

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Березина Сергей Сергеевича на тему « Фазовые равновесия в системах Fe-S, Ga-S и синтез сульфидов галлия и железа с использованием галогенидов FeX_2 и GaI », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия». От 07.06.2018

Актуальность работы.

Рассматриваемые в работе соединения: FeS_2 , Ga_2S_3 и $FeGa_2S_4$ являются перспективными материалами для солнечной энергетики, обладают интересными люминесцентными свойствами. Материаловедение этих соединений затруднено, т.к. в их состав входит легколетучий компонент-сера. Основной трудностью синтеза FeS_2 , Ga_2S_3 и $FeGa_2S_4$ является сложность достижения равновесных состояний и образование метастабильных фаз. Изучение фазовых равновесий и построение диаграмм состояния систем Fe-S. и Ga-S представляется актуальным, т.к. результаты этих исследований позволят выбрать оптимальные методы и технологические условия синтеза FeS_2 , Ga_2S_3 и $FeGa_2S_4$.

В ходе исследований автором получены новые научные результаты, основными из которых являются:

Разработана оригинальная методика синтеза монокристаллов сульфидов железа с заданной структурой и составом, из растворов галогенидов железа, варьируя давлением паров серы. Показано, как изменять направленность окислительно-восстановительной реакции образования сульфида железа с помощью управления величинами давления паров серы и температуры процесса. Комплексом методов физико-химического анализа изучена T-x диаграмма системы Ga-S в высокотемпературной области (870-1110°C), что позволила в значительной

мере обновить известные результаты как по границам областей отдельных фаз в сравнительно узкой области составов 59-60.7 мол% S: σ , Ga_2S^1 и Ga_2S_3 . Наиболее интересным оказалось наличие фазы σ , которая оказалось стабильна в узком интервале температур 877-922°C. Нижний предел этой фазы связан с эвтектоидным превращением между фазами GaS и Ga_2S_3 . Верхний температурный предел связан с перитектической реакцией распада фазы σ . Представляли важный интерес результаты тензометрических исследований, выполненных на основе анализа абсорбционных электронных спектров и это позволяло контролировать состав паровой среды и получать равновесные концентрации и величины парциальных давлений.

Практическая значимость результатов исследования

Физико-химический анализ синтеза сульфидов железа из галогенидных расплавов представляется перспективным при получении материалов с заданными структурой и свойствами. Разработанный способ исследования фазовых равновесий, основанный на спектрофотометрическом исследовании состава равновесного, с твердыми фазами, пара является инструментом для изучения двух- и много компонентных систем с легколетучими элементами. Полученные, новые данные по фазовым диаграммам Ga-S, Fe-S, Fe-Ga-S будут служить справочным материалом.

Результаты являются достоверными и обоснованными. Это обусловлено использованием современного оборудования и методик, многократным обсуждением результатов работы на многочисленных Российских и Международных конференциях и семинарах, публикацией результатов в рецензируемых научных журналах.

Оценка основных положений диссертации.

Задача исследования решена автором в полном объеме. Научное обоснование новых технических решений сформулировано в

рассматриваемой предметной области. Проведенные автором исследования отвечают содержанию работы. Анализ диссертации показывает, что она характеризуется внутренним единством и представляет собой законченный труд, содержащий новые научные результаты, положения и выводы. Основные результаты работы опубликованы в 6 научных статьях, в журналах, рекомендованные ВАК и были представлены в 22 научных докладах на Российских и Международных конференциях. Диссертация написана логически последовательно, оформление диссертации и автореферата соответствует требованиям ВАК. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Диссертация, соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия». Работа выполнена на высоком научном уровне, полученные научные и практические результаты, а так же опубликованные научные работы свидетельствуют о большом личном вкладе автора в науку и практику.

Замечания по работе.

При анализе содержания диссертации и автореферата отмечены следующие недостатки: Почему автор работы не привел структурных доказательств существования обнаруженных им новых твердых фаз в системе Ga - S, - т. е, таких, которые были бы выполнены при помощи дифракционных методов? Помимо доказательного значения, такие данные привнесли бы чрезвычайно полезную информацию об этих соединениях. Автор исследовал фазовые отношения в системе Fe - S. Однако осталось не ясным, получены ли какие-либо данные, которые можно отразить на фазовой диаграмме системы Fe - S (без учета метастабильных состояний). Для исследования системы Ga - S применена оптико-тензиметрическая (спектрофотометрическая) методика с использованием метода вспомогательного компонента (ВК) - иода. Однако растворение примеси ВК в конденсированных фазах может исказить информацию об исследуемой бинарной системе. При помощи какого метода оценивалась растворимость иода в сульфидах галлия? В продолжение

предыдущего вопроса. Почему для построения р-Т диаграммы автор не использовал прямой и надежный масс-спектрометрический способ? Ведь равновесные давления паров над сульфидами галлия вполне позволяют применить масс-спектрометрию. В этом случае не возникала бы проблема возможного искажения информации растворяющейся примесью вспомогательного компонента.

Выводы

Диссертация охватывает основные вопросы сформулированной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием непротиворечивой методической платформы. Диссертация Березина Сергей Сергеевича на тему «Фазовые равновесия в системах Fe-S, Ga-S и синтез сульфидов галлия и железа с использованием галогенидов FeX_2 и GaI» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложена совокупность новых научно обоснованных технических решений, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие соответствующей отрасли науки. Уровень изложенных в работе результатов и их значимость соответствуют требованиям п.п. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Главный научный сотрудник ИОНХ РАН

д.х.н., профессор  Маренкин Сергей Федорович

7.06.2018.

тел +7-916-605-75-63

e-mail marenkin@rambler.ru

Подпись руки тов. 
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

