

Протокол № 392

заседания диссертационного совета Д 212.038.08

от 25.04.2018

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 23 человек. Присутствовали на заседании 18 человек.

Председатель: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович

Присутствовали: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, к. хим. наук Сладкопепцев Борис Владимирович, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, д. хим. наук, доцент Зарцын Илья Давидович, д. хим. наук, профессор Калужина Светлана Анатольевна, д. хим. наук, профессор Котова Диана Липатьевна, д. хим. наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, д. хим. наук, профессор Пономарева Наталия Ивановна, д. хим. наук, профессор Миттова Ирина Яковлевна, д. хим. наук, профессор Селеменев Владимир Федорович, д. хим. наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич, д. хим. наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим. наук Завражнов Александр Юрьевич, д. хим. наук, доцент Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Хохлов Владимир Юрьевич.

Слушали: Председателя экспертной комиссии, созданной для предварительного ознакомления с диссертационной работой Березина Сергея Сергеевича «Фазовые равновесия в системах Fe – S, Ga – S и синтез сульфидов галлия и железа с использованием галогенидов FeX_2 ($X \neq F$) и GaI_3 » на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, д.х.н., профессора Семенову Г.В.

Работа выполнена в Воронежском государственном университете.

Диссертация представляется к защите впервые и удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ.

Диссертационная работа С.С. Березина посвящена решению актуальной научной задачи – анализу фазовых равновесий в системах Fe – S, Ga – S, построению соответствующих фазовых диаграмм и синтезу ряда фаз в системах Fe – S, Ga – Fe – S.

Наиболее существенными научными результатами, представленными в диссертационной работе, могут считаться следующие:

1. На основе метода кристаллизации из раствора-расплава разработан новый способ синтеза монокристаллических сульфидов железа с регулируемым составом. Способ основан на кристаллизации или перекристаллизации сульфидов железа из расплавов галогенидов железа при регулируемом давлении паров серы и позволяет получать монокристаллические промежуточные фазы системы Fe – S в условиях, близких к равновесным. Определены структуры сульфидов железа, образующихся из галогенидных расплавов при температурах 340 – 680 °С. Опровергнуто существование энантиотропного фазового перехода между марказитом α -FeS₂ и пиритом β -FeS₂ в интервале температур 400 – 450 °С и показана нестабильность марказита относительно пирита (доказано для температур свыше 340 °С). Установлено, что при низких давлениях паров серы ($\leq 2 \cdot 10^4$ Па) и температурах 650 – 680 °С из галогенидных расплавов вместо ожидаемого гексагонального γ -пирротина $Fe_{1-x}S$ кристаллизуется фаза тригонального 3T пирротина $Fe_{1-x}S$.

2. Формирование сульфидов железа из железо-галогенидных расплавов, находящихся в контакте с парами серы, связано с окислительно-восстановительным равновесием, в котором галоген X^{-1} окисляется серой, а получившаяся восстановленная форма серы (S^{2-} или S_2^{2-}) связывается железом (II) в фазу кристаллического сульфида железа. Смеще-

ние этого равновесия вправо при увеличении давления паров серы или при уменьшении температуры вызывает образование определенной фазы сульфида железа. Относительно низкие кинетические затруднения в этом взаимодействии дают возможность получения равновесных фаз.

3. Предложена методика, позволяющая проводить *термический анализ* в статическом режиме и максимально приближаться к равновесным состояниям. Методика основана на сравнении изображений поверхности вещества, температура которого меняется пошагово, с изотермическими выдержками. Для определения температур фазовых переходов разработаны алгоритмы обработки цифровых изображений.

