

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

ФГАОУ ВО «Национальный

исследовательский Нижегородский государственный

университет им. Н.И. Лобачевского»

к.ф.-м.н. М.Ю. Грязнов

«24» апреля 2023 г.

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» на диссертацию Криставчука Александра Викторовича «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag – Pd – X, где X = S, Se, Te», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия (Химические науки)

Актуальность работы

Диссертационная работа Александра Викторовича Криставчука посвящена фундаментальному исследованию фазовых отношений в тройных системах Ag – Pd – S, Ag – Pd – Se и Ag – Pd – Te, а также физических свойств некоторых соединений и ассоциаций. В исследуемые системы входит достаточно большое количество соединений, имеющих природные аналоги – минералы. Результаты исследований фазовых отношений в данных системах, а также термодинамических свойств некоторых фазовых ассоциаций, могут быть использованы при физико-химическом анализе условий рудообразования палладийсодержащих месторождений, а также могут иметь интерес для различных прикладных применений – химической технологии, материаловедении, технологии материалов.

Данное исследование направлено на пополнение базы знаний.

Структура, достоверность и новизна основных выводов и результатов диссертации

Диссертация Криставчука А.В. по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе по соисканию ученой степени кандидата химических наук. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, приложений и списка

цитируемой литературы (104 наименования). Диссертация изложена на 120 страницах печатного текста, содержит 36 рисунков и 27 таблиц.

Во введении диссертации обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

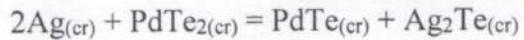
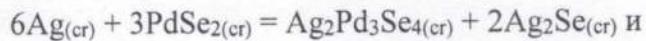
Первая глава содержит литературный обзор фазовых отношений двухкомпонентных систем (Ag-Pd, Ag-S, Ag-Se, Ag-Te, Pd-S, Pd-Se и Pd-Te), краевых для исследуемых трёхкомпонентных, а также обзор термодинамических свойств соединений, входящих в состав данных систем. Кроме того в главе приводится информация, известная о тройных соединениях исследуемых систем, найденных в природе.

Во второй главе описана методика исследования фазовых отношений и синтеза новых соединений. В исследование фазовых отношений входят методики проведения закалочных экспериментов, а также анализ и интерпретация полученных данных.

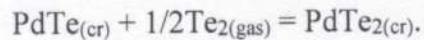
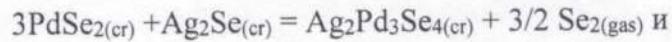
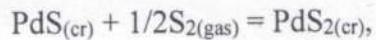
В третьей главе представлены результаты исследования фазовых отношений исследуемых систем. Приведены и описаны полученные изотермические сечения фазовых диаграмм систем Ag – Pd – S, Ag – Pd – Se при температурах 530 и 430 °C и Ag – Pd – Te при 430 и 350 °C. Описаны впервые обнаруженные тройные соединения, также было зафиксировано растворение серебра в некоторых халькогенидах палладия.

Четвёртая глава посвящена впервые полученным трёхкомпонентным соединениям. Приведены зоны гомогенности, кристаллические структуры и некоторые физические свойства соединений AgPd_3Se и $(\text{Ag},\text{Pd})_{22}\text{Se}_6$. Для остальных новых соединений приведены только предварительные данные по структуре.

Глава 5 посвящена исследованию термодинамических свойств равновесий, содержащих синтетические минералы, методом электродвижущих сил (ЭДС-методом). Приведено теоретическое обоснование метода. Для трёх равновесий:



получены температурные зависимости энергии Гиббса реакции. А также приведены температурные зависимости активности летучего компонента над равновесиями:



В приложении 1 приведен вывод аналитической зависимости состава сплава Ag-Pd от межплоскостного расстояния, которая использовалась для получения количественных

данных из результатов рентгенофазового анализа. В приложении 2 приведены данные рентгеноспектрального микроанализа результатов закалочных экспериментов в системе Ag-Pd-Se.

