

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата
химических наук Чареевой Полины Владимировны
на тему: «Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в температурном
интервале 350-550°C и зарядовое состояние Pt в бинарных соединениях»
по специальности 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертационное исследование Чареевой Полины Владимировны посвящено вопросам, связанным с разработкой минералов, содержащих платину, причем, как собственных, так и минералов, в которые платина или ее соединения входят в качестве примесей. К первым относится группа висмутотеллуридов платины, ко вторым – различные минералы, прежде всего, сульфиды и селениды. Актуальность избранной темы не вызывает сомнений, так как платиносодержащие минералы относятся к стратегическому минеральному сырью. Благодаря тугоплавкости, химической стойкости, каталитической активности, электропроводности, пластичности, платина находит применение в электротехнической, нефтехимической, автомобильной, медицинской отраслях промышленности, при производстве химической аппаратуры, в ювелирном деле и др.

Несмотря на то, что висмутотеллуриды платины являются достаточно распространенными минералами, система Pt-Bi-Te остается малоизученной, в частности, неизвестны границы растворимости третьего компонента в бинарных висмутидах и теллуридах, данные о существовании тройного соединения PtBiTe недостаточно надёжны. Вторая нерешенная проблема, которой автор уделяет внимание, это минералы, в которые платина входит в виде небольших включений. Для идентификации соединений платины в таких минералах автор предлагает использовать оригинальный подход – определять зарядовое состояние платины с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения. Для этого необходимо комбинировать информацию, содержащуюся в ближней области спектра XAS – XANES с данными квантово-химических вычислений о зарядовом состоянии известных соединений. Это, в свою очередь требует построения градуировочных графиков, основанных на измерении эталонных соединений

платины. Таким образом, цели работы заключались в установлении фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te при температурах 350-550°C, разработке методических аспектов роста кристаллов дихалькогенидов Pt и изучении зарядовых свойств Pt в зависимости от атомного окружения.

Диссертационная работа Чареевой П.В. включает введение, три главы, выводы, список цитируемой литературы, состоящий из 165 наименований, и четырех приложений. Основная часть работы занимает 109 страниц и содержит 12 таблиц и 69 рисунков. В приложениях находятся 18 таблиц и 18 рисунков. Общий объем диссертации составляет 150 страниц.

Первая глава посвящена изучению фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te. В соответствии с решаемой задачей в этой главе приведены данные литературы по фазовым диаграммам бинарных систем Pt-Bi, Pt-Te и Bi-Te, указаны сведения об известных минералах. Анализируемые составы получали путем твердофазного синтеза в результате длительных (до 12 месяцев) отжигов с промежуточным перетиранием. Для определения фазового состава использовались методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа. Автор выполнила большой объем работы, в общей сложности ею было приготовлено и проанализировано 192 образца, что позволило впервые построить изотермические сечения фазовой диаграммы системы Pt-Bi-Te при трех различных температурах и получить важные сведения о существующих твердых растворах, двойных и тройных фазовых равновесиях. Исследование этой системы затруднялось наличием расплава для составов, богатых висмутом или теллуrom, и медленной скоростью установления фазовых равновесий для составов, богатых платиной.

Основываясь на полученных фазовых диаграммах, автор выбрала оптимальные условия и провела синтез ряда соединений, входящих в систему Pt-Bi-Te, в крупнокристаллической форме. Описание этой части работы составило вторую главу диссертации. Кристаллы дителлурида платины с высокой степенью замещения на висмут были выращены в стационарном температурном градиенте из висмутового расплава, в то время как кристаллы низкозамещенного и беспримесного дителлурида $PtTe_2$ были выращены путем испарения растворителя.

