

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.045.01 НА БАЗЕ
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 27 декабря 2023 г., № 12

о присуждении **Жуку Сергею Ивановичу**, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кинетика электровосстановления кремния в галогенидных расплавах» по специальности 1.4.6. «Электрохимия» принята к защите 27 октября 2023 г., протокол № 8, диссертационным советом Д 24.1.045.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Жук Сергей Иванович, 17 июля 1983 года рождения, в 2007 году окончил химико-технологический факультет Уральского государственного технического университета-УПИ, с 2009 по 2011 год обучался в очной аспирантуре ИВТЭ УрО РАН; работает младшим научным сотрудником лаборатории электродных процессов и гальванотехники ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электродных процессов и гальванотехники ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Зайков Юрий Павлович**, научный руководитель ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

Кушхов Хасби Билялович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»;

Пайвин Алексей Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлургических расплавов ФГБУН Института металлургии Уральского отделения РАН;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (г. Апатиты), в своём положительном отзыве, утвержденном директором Тананаевым Иваном Гундаровичем, членом-корреспондентом РАН, доктором химических наук, профессором, подписанном Кузнецовым Сергеем Александровичем, доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии и Стуловым Юрием Вячеславовичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником той же лаборатории, указала, что полученные в диссертации данные о механизме и кинетике электродных процессов, аспектах электрокристаллизации, влиянии параметров электролиза на структуру и морфологию кремниевых осадков необходимы для решения актуальной проблемы контролируемого синтеза материалов на основе кремния с заданными свойствами.

Соискатель имеет 44 опубликованные работы, в том числе 12 по теме диссертации. Среди них **6 статей** в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК (доля авторского права в каждой не менее 40 %) и 6 публикаций в материалах конференций.

Наиболее значимые научные работы:

1) Zaykov, Yu.P. Electrochemical nucleation and growth of silicon in the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt / Yu.P. Zaykov, **S.I. Zhuk**, A.V. Isakov, O.V. Grishenkova, V.A. Isaev // Journal Solid State Electrochemistry. – 2015. – V. 5 – № 19. – P. 1341–1345.

2) **Zhuk, S.I.** Electrodeposition of continuous silicon coatings from the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts / **S.I. Zhuk**, A.V. Isakov, A.P. Apisarov, O.V. Grishenkova, V.A. Isaev, E.G. Vovkotrub // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 8 – № 164. – P. H5135–H5138.

3) **Жук, С.И.** Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ / **С.И. Жук**, Т.А. Гевел, Ю.П. Зайков // Расплавы – 2021. № 4. С. 354–364.

4) **Жук, С.И.** Электроосаждение кремния из расплавов $KF-KCl-K_2SiF_6$ и $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ / **С.И. Жук**, Л.М. Минченко, А.В.Суздальцев, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2023. – № 3. – С. 17-26.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор технических наук **Сабирзянов Н.А.** заведующий лабораторией химии соединений рассеянных редких элементов Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург. Заданы вопросы:

- Какова причина изучения влияния иодида калия на электроосаждение кремния?
- Почему на инертных подложках осадок имеет разную ориентацию кристаллов?

2. Доктор химических наук **Дресвянников А.Ф.**, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств Казанского национального исследовательского технологического университета:

- Какой электрод применяли в качестве электрода сравнения?
- Чем обусловлен выбор таких разнородных материалов для подложек?
- Почему в качестве подложки не использован кремний?

3. Кандидат химических наук **Першин П.С.**, директор Научно-исследовательского института водородной энергетики Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург:

- Как оценивали влияние трехфазной границы на измерения?
- Добавка KI влияет на структуру осадков, но не на кинетику процесса - это так?

4. Доктор химических наук **Шубин А.Б.**, заведующий лабораторией металлургических расплавов Института металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург:

- Как глубина погружения рабочего электрода влияет на точность измерений?
- Изучена ли граница W/Si методом комбинационного рассеяния света?

5. Доктор технических наук **Левашов Е. А.**, заведующий кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий Национального исследовательского университета "МИСиС", г. Москва:

- Почему в качестве электрода сравнения выбран кремний, а не платина?
- В тексте встречаются стилистические и орфографические ошибки.