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается системным подходом автора, большим количеством экспериментов, а также использованием надёжных физико-химических методов анализа, в том числе рентгенофазовый анализ и рентгеноспектральный микроанализ. Полученные результаты согласуются между собой и не противоречат существующим представлениям в современной физической химии. Таким образом, положения, выносимые на защиту, и полученные в работе выводы представляются обоснованными.

Представленные в работе результаты прошли обсуждение на российских и международных научных конференциях, а также опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Все основные результаты настоящей диссертации отличаются несомненной **новизной**, среди которых отметим следующие:

1. Впервые получены изотермические сечения фазовых диаграмм систем Ag – Pd – S, Ag – Pd – Se и Ag – Pd – Te.
2. Описаны ранее не известные тройные соединения.
3. Экспериментальным путём получены температурные зависимости энергии Гиббса, а также активности летучего компонента для реакций, содержащих синтетические аналоги минералов.

Ценность результатов для науки и техники

Научная ценность полученных А.В. Криставчуком результатов заключается в пополнении баз данных, а также в возможном нахождении применения впервые полученных соединений в качестве прекурсоров при изготовлении нанопористых серебро-пalladiевых сплавов различного состава и текстуры, которые являются перспективными электрохимическими катализаторами. Наличие большого количества серебро-пalladiевых халькогенидов может дать возможность варьировать состав и характеристики поверхностей. Нанопористые сплавы также могут быть проверены на способность к хранению водорода.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы в ФГБУН «Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского»,

ФГБУН «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук», ФГБУН «Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук», ФГБУН «Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук».

Основное содержание работы отражено в 17 работах, из них 3 статьи в журналах, включенных в перечень ИОНХ рецензируемых научных изданий, 10 тезисов в сборниках докладов научных конференций. Стоит отметить, что общее число статей А.В. Криставчука, индексированных в Scopus, равно 8, индекс Хирша 4.

Вместе с тем стоит отметить также некоторые **замечания по диссертационной работе:**

1. Автор не приводит расчёт термодинамических свойств дисульфида палладия.
2. На подписи к рисунку 31 (стр.83) неудачное выражение "...Размер точек соответствует величине ошибки измерения". В современной литературе используется понятие погрешности или концепция неопределенностей.
3. В таблице 20 (стр.68) и таблице 21 (стр.71) размерность величины В приводится ошибочно в Å, тогда как эта величина измеряется в Å².

Заключение

Приведенные замечания не влияют на высокую оценку диссертационной работы. Диссертация А.В. Криставчука «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag – Pd – X, где X = S, Se, Te» представляет собой законченное научное исследование, соответствует 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 Институте 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 А.В. Криставчук заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Отзыв составлен по результатам обсуждения диссертации Александра Викторовича Криставчука «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag – Pd – X, где X = S, Se, Te» и утвержден на заседании кафедры аналитической и медицинской

химии «20» апреля 2023 г., протокол № 5. На заседании присутствовали 4 доктора и 6 кандидатов наук.

Заведующий кафедрой аналитической
и медицинской химии,
профессор, доктор химических наук



Князев А.В.

Князев Александр Владимирович

603022, Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корпус 5

Телефон: +7 (903) 607 29 22

E-mail: knyazevav@chem.unn.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского)

Заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии, профессор, доктор химических наук



Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе Александра Викторовича Криставчука на тему «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag – Pd – X, где X = S, Se, Te», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки).

