

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор -  
проректор по научной работе  
Самарского государственного  
технического университета  
д.т.н., профессор Ненашев М.В.



25 октября 2016 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» (г.Самара) на диссертационную работу Проскуриной Елены Юрьевны «Фазовые равновесия в системах Sn–P, Sn–As–P, Sn–As–Ge», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

### **Актуальность темы диссертационной работы**

Исследование фазовых состояний и характера взаимодействия в многокомпонентных системах на основе элементов IVA и VA групп периодической системы имеет большое значение для неорганической химии, теории и практики физико-химического анализа. Соединения класса  $A^{IV}B^V$ , обладая специфической слоистой структурой, находят применение в качестве отрицательных электродных материалов для ионно-литиевых аккумуляторов, а также для создания многокомпонентных катионных клатратов. Знание характера фазовых равновесий в соответствующих системах является необходимым условием для разработки условий синтеза промежуточных фаз и твердых растворов между ними. В то же время, исследование диаграмм фазовых состояний с участием летучих компонентов – фосфора и мышьяка – представляет весьма сложную задачу ввиду высокого давления, развиваемого в системе, и существования аллотропических модификаций, в частности, чрезвычайно реакционноспособного и летучего белого фосфора, а также вследствие наличия склонного к окислению мышьяка. Следствием этого является практически полное отсутствие данных о фазовых равновесиях в тройных системах Sn–

As–P и Sn–As–Ge, а также значительные пробелы в экспериментальных данных о диаграмме состояний двойной системы Sn–P. Эти исследования и явились предметом диссертационной работы Проскуриной Е.Ю.

### Структура диссертационной работы

Структура диссертационной работы традиционна. Она состоит из введения, 4 глав, в которых представлено основное содержание исследования, выводов, списка цитируемой литературы из 138 наименований работ отечественных и зарубежных авторов и приложения.

#### Основные научные результаты и их значимость для науки и практики. Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Научную новизну диссертационной работы Проскуриной Е.Ю. определяют следующие основные результаты:

- на основании изучения температурной зависимости давления насыщенного пара автором впервые построена P–T–x диаграмма системы Sn–P в концентрационном интервале до 70 мол. % фосфора; установлены координаты синтектического  $Sn_4P_3 \rightleftharpoons V + L_1 + L_2$  (при  $836 \pm 4$  К и давление пара 0.6 атм) и эвтектического равновесия  $L \rightleftharpoons V + Sn_4P_3 + SnP_3$  (при  $820 \pm 4$  К и давление пара 2.8 атм) в бинарной системе Sn–P;

- доказано существование непрерывного ряда твердых растворов  $(Sn_4P_3)_x(Sn_4As_3)_{1-x}$  и широких областей твердофазной растворимости на основе моноарсенида олова SnAs и фосфида олова SnP<sub>3</sub> в тройной системе Sn–As–P. Установлено существование при температуре 818 К невариантного равновесия с участием твердых фаз ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -твердых растворов) и расплава;

- на основании изучения политермических сечений трехкомпонентной системы Sn–As–Ge:  $Sn_{0.39}As_{0.61}–Ge_{0.28}As_{0.72}$ , SnAs–Ge<sub>0.4</sub>As<sub>0.6</sub>, SnAs–GeAs, SnAs–GeAs<sub>2</sub>, SnAs–Ge, Sn<sub>4</sub>As<sub>3</sub>–GeAs, Sn–GeAs и установления координат четырех невариантных перитектических равновесий представлена T–x–y диаграмма тройной системы Sn–As–Ge.

Достоверность полученных результатов подтверждается тем, что автор использовал комплекс современных физико-химических методов исследования: дифференциальный термический и рентгенофазовый анализы, локальный рентгеноспектральный микроанализ и оптико-тензиметрический метод исследования. Особое внимание обращает на себя оригинальная методика спектрофотометрического *in situ* исследования паровой фазы, основанная на регистрации абсорбционных электронных спектров поглощения пара при различных температурах. Такой подход позволил автору оценить давление насыщенного пара в системе, что является важным при изучении диаграмм с участием летучих компонентов.

