

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Павленко Александра Сергеевича «Тройные системы, образованные палладием, элементами 11 группы, оловом и индием: эксперимент и термодинамический расчет»**, представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Павленко Александра Сергеевича посвящена актуальной проблеме изучения ряда трехкомпонентных систем на основе палладия, элементов 11 группы, а также олова и индия путем экспериментального исследования и термодинамического моделирования фазовых диаграмм с участием этих элементов. Актуальность выбора объектов и методов их изучения определяются тем, что палладий и сплавы на его основе широко применяют в качестве катализаторов, для получения сверхчистого водорода, изготовления стоматологических сплавов, контактных материалов в микроэлектронике, и в ряде других областей. Обычно компонентами палладиевых сплавов выступают вышеперечисленные элементы, причем в системах с их участием возможно образование различных интерметаллических соединений. Для оптимизации эксплуатационных характеристик уже известных материалов, а также разработки и создания новых материалов, обладающих важными функциональными свойствами, необходимы знания о наличии в изучаемых системах тех или иных фаз, их свойствах и условиях образования. Полную информацию о существующих в данной системе фазах и равновесиях между ними, предоставляют фазовые диаграммы.

В соответствии с целями и задачами исследования для построения фазовых диаграмм автором было синтезировано значительное количество трехкомпонентных образцов, которые были исследованы взаимодополняющим набором методов, включающих электронную

микроскопию, микрорентгеноспектральный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный и дифференциально-термический анализ. Кроме того, для построения фазовых диаграмм автор активно использует метод термодинамического моделирования (CALPHAD-метод), позволяющий предсказывать характер фазовых равновесий и термодинамические свойства фаз в сложных многокомпонентных системах на основании сведений о составляющих системах и относительно немногочисленных экспериментальных данных. Для получения качественных результатов автором был проведен обоснованный выбор используемых для расчетов достоверных экспериментальных данных и взаимосогласованных моделей фаз.

Структуру диссертационной работы, изложенной на 160 страницах печатного текста и содержащей 229 ссылок на литературные источники, можно назвать «классической». В разделе «Литературный обзор» автор приводит сведения по исследованию фазовых равновесий, термодинамических свойств и термодинамическому моделированию во всех двойных составляющих системах, а также целевых тройных системах, рассматривает основные типы кристаллических структур интерметаллидов состава  $T_3M$  ( $T$  – переходный элемент,  $M$  – р-элемент) и выявляет определенные закономерности в образовании той или иной структуры. Кроме того, автор излагает основные аспекты применения метода термодинамического моделирования. В конце данного раздела автор приводит заключение, в котором перечисляются конкретные задачи, логично вытекающие из литературного обзора.

В третьем разделе приводится методика эксперимента и результаты экспериментального исследования систем  $Ag-Pd-Sn$  и  $In-Pd-Sn$ , изученных наиболее подробно, данные по исследованию ряда сплавов методом дифференциально-термического анализа, а также результаты термодинамического моделирования ряда двойных и тройных систем. Следует отметить, что автором выполнена большая, трудоемкая работа.

Применение взаимодополняющих методов экспериментального исследования фазовых диаграмм в сочетании с методами термодинамического моделирования позволило автору успешно выполнить поставленные в работе задачи.

Среди основных достижений автора следует отметить экспериментальное построение изотермических сечений тройных систем Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn при 500 и 800 °С и установление существования в этих системах новых тройных соединений, кристаллизующихся в структурном типе  $Al_3Ti$ , проведение CALPHAD-расчета тройных систем (Ag–Au–In, Au–Cu–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, In–Pd–Sn), демонстрирующего хорошее согласие полученных результатов с экспериментальными данными по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз. Также автором было установлено, что тип упорядочения соединений с участием палладия, элементов 11 группы и переходных металлов In, Sn со структурой, производной от ГЦК, определяется значением электронной концентрации ( $e/a$ ).

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных в работе выводов не вызывают сомнений и подтверждаются их всесторонней апробацией: по теме исследования опубликовано 4 статьи в российских и зарубежных журналах и 8 тезисов докладов на национальных и международных конференциях. Текст диссертации тщательно выверен, хорошо иллюстрирован рисунками и таблицами и почти не содержит опечаток.

По представленной работе можно сделать следующие замечания:

1. В своей работе автор изучает три тройные системы, включающие палладий (Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, In–Pd–Sn) и две системы, в которых палладия нет (Ag–Au–In, Au–Cu–In). При этом, общее количество возможных тройных систем, включающих палладий, элемент 11 группы (Cu, Ag, Au) и индий или олово, равно шести, и еще имеется 10 тройных

систем, в которые входят какие-либо другие три элемента, из вышеперечисленных, за исключением палладия. Было бы интересно понять, почему автор из большого набора возможных тройных систем выбрал для исследования именно эти.

2. Для достижения фазового равновесия полученные предварительным сплавлением образцы подвергали отжигу при 500 или 800 °С продолжительностью от 1680 до 3600 часов. Для приготовления рентгенограмм готовили поликристаллические образцы, которые также отжигали в течение трех часов. Однако в работе отсутствует информация, подтверждающая, что указанные температурные режимы отжига позволяют достигнуть фазового равновесия.

Указанные замечания ни в коей мере не влияют на высокий уровень диссертационной работы Александра Сергеевича Павленко. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «неорганическая химия» и 02.00.21 – «химия твердого тела», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и по оформлению диссертация и автореферат соответствуют приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Павленко Александр Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – «неорганическая химия» и 02.00.21 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,  
доцент, профессор кафедры неорганической химии, Химического  
факультета Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования «Московского  
государственного университета имени М.В. Ломоносова»

Морозов Игорь Викторович

  
«17» 06 2022 г.

Контактные данные:

тел.: 7(495)939-2870, e-mail: [morozov@inorg.chem.msu.ru](mailto:morozov@inorg.chem.msu.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

02.00.01 – неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,  
химический факультет.

тел.: 7(495)939-2870, e-mail: [morozov@inorg.chem.msu.ru](mailto:morozov@inorg.chem.msu.ru)

