

УТВЕРЖДАЮ



Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»
199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., дом 7/9
Аплонov Сергей Витальевич

06 июня 2018

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертационную работу Березина Сергея Сергеевича «Фазовые равновесия в системах Fe – S, Ga – S и синтез сульфидов галлия и железа с использованием галогенидов FeX₂ (X ≠ F) и GaI₃», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Березина Сергея Сергеевича представляет собой комплексное научное исследование в области неорганической химии, направленное на получение новых знаний по фазовым диаграммам систем Fe-S и Ga-S и разработку способов синтеза сульфидов железа и галлия. Построение фазовых диаграмм является фундаментальной научной проблемой, решение которой позволяет получать ценную информацию о физико-химических свойствах и превращениях соответствующих систем. Если полученные результаты адекватны, то они позволяют решать другую фундаментальную научно-техническую проблему – синтез материалов с заданными свойствами.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что соединения в системе Fe-S являются перспективными для применения в разных областях наукоемких сфер. Так дисульфид железа FeS₂ в форме пирита, рассматривается как возможный материал для солнечной энергетики. Соединения в системах Ga-S и Fe – Ga – S привлекательны люминесцентными свойствами фазы Ga₂S₃, легированной d-элементами, и гигантским магнетосопротивлением тиогаллата железа FeGa₂S₄. В связи с этим исследование рассматриваемых в диссертационной работе фазовых диаграмм и способов синтеза соединений в них является актуальной задачей неорганической химии. Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой грантами РФФИ №№ 13-03-01013 и 15-52-61017.

В диссертационной работе С.С.Березина решены следующие конкретные задачи: модернизация метода кристаллизации из растворов-расплавов для получения монофазных монокристаллических сульфидов железа заданного состава и анализ возможности практической реализации предложенного способа синтеза,

разработка подходов к синтезу фаз на основе сульфидов галлия с регулируемой структурой и составом, выявление фазовых отношений в системе Fe-S при температурах синтеза, разработка статического способа термического анализа для определения фазовых диаграмм, исследование которых ограничено кинетическими затруднениями, разработка оптико-тензиметрического способа исследования равновесий по методу вспомогательного компонента, позволяющего при высоких температурах *in-situ* определять состав и давление пара, равновесного с конденсированной фазой, определение фазовой диаграммы системы Ga-S с использованием классических (ДТА, ИТ-ХРД) и впервые использованных автором хроматотермографическим и спектрофотометрическим методами исследования паровой фазы.

Диссертационная работа по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата наук. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, изложена на 239 страницах машинописного текста, включая 23 таблицы, 103 рисунка и библиографический список, содержащий 213 литературных источников.

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся:

1. Получение монокристаллов сульфидов железа с заданными структурами и составами путем кристаллизации или перекристаллизации сульфидов железа из расплавов FeCl₂, FeBr₂ и FeI₂ в условиях варьируемого давления паров серы.
2. Выявление роли окислительно-восстановительного равновесия и его смещения для формирования определенных форм сульфидов железа из железо-галогенидных расплавов, находящихся в контакте с парами серы.
3. Выявление неустойчивости фазы марказита α -FeS₂ относительно пирита β -FeS₂ при давлении, близком к атмосферному, и температурах превышающих 340°C.
4. Факт того, что при относительно низком давлении паров серы ($\leq 2 \cdot 10^4$ Па) и умеренных температурах ($T \leq 680$ °C) перекристаллизация из галогенидных расплавов сульфидов железа приводит к образованию фазы тригонального 3T - пирротина, а не гексагонального пирротина (γ -Fe_{1-x}S).
5. Построение $T-x$ диаграммы системы Ga-S, которая в высокотемпературной части (870 – 1110 °C) заметно отличается от большинства известных данных, и обнаружение в узкой области составов (59.0 - 60.7 мол.% S) нескольких фаз различной стехиометрии.
6. Обнаружение σ -фазы, заметно отклоняющейся от стехиометрии Ga₂S₃ (до ~59 мол.% S) и термодинамически стабильную в узком интервале температур от 877 до 922 °C. При этом нижний температурный предел связан с эвтектоидным равновесием, а верхний – с перитектической реакцией. Стабилизация σ -фазы примесью железа аргументируется исследованием системы Fe-Ga-S.
7. Факт отсутствия промежуточных фаз, кроме GaS и Ga₂S₃, на диаграмме Ga-S в области составов между 50 и 60 мол.% S при температурах ниже 825°C.
8. Разработка статического способа термического анализа, основанного на анализе изображений поверхности вещества по мере увеличения температуры и позволяющего исследовать фазовые превращения в условиях, максимально близких равновесным. Данный подход имеет преимущество в

случаях длительного установления равновесия, когда использование классических вариантов термического анализа, например ДТА, практически исключено.

9. Разработка нового способа тензиметрических исследований, основанного на сочетании метода вспомогательного компонента и спектрофотометрического метода и позволяющего *in situ* определять состав и парциальное давление различных молекулярных форм пара.

Степень достоверности результатов, изложенных в диссертации, определяется тем, что работа выполнена на современном научном и методическом уровне. Достоверность результатов подтверждается использованием комплекса независимых методов, а также статистической обработкой полученных результатов и их сравнением с литературными данными.