4. С использованием ДТА, а также при помощи разработанной статической методики термического анализа – хроматотермографии – построена $T-x$ диаграмма системы Ga – S. Эта диаграмма в высокотемпературной области (870 – 1110°C) оказывается сложной и заметно отличающейся от большей части известных данных. В узкой области составов (59.0 – 60.7 мол.% S) существуют несколько отдельных фаз различной стехиометрии. Показано существование σ -фазы, которая заметно смещена от стехиометрии Ga_2S_3 в сторону галлия (до ~59 мол.% S) и термодинамически стабильна в узком интервале температур от ~877 до 922°C. Нижний температурный предел существования σ -фазы связан с эвтектичным равновесием $GaS + Ga_2S_3 \leftrightarrow \sigma$ а верхний – с перитектической реакцией образования фазы Ga_2S_3' : $\sigma \leftrightarrow L + Ga_2S_3'$. На основании исследования системы Fe – Ga – S аргументируется предположение о стабилизации σ -фазы примесью железа.

5. Разработан способ *тензиметрических исследований*, основанный на сочетании метода вспомогательного компонента и спектрофотометрии. Способ использован для *in situ* установления состава пара и определения величин парциального давления различных молекулярных форм пара при температурах до 825°C, при этом регистрируемые величины парциальных давлений имели порядок от 10^{-1} до 10^3 Па.

6. В ходе исследования равновесия между ненасыщенным паром триодида галлия (GaI_3 – вспомогательный компонент) и конденсированными фазами системы Ga – S с использованием разработанного оптико-тензиметрического способа получена $K_p^\# - T$ - диаграмма, которая позволяет прогнозировать условия проведения тонкого неразрушающего регулирования состава моносульфида галлия по методу селективных химических транспортных реакций (СХТР).

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне с использованием комплекса независимых методов исследования, проведен глубокий анализ экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов подтверждается взаимной корреляцией данных, их согласованием с результатами известными из литературы, а также математической обработкой.

Тема и содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в соответствии с паспортом специальностей научных работников.

Полнота представления материалов диссертации в печати составляет 95%. Список работ, опубликованных по теме диссертации, включает 28 наименований, из них 6 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК, и 22 материалов и тезисов докладов на научных конференциях. Таким образом, выполнены предусмотренные пунктами 11 и 13 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» требования.

По результатам прохождения диссертацией программы «Антиплагиат» экспертная комиссия установила уровень оригинальности 86 %. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации; соблюдены требования, установленные пунктом 14 Положения о присуждении учёных степеней.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в Воронежском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институте не-

органической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Воронежском государственном аграрном университете им. Императора Петра Великого, Воронежском государственном университете инженерных технологий, в организациях и предприятиях, работы которых связаны с исследованиями фазовых равновесий, фазовых диаграмм и работами по синтезу монокристаллов с заданной нестехиометрией.

Рассмотрение диссертации С.С. Березина входит в компетенцию диссертационного совета Д 212.038.08 при Воронежском государственном университете. Комиссия рекомендует представить ее к защите по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

В качестве официальных оппонентов предлагаются:

– **Маренкин Сергей Федорович**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов, главный научный сотрудник.

– **Васильева Инга Григорьевна**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), лаборатория синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, ведущий научный сотрудник.

В качестве ведущей организации рекомендуется **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»**

Постановили:

Принять к защите диссертацию Березина Сергея Сергеевича «Фазовые равновесия в системах Fe – S, Ga – S и синтез сульфидов галлия и железа с использованием галогенидов FeX_2 ($X \neq F$) и GaI_3 » на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Утвердить официальными оппонентами

– **Маренкина Сергея Федоровича**, доктора химических наук, профессора, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), главного научного сотрудника лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов.

– **Васильеву Ингу Григорьевну**, доктора химических наук, старшего научного сотрудника, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), ведущего научного сотрудника лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ.

Утвердить ведущую организацию по диссертации Березина С.С. – **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»**.

Назначить дату защиты на 28 июня 2018 г.

Разрешить опубликование автореферата диссертации на правах рукописи и утвердить список его рассылки.

Результаты голосования:

«за» – 18, «против» – нет, «воздержался» – нет

Председатель совета



(Handwritten signature)

Введенский Александр Викторович

Ученый секретарь совета

(Handwritten signature)

Сладкопевцев Борис Владимирович