

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИЭМ РАН,
д.г.-м.н., профессор РАН
О.Г. Сафонов



ЗАКЛЮЧЕНИЕ Ученого совета ИЭМ РАН

по диссертации **Александра Викторовича Криставчука** «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag – Pd – X, где X = S, Se, Te», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории электрохимии, термодинамики и физики минералов ИЭМ РАН.

В период подготовки диссертации А.В. Криставчук являлся сотрудником Института Экспериментальной Минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук и работал в Лаборатории электрохимии, термодинамики и физики минералов в должности инженера-исследователя и затем младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа была представлена А.В. Криставчуком на заседании Ученого совета 30 мая 2022 г. В заседании Ученого совета приняли участие 18 членов УС, а также присутствовало 15 сотрудников ИЭМ РАН. По результатам обсуждения было подготовлено **следующее заключение:**

Изучение фазовых отношений и термодинамических свойств фаз в системах Ag – Pd – X, где X = S, Se, Te, представляет собой одно из актуальных приложений физической химии.

Актуальность работы. Исследуемые системы Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te содержат большое количество соединений, имеющих природные аналоги - минералы. Минералы систем Ag-Pd-X (X – S, Se, Te) присутствуют в месторождениях различного генезиса (магматогенные, гидротермальные, эпитеpmальные, осадочные месторождения в Норильске, Луккулайсвааре, Мончегорске и др.), однако данные по фазовым отношениям в этих системах отсутствовали. Исследования фазовых отношений в данных системах, а также термодинамических свойств отдельных равновесий могут быть использованы как при физико-химическом анализе условий рудообразования, так и при любых работах в рамках исследуемых систем. Полученные в процессе работы новые химические соединения могут впоследствии быть обнаружены в виде минералов в природе.

Научная новизна работы.

В результате проведенных исследований впервые получены изотермические сечения фазовых диаграмм систем Ag – Pd – S, Ag – Pd – Se и Ag – Pd – Te, синтезирован и частично описан ряд новых тройных халькогенидов ((Ag,Pd)₂₂Se₆, AgPd₃Se, Ag₆Pd₇₄Se₂₀, Ag₃Pd₁₃S₄, (Pd,Ag)₈Te₃ и

(Pd,Ag)₄Te). ЭДС-методом с серебропроводящим твердым электролитом впервые получены температурные зависимости фугитивности халькогенов для равновесий с участием синтетических минералов.

Личный вклад автора. Основные результаты и выводы диссертации, а также положения, выносимые на защиту, отражают вклад автора в опубликованные работы. В диссертацию включены те результаты совместных публикаций, которые либо получены лично автором, либо при его активном участии в формулировке задачи, проведении расчетов, критическом осмыслении и обработке результатов, формулировании выводов, написании статей.

Достоверность и обоснованность работы. Исследование основано на более чем 400 закалочных опытах и 3 электрохимических экспериментах продолжительностью от 60 суток до 16 месяцев. Закалочные эксперименты проводились методом изотермического «сухого» синтеза в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла. Продукты закалочных экспериментов идентифицировались параллельно методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), для последнего, состав каждого образца определялся как минимум в 5 точках. Для определения термодинамических свойств использовался метод электродвижущих сил (ЭДС-метод), при котором термодинамические данные получали путём пересчёта ЭДС полностью твердотельной гальванической ячейки с серебропроводящим электролитом (AgI и Rb₄AgI₅) в фугитивность летучего компонента по минимум 23 экспериментальным точкам.

Практическая значимость и ценность работы. Полученные фазовые диаграммы показывают все возможные ассоциации фаз в системах, в том числе и минеральные, пополняют базы данных, являются необходимыми для работ в рамках системы.

