.

Совместных публикаций по теме диссертации с соискателем не имею.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

Фамилия, имя, отчество (последнее при наличии) официального оппонента	Кабанова Елизавета Генриховна
Ученая степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименования отрасли науки, научных специальностей, по которым им защищена диссертация, дата присуждения ученой степени	Кандидат химических наук (02.00.21 – химия твердого тела). Дата присуждения ученой степени 23.06.2006.
Ученое звание, дата присвоения ученого звания	Доцент по кафедре. Дата присвоения ученого звания 21.10.2013 г.
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента на момент представления им отзыва в диссертационный совет	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Адрес организации	119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
занимаемая оппонентом в этой организации должность	Доцент кафедры общей химии

Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

1. Ptashkina E.A., **Kabanova E.G.**, Tursina A.I., et.al. Synthesis and crystal structure of a new Cu 3 Au-type ternary phase in the Au–In–Pd system: distribution of atoms over crystallographic positions // Acta Cryst. C. – 2018. –Vol. 74, no. 3. – P. 295-299.
2. Ptashkina E.A., **Kabanova E.G.**, Yatsenko A.V., et. al. Isothermal sections of the Au-In-Pd system at 500 and 800°C // J. Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 776. – P. 620-628.
3. A.S. Pavlenko, E.A. Ptashkina, A.V. Khoroshilov, **E.G. Kabanova**, V.N. Kuznetsov. Using DTA/DSC data for assessment of the Toop and Muggianu predictive models for the Ag–Au–In ternary // J. Therm. Anal. Calorim. — 2019. –Vol. 138, no. 4. –P. 2605–2613.
4. A. S. Pavlenko, **E. G. Kabanova**, V. N. Kuznetsov. Reassessment of Ag–Pd System // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2020. – Vol. 94, no. 13.– P. 2691-2695.
5. A.S. Pavlenko, E.A. Ptashkina, G.P. Zhmurko, et. al. Phase equilibria in the Au–Cu–In ternary at 500°C: Experimental study and CALPHAD modeling // Calphad. – 2021. – Vol. 72. – 102236.
6. E.A. Ptashkina, **E.G. Kabanova**, K.B. Kalmykov, et. al. Isothermal section of the Pd–Cu–In system at 500° // J. Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 845. – 156166.
7. Павленко А.С., Пташкина Е.А., Жмурко Г.П., **Кабанова Е.Г.**, Карава М.А., Хорошилов А.В., Кузнецов В.Н. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование тройной системы Ag-In-Pd. // ЖФХ. – 2023. – 97(1). – С. 46-54.

8. A.S. Pavlenko, **E.G. Kabanova**, M.A. Kareva, E.A. Ptashkina, A. L. Kustov, G.P. Zhmurko, V.N. Kuznetsov. Phase Equilibria of the In–Pd–Sn System at 500 °C and 800 °C: Experimental Study and CALPHAD Modeling. // Materials – 2023, Vol. 16, no 4. – 1690.

9. A. S. Pavlenko, E. A. Ptashkina, **E. G. Kabanova**, G. P. Zhmurko, M. A. Kareva, V.N. Kuznetsov. Experimental investigation of Ag–Pd–Sn ternary system. // Calphad. –2023. – Vol. 81. – 102533.

Кандидат химических наук,
доцент кафедры общей химии
химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова



Кабанова Елизавета Генриховна

Подпись к.х.н. Е.Г. Кабановой удостоверяю