Практическая значимость результатов диссертационной работы обусловлена тем, что предлагаемый подход к синтезу сульфидов железа из галогенидных расплавов представляется перспективным при получении материалов с заданными структурой и свойствами. Разработанный способ исследования фазовых равновесий, основанный на спектрофотометрическом *in situ* исследовании состава равновесного с твердыми фазами пара, является инструментом для изучения широкого круга двух- и многокомпонентных систем. Полученные новые данные о фазовых диаграммах систем Ga – S, Fe – S и Fe – Ga – S могут служить справочным материалом в работах по химической термодинамике и материаловедению.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в Воронежском государственном университете, Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург), Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва), Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого, Воронежском государственном университете инженерных технологий, а также в других организациях и предприятиях, работы которых связаны с исследованиями фазовых равновесий, фазовых диаграмм и задачами по синтезу монокристаллов с заданной стехиометрией.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Обзор литературы (глава 1) перегружен информацией (особенно в отношении системы Fe – S). Заметная часть этой информации никак не используется при обсуждении полученных результатов и приводит к неоправданному увеличению объема работы (239 страниц).

2. Описание и обсуждение новых методов, способов и методик не ограничивается соответствующей главой (глава 2) и продолжается в главах 3 и 4, где обсуждаются уже полученные автором результаты. Все это затрудняет изучение рукописи диссертации.

3. В главе 3 диссертации делается вывод о том, что в ходе кристаллизации/перекристаллизации моносulfида железа из галогенидных расплавов образуется тригональный 3T пирротин $Fe_{1-x}S$ вместо считающегося

устойчивым для данной температурной области гексагонального γ -пирротина $Fe_{1-x}S$. Однако остается открытым вопрос о стабильности этих фаз друг относительно друга. Настаивает ли автор на существовании энантиотропного полиморфного превращения пирротина в области температур 340–680°C? Правомерно ли появление этой фазы 3T пирротина на диаграмме состояний системы Fe–S? Составители отзыва никогда не встречали информацию о полиморфизме с участием этой фазы, несмотря на то, что система Fe–S постоянно упоминается в литературе по причине ее исключительной практической важности, прежде всего для задач металлургии.

4. В главе 4 автором получено много аргументов в пользу сложности фазовой диаграммы системы Ga–S (существование т.н. σ -фазы, полиморфизм Ga_2S_3). Получены хорошо согласующиеся друг с другом данные экспериментов, выполненных с привлечением различных методов. Однако не приводится такая важная характеристика новой обнаруженной твердой фазы как ее структура. Почему не была проведена закалка? Почему новая σ -фаза не была исследована с использованием дифракционных методов?

5. При разработке оптико-тензиметрического исследования по методу вспомогательного компонента с использованием спектрофотометрии пара остались недостаточно проработанными следующие моменты:

- роль не учитываемых автором, но реально существующих, молекулярных форм иодидов галлия (Ga_2I_4 , Ga_2I_6 и т.д.) при исследовании равновесий конденсированных сульфидов галлия с парами иодидов галлия;
- источники ошибок и пределы погрешностей при определении искомых величин с помощью разработанного автором способа.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, являющейся фундаментальным исследованием решающим важные практические задачи.

Диссертационное исследование Березина Сергея Сергеевича выполнено на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне. В работе содержится решение задач, имеющих существенное теоретическое и практическое значение для развития неорганической химии.

Полученные результаты обладают несомненной новизной и стимулируют дальнейшее развитие исследований в области исследования фазовых диаграмм и фазовых отношений в неорганических системах при использовании методов тензиметрии, термического анализа и других современных методов. Представленные в работе результаты исследования достоверны, интерпретация результатов, основные выводы и заключения обоснованы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1,2,5.


Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации. По материалам диссертации опубликовано 28 работ, из них 6 – в журналах перечня ВАК.

Таким образом, диссертация С.С. Березина представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, решающую задачи получения новых знаний о фазовых диаграммах систем Fe–S и Ga–S, имеющую важное значение для развития неорганической химии сульфидов железа и галлия. Работа по своей актуальности, научному уровню, объёму выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики отвечает требованиям пп. 9,10


«Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Сергей Сергеевич Березин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 — неорганическая химия.

Отзыв подготовлен д.х.н., профессором И.А. Зверевой.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» 5 июня 2018 года, протокол № 91.08/13-04-4.

Тойка Александр Матвеевич, 
 доктор химических наук (специальность – 02.00.04 – физическая химия),
 профессор по кафедре химической термодинамики и кинетики,
 профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики
 Санкт-Петербургского государственного университета.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9
 Тел. (812)-4284052. e-mail: a.toikka@spbu.ru

Зверева Ирина Алексеевна, 
 доктор химических наук (специальность – 02.00.01 – неорганическая химия),
 профессор по кафедре неорганической химии,
 директор Ресурсного Центра СПбГУ «Термогравиметрические и
 калориметрические методы исследования Научного парка Санкт-Петербургского
 государственного университета.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9
 Тел. (812)-4284993. e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

Личную подпись заверяю

начальник

Н. И.



06.06.2018