6. Доктор технических наук **Шешуков Олег Юрьевич**, директор Института новых материалов и технологий УрФУ, г. Екатеринбург:

- Какую ошибку вносит использование полупогруженных электродов?
- В тексте присутствуют стилистические и орфографические ошибки.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Оппоненты являются признанными специалистами в области высокотемпературной электрохимии, синтеза функциональных и конструкционных материалов в расплавленных средах (Х.Б. Кушхов), физической химии и методов исследования расплавленных систем (А.С. Пайвин). В ведущей организации, Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, под руководством С.А. Кузнецова успешно развивается научная школа, занимающаяся исследованиями в области высокотемпературной электрохимии: электроосаждением редких и тугоплавких металлов в солевых расплавах, изучением кинетики и термодинамики расплавленных галогенидных электролитов и окислительно-восстановительных процессов в их среде.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработан и реализован комплексный подход к исследованию кинетики и механизма катодного восстановления кремния из солевых расплавов на основе KF-KCl-K₂SiF₆, включающий изучение начальной стадии нуклеации и выявление закономерностей последующего роста поликристаллических осадков кремния на поверхности металлических и углеродных материалов;

предложен оригинальный способ определения реальной плотности тока на полупогруженном электроде, позволяющий учесть площадь контакта с образовавшимся мениском электролита посредством математической обработки зависимости величины тока в катодном (или анодном) максимуме от глубины погружения;

доказан одностадийный механизм катодного восстановления кремния на стеклоуглероде в атмосфере аргона в расплавах KF-KCl-K₂SiF₆, для которого на зависимости $I_p (v^{1/2})$ выявлен участок, соответствующий квазиобратимой электрохимической реакции.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

доказано, что начальные стадии электрокристаллизации кремния из расплавов KF-KCl (2:1), содержащих 0.23 мол.% K_2SiF_6 и до 4 мол.% KI, в потенциостатических условиях протекают по механизму мгновенного зарождения с последующим диффузионно-контролируемым ростом;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: циклическая вольтамперометрия, гальваностатический электролиз, спектроскопия комбинационного рассеяния света, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ;

изложены особенности электроосаждения кремния на стеклоуглеродном электроде в расплаве KF-KCl (2:1) - 0.23 мол. % K_2SiF_6 с добавлением иодида калия, проявляющиеся в изменении структуры осадка от волокнистой при 0 моль. % KI к агломерированным волокнам при 2 мол.% KI и сплошному осадку при 4 мол.% KI;

изучено влияние материала электрода на структуру и состав получаемого в расплаве KF-KCl- K_2SiF_6 осадка: на графите, стеклоуглероде, серебре и вольфраме формируются сплошные поликристаллические однофазные кремниевые покрытия, имеющие на графитовых и серебряных подложках столбчатую структуру (с кристаллографической ориентацией (111) и (110) соответственно) и слоистую структуру на вольфраме; на никелевом электроде кроме фазы кремния образуется силицид никеля.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

определены условия получения сплошных осадков кремния в атмосфере воздуха из расплава KF-KCl- K_2SiF_6 на металлических (серебро, вольфрам) и углеродных (стеклоуглерод, графит) электродах: состав электролита KF(40.5 мол.%)-KCl (49.5 мол.%)- K_2SiF_6 (10 мол.%), рабочая температура 973 К, катодная плотность тока 0.02 А/см², время осаждения 4 часа.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании (AutoLab 302N с программным обеспечением Nova 1.11 (Metrohm, Нидерланды), сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV (Jeol, Япония), автоматическом

рентгенофазовом дифрактометре RigakuD/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония), оптическом электронном спектрометре OPTIMA 4300DV (Perkin Elmer, США), спектрометре RENISHAW-1000 (Renishaw, Великобритания);

установлено количественное соответствие результатов модельного расчета плотности центров роста фазы кремния на стеклоуглероде с данными сканирующей электронной микроскопии.

Личный вклад соискателя состоит в участии в постановке задач, создании установки для изучения электрохимического восстановления кремния в галогенидных расплавах, непосредственном проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов, подготовке научных публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности «1.4.6. Электрохимия»** работа направлена на изучение «процессов электроосаждения» кремния в среде солевых расплавов, «электрохимического формообразования» на подложках из разных материалов, «фундаментальных и прикладных аспектов процессов, составляющих основу электрохимического производства» кремния.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования специалистам, работающим в области электрохимического получения сплошных кремниевых осадков, в частности, в электронной промышленности, секторе солнечной энергетики (солнечные панели, кремниевые чипы, полупроводники), в фотовольтаике, на предприятиях радиотехнической отрасли (например, группой компаний «Хевел», РУСАЛ – «Кремний», ПАО «Химпром»), ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания о необходимости в дальнейшем раскрыть связь перенапряжения выделения кремния на электродах из разных материалов со структурой получаемых осадков; более подробно исследовать состояние поверхности электродов при проведении экспериментов в атмосфере воздуха.

Соискатель Жук С.И. ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы и согласился с критическими замечаниями.

Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача установления кинетических параметров электроосаждения кремния на металлических и углеродных электродах из расплавов на основе $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, важная для развития электрохимии полупроводниковых материалов в расплавленных солях.

На заседании 27 декабря 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Жуку С.И. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 14, «против» - 5, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя совета
доктор химических наук

Степанов Виктор Петрович

Ученый секретарь совета
кандидат химических наук
28.12.2023

Кулик Нина Павловна

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН, к.х.н.



 А.О.Кодинцева