Третья глава посвящена разработке экспресс-метода идентификации платинасодержащих минералов путем определения зарядового состояния платины. Для этого было синтезировано 18 соединений платины с

элементами 14, 15, 16 групп, а также Ga и In, и проведено их исследование методом XANES. Зарядовое состояние платины в синтезированных соединениях было установлено с использованием квантово-химических расчетов. Далее были выявлены корреляции между зарядом Pt и особенностями XANES спектра. В результате были построены градуировочные графики, позволяющие оценить степень окисления платины, которая может входить в виде небольшой примесной фазы в состав анализируемого минерала. Применимость данного подхода была успешно продемонстрирована на примере платина содержащего пирита.

Можно заключить, что Полина Владимировна выполнила большую, трудоемкую работу и, благодаря применению современных экспериментальных приемов и методологических подходов, решила поставленные задачи. Среди наиболее значимых результатов следует отметить, что было впервые изучено изотермическое сечение фазовой диаграммы Pt-Bi-Te при трех разных температурах и при этом установлено, что описанное в литературе тройное соединение PtBiTe (минерал масловит) в условиях проведенных экспериментов не образуется. В то же время показано, что существует твердый раствор на основе слоистой фазы PtTe_2 практически такого же состава, причем, его удалось вырастить в виде крупных монокристаллов.

Установленные корреляции между видом спектров XANES и зарядовым состоянием платины в ряду бинарных соединений представляют не только практический, но и учебно-методический интерес, так как наглядно демонстрируют закономерное измерение парциального заряда на платине в зависимости от количества лигандов, приходящихся на один атом Pt и их электроотрицательности.

Представленные результаты свидетельствуют, что диссертационная работа Чареевой П. В. выполнена на современном научно-методическом и экспериментальном уровне. Полученные результаты обладают несомненной научной новизной и представляют практический интерес. Все сделанные выводы и заключения аргументированы и обоснованы. Достоверность полученных результатов определяется использованием современного научного оборудования, тщательной обработкой полученных результатов и взаимной согласованностью новых данных с полученными ранее.

Диссертация и автореферат хорошо оформлены и практически не содержат опечаток. Хочется отметить тщательно составленные иллюстрации

с нанесением большого количества экспериментальных и литературных данных (например, рис. 44). По содержанию диссертационной работы и автореферата имеются следующие замечания:

1. Автор не анализирует структуры изучаемых соединений, а ведь именно структурные особенности индивидуальных висмутидов и теллуридов определяют возможность образования твердых растворов. По крайней мере рассмотреть строение PtTe_2 , полиморфных модификаций PtBi_2 и предполагаемое строение тройного соединения PtBiTe было бы очень полезно.

2. На многих рисунках в диссертации (например, рис. 25 – 27) рентгенограммы поликристаллических образцов не сопоставляются с эталонными, что не позволяет убедиться в чистоте полученных соединений.

3. Есть замечание по терминологии. Словосочетания «высокая кинетика», «низкая кинетика», «компромиссный вариант фазовой диаграммы» (стр 31) надо заменить на более научные выражения.

4. В подписях к изображениям, полученным с помощью электронного сканирующего микроскопа, автор не приводит их состав, а использует номера образцов. Гораздо удобнее было бы, если бы автор указала составы этих образцов непосредственно в подписи к рисунку.

5. В работе нет информации о том, как доказывали, что тот или иной состав теллурида висмута отвечает индивидуальному соединению, а не твердому раствору.

Вместе с тем указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Содержание работы отражено в трёх научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, а также в 12 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности *1.6.4.Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых*, а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых

степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и оформлена согласно приложениям № 8, 9 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Чареева Полина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени *кандидата химических наук* по специальности *1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.*

Официальный оппонент:

Морозов Игорь Викторович
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры неорганической химии химического факультета
Федерального государственного бюджетного учреждения высшего
образования Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова

Морозов Игорь Викторович

С. 1.12
10.05.2025

Контактные данные:

Телефон: +7(495)9392870

e-mail: morozov@inorg.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 00.02.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, ГСП-1, МГУ им. М.В.
Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии