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ННГУ им. Н.И. Лобачевского
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
Веб-сайт	http://www.unn.ru/
Телефон	+7 831 462-30-03
Адрес электронной почты	unn@unn.ru; rector@unn.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. Bulanov E.N., Stasenko K.S., Golitsyna O.N., Kyashkin V. M., Knyazev A.V. Unexpected morphotropic transition in apatites and its possible influence on application of apatite-based materials. // Ceramics International. 2022. V. 48. Iss. 7. P. 9858-9863.2. Bulanov E.N., Stasenko K.S., Golitsyna O.N., Egorikhina M.N., Aleinik D.Ya., Skoblikow N.E., Knyazev A.V. Crystal-chemical and morphological interpretation of biocompatibility of compounds in Ca-Na-Bi-fluorapatite system. // Dalton Transactions. 2022. 51. P. 969-977.3. Bissengaliyeva M.R., Knyazev A.V., Bespyatov M.A., Gogol D.B., Taimassova S.T., Zhakupov R.M., Sadyrbekov D.T. Low-

- temperature heat capacity and thermodynamic functions of thulium and lutetium titanates and Schottky anomaly in Tm₂Ti₂O₇. // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2022. V.165. 106646.
4. Kuznetsov Yu., Mochalov L.A., Dorokhin M.V., Fukina D.G. Knyazev A.V., Kudryashov M.A., Kudryashova Yu.P., Logunov A.A., Mukhina O. V., Zdoroveyshchev A.V., Zdoroveyshchev D. A. Thermoelectrical properties of ternary lead chalcogenide plumbum-selenium-tellurium thin films with excess of tellurium prepared by plasma-chemical vapor deposition. // Thin Solid Films. 2022. V.752. 139244.
5. Krasheninnikova O.V., Syrov E.V., Knyazev A.V., Kyashkin V.M., Suleimanov E.V., Titaev D.N., Fukina D.G., Volkova N.S., Lomakina M.S. Synthesis and properties of layered perovskite-like compounds PbBi₂Nb₂O₉ and PbBi₃Ti₂NbO₁₂. // Solid State Sciences. 2021. V.121. 106730.
6. Syrov E.V., Krasheninnikova O.V. Knyazev A.V., Fukina D.G., Suleymanov E.V., Volkova N.S., Gorshkov A.P., Smirnov S.M. Synthesis, structure, and properties of new Dion-Jacobson compounds A'LnNaNb₃O₁₀ (A' = Cs, Rb, H; Ln = Nd, Pr). // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021. V.156. 110184.
7. Bulanov E.N., Stasenko K.S., Aleynik D.Y., Egorikhina M.N., Charykova I.N., Knyazev A.V. Making bioceramics from CaBiPO-apatite. // Bulletin of Materials Science. 2021. V.44. 17.
8. Knyazev A.V., Syrov E.V., Krasheninnikova O.V., Kyashkin V.M., Titaev D.N., Fukina D.G.

- Structural and thermal properties of La-containing Dion - Jacobson homologous series. // Journal of Solid State Chemistry. 2021. V. 294. 121832.
9. Paraguassu W., Knyazev A.V., Corrêa Junior G., Blokhina A.G., Demidov D.N., Ghosh A. Lattice dynamics and high-pressure properties of K-ionic conducting system KNbTeO₆. // Journal of Raman Spectroscopy. 2020. V.51. P.2517–2524.
10. Bissengaliyeva M.R., Zhakupov R.M., Knyazev A.V., Gogol D.B., Taimassova Sh.T., Balbekova B.K., Bekturgenov N.S. Structure and calorimetric study of complex oxides based on lanthanum, tungsten, and alkaline earth elements MeLa₂WO₇ (Me = Mg, Ca, Sr, Ba). // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V.142 P. 2287–2301.
11. Knyazev A.V., Demidov D.N., Zhakupova A.A. Experimental and computational study of crystal structure and thermal expansion of barium hollandites BaM₂Ti₆O₁₆ (M = Al, Cr, Ga). // Journal of Solid State Chemistry. 2020. 286. 121295.
12. Knyazev A.V., Alekseeva Yu.V., Smirnova N.N., Krasheninnikova O.V., Markin A.V., Syrov E.V., Elipasheva E.V., Smirnova L.V. Thermodynamic investigation of the Ruddlesden-Popper phase Sr₃Fe₂O₇. // Journal of Chemical Thermodynamics. 2020. V.143. 106061.

Проректор по науке и инновациям
Кандидат физико-математических наук
«24» апреля 2023 г.



 Грязнов М.Ю.