Новые синтезированные соединения могут быть использованы в качестве прекурсоров при изготовлении нанопористых серебро-палладиевых сплавов различного состава и текстуры. Развитая структура может быть получена методом термического разложения прекурсоров. Наличие большого количества серебро-палладиевых халькогенидов может дать возможность варьировать не только состав, но характеристики поверхностей. Нанопористые сплавы являются перспективными электрохимическими катализаторами, а также могут быть проверены на способность к хранению водорода.

Термодинамические свойства равновесий с участием синтетических минералов и их стандартные термодинамические свойства важны для определения их форм переноса и отложения рудного материала и для физико-химического анализа условий рудообразования. Минералы, входящие в исследуемые системы, встречаются в месторождениях Садбери (Канада), Бушвельда (ЮАР), Норильска, Луккулайсвааре, Хоуп Ноус (Англия), Марафон (Канада) и др.

Соответствие диссертации критериям научной специальности 1.4.4 «Физическая химия». По целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования работа соответствует паспорту специальности в п.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» и п.5: «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений».

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем:

По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах из списка ВАК и Web of Science. Все издания входят в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК России для опубликования основных научных результатов диссертации, а также в перечень научных изданий, рекомендованных ИОНХ РАН для опубликования основных научных результатов диссертации, представленных для защиты в диссертационные советы ИОНХ РАН. Результаты работы представлены в виде докладов и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, по результатам которых опубликованы 10 тезисов докладов.

Статьи:

1. F. Laufek, A. Vymazalová, D.A. Chareev, **A.V. Kristavchuk**, Q. Linn, J. Drahokoupil T.M. Vasilchikova, (2011) Crystal and electronic structure study of AgPd₃Se, Journal of Solid State Chemistry 184, 2794–2798;
2. F. Laufek, A. Vymazalová, D.A. Chareev, **A.V. Kristavchuk**, J. Drahokoupil and M.V. Voronin (2013). Synthesis and crystal structure of (Ag,Pd)₂₂Se₆. Powder Diffraction, 28, pp 13-17.
3. Vymazalová, A., Chareev, D. A., **Kristavchuk, A. V.**, Laufek, F., and Drábek, M. (2014). THE Ag–Pd–Se SYSTEM: PHASE RELATIONS INVOLVING MINERALS AND POTENTIAL NEW MINERALS. The Canadian Mineralogist, 52(1), 77-89.
4. Vymazalová, A., Laufek, F., **Kristavchuk, A. V.**, Chareev, D. A., and Drábek, M. (2015). The system Ag–Pd–Te: phase relations and mineral assemblages. Mineralogical Magazine, 79(7), 1813-1832.
5. **Криставчук, А. В.**, Вымазалова, А., Осадчий, Е. Г., Викентьев, И. В., Чареев, Д. А., Бортников, Н. С. (2019). Фугитивность Se₂ (ГАЗ) в системах с благородными металлами: кристаллит Ag₂Pd₃Se₄-науманнит Ag₂Se-β-PdSe₂ и любероит Pt₅Se₄-судовиковит PtSe₂. Доклады Академии наук (Т. 485, № 6, 720-725). Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук".
6. Vymazalová, A., Laufek, F., **Kristavchuk, A. V.**, and Chareev, D. A. (2020) The system Pd–Ag–S: phase relations and mineral assemblages. Mineralogical Magazine, 84(1), 125-130.
7. **Kristavchuk, A. V.**, Zabolotskaya, A. V., Voronin, M. V., Chareev, D. A., & Osadchij, E. G. (2021) Temperature dependence of tellurium fugacity for the kotulskite (PdTe)–merenskyite (PdTe₂) equilibrium determined by the method of a solid-state galvanic cell. Physics and Chemistry of Minerals, 48(4), 1-9.