**Значимость полученных результатов.** Практическая ценность полученных результатов состоит в возможности их применения при выборе условий синтеза промежуточных фаз и твердых растворов, существующих в бинарной системе Sn–P и тройных системах Sn–As–P и Sn–As–Ge. Впервые построенные фазовые диаграммы систем Sn–As–P, Sn–As–Ge являются новыми справочными данными.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты работы представляют научный и практический интерес для научных и высших учебных заведений, занимающихся исследованием фазовых диаграмм многокомпонентных систем и разработкой условий синтеза неорганических материалов: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербургский государственный университет, Самарский государственный технический университет.

#### **Общие замечания и вопросы по диссертационной работе**

1. Чем обусловлен выбор политермических сечений ( $\text{Sn}_4\text{As}_3$  -  $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ ;  $\text{SnAs}$ -  $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ ;  $\text{SnAs}$ -  $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$  для проведения исследований? (с. 6 диссертации, п. 4 цели работы).

2. На с. 2, с. 43 (раздел 2.2) написано «дифференциально-термический анализ» вместо принятого в термическом анализе написания «дифференциальный термический анализ». Однако, в этом же разделе далее написано правильно.
3. На с. 7 и далее по тексту диссертации, а также на с. 2 и далее по тексту автореферата знак обратимости фазовых реакций указан как « $\leftrightarrow$ » в отличие от принятого обозначения знака обратимости « $\rightleftharpoons$ ».
4. Не приведена в экспериментальной части схема и конструкции измерительной ячейки установки ДТА.
5. Как можно объяснить наличие максимума на кривой 2 (рис. 3.10, с. 67 диссертации и рис. 5, с. 9 автореферата). Ее наличие подтверждается только одним экспериментальным измерением.
6. На термограммах сплавов желательно было бы указать температуры фазовых переходов (рис. 3.4, с. 56-57; рис. 3.6, с. 60; рис. 4.1., с. 83 диссертации и т.д.).
7. Не указаны фазы в полях Т-х диаграммы системы Sn-P (рис. 3.8, с. 63 диссертации; рис. 1, с. 6 автореферата), что несколько затрудняет чтение и анализ работы.
8. На рис. 3.10, с. 67 не обозначена точка d (линия Kd ?).

### Заключение

Оценивая работу в целом, можно отметить, что указанные недостатки вполне исправимы и не мешают сделать вывод о том, что данная диссертационная работа соответствует уровню требований, который предъявляется к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Результаты диссертационного исследования достаточно полно опубликованы, обсуждены на международных и всесоюзных конференциях. По теме диссертации опубликовано 24 печатные работы, из них 11 статей, входящих в Перечень ВАК.

Автореферат и публикации в полном объеме отражают содержание диссертационной работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия, химические науки в п.п. 1, 5. Диссертационная работа Прокуриной Елены Юрьевны «Фазовые равновесия в системах Sn–P, Sn–As–P, Sn–As–Ge» соответствует требованиям п.п. 9 - 11 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), в ней решена актуальная задача, имеющая существенное значение для неорганической химии соединений элементов в IVA-VA-групп периодической системы Д.И. Менделеева, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв составил доктор химических наук, профессор Кондратюк Игорь Мирославович.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» Самарского государственного технического университета 24 октября 2016 года, протокол № 3.

Заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия»  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»  
доктор химических наук, профессор

Иван Кириллович Гаркушин

Доктор химических наук, профессор  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Игорь Мирославович Кондратюк

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244  
Тел.: +7 (846) 278-44-77  
e-mail: baschem@samgtu.ru

Подписи д.х.н., проф. И.К. Гаркушина и д.х.н. И.М. Кондратюка заверяю: ученый секретарь ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», д.т.н.



Ю.А. Малиновская