Тезисы докладов:

1. **Криставчук А.В.**, Чареев Д.А. , Вымазалова А. , Лауфек Ф. , Воронин М.В., Драбек М., Осадчий Е.Г. Изучение фазовых отношений в системе Ag-Pd-Se при температуре 623 – 800К // XVI Российское Совещание по Экспериментальной Минералогии. Черноголовка 21-23 сентября 2010г. Тезисы докладов, с. 98 (2010).
2. Laufek F., Vymazalova; A., Drabek M., Drahokoupil J., Chareev D.A., **Kristavchuk A.V.** Synthesis and crystal structures of Pd₃Pb₂Te₂ and Pd₃AgSe. Materials Structure, vol. 17, № 2a, SL4, 76-77. (2010).

3. Vymazalova A., Drabek M., Laufek F., Chareev D.A., **Kristavchuk A.V.**, Voronin M.V., Osadchi E.G. The Ag-Pd-Se system – experimental study and mineralogy. Proceedings of 20th General Meeting of the International Mineralogical Association 21-27 august, Budapest, Hungary, Acta Mineralogica-Petrographica, 6, 263. (2010).
4. A. Vymazalova, F. Laufek, M. Drabek, D.A. Chareev, and **A.V. Kristavchuk** The Ag-Pd-Te system - experimental study and mineralogy // European Mineralogical Conference, Vol. 1, EMC2012-135-1, (2012).
5. **Криставчук А.В.**, Чареев Д.А., Вымазалова А., Воронин М.В. Экспериментальное определение температурной зависимости стандартной энергии образования кристанлеита ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$) ЭДС-методом в интервале 425-648 К и давлении 1 атм. // III ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ» Черноголовка 25 сентября 2012 г. Сборник трудов, с. 27-29 (2012).
6. **Криставчук А.В.**, Чареев Д.А., Корокин В.Ж., Воронин М.В., Вымазалова А. Экспериментальное определение температурной зависимости стандартной энергии образования кристанлеита ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$) ЭДС-методом в интервале 425-648 К и давлении 1 атм. // Материалы научного семинара, посвященного научной деятельности профессора, доктора химических наук Игоря Львовича Ходаковского 5 апреля 2013 г., Дубна (2013).
7. **Криставчук А.В.**, Чареев Д.А., Вымазалова А. Изучение фазовых отношений в системах Ag-Rh-X, где X – S, Se при температурах 673 и 823К и давлении 1 атм. // IV ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ» Черноголовка 22-23 октября 2013 г. Сборник трудов, с. 24-25 (2013).
8. Полотнянко Н.А., Тюрин А.В., **Криставчук А.В.**, Чареев Д.А., Гавричев К.С. Термодинамические свойства высокоцита и василита // Тез. докл. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, ГЕОХИ РАН. г. Москва. 21–22 апреля 2015 г. С. 76–77.
9. **Криставчук А.В.**, Чареев Д.А., Воронин М.В., Вымазалова А., Осадчий Е.Г. Определение активности вполне подвижного компонента на линии равновесий высокоцит (PdS) – PdS_2 , кристанлеит ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$) – вербикит (PdSe_2) – науманнит (Ag_2Se) методом полностью твердотельной ячейки. Электронные тезисы: XVII Всероссийское Собрание По Экспериментальной Минералогии, Сосновка – Новосибирск, 7–9 сентября 2015 г., с 80.
10. **Криставчук А.В.**, Заболоцкая А.В., Чареев Д.А., Осадчий Е.Г., ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАВНОВЕСИЯ PdTe – PdTe_2 ЭДС МЕТОДОМ Тез. докл. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, ГЕОХИ РАН. г. Москва. 19–20 апреля 2016 г. С. 64.

Научный руководитель д.х.н., доцент Д.А. Чареев.

Таким образом, диссертация **Александра Викторовича Криставчука** «Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag – Pd – X, где X = S, Se, Te» полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и

пп. 2.1-2.5 «Положения» о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института Общей и Неорганической Химии им. П.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».

г. Черноголовка, 31 мая 2022 г



О.Г. Сафонов, д.г.-м.н.,
председатель Ученого совета ИЭМ РАН



Т.Н. Ковальская, к.г.-м.н.,
секретарь Ученого совета ИЭМ РАН