

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.002.01 на базе
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 15 июня 2016 г., № 7
о присуждении Долматову Владимиру Сергеевичу, гражданину
Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук

Диссертация «Электрохимические процессы при синтезе карбида тантала, двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом и карбида кремния» в виде рукописи по специальности 02.00.05 - «Электрохимия» принята к защите 13 апреля 2016г. протокол № 3, диссертационным советом Д 004.002.01 на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Долматов Владимир Сергеевич, 1983 года рождения в 2006 г. окончил ФГОУ ВПО «Мурманский государственный технический университет». В 2009 окончил очную аспирантуру в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Работает там же младшим научным сотрудником лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии.

Диссертация выполнена в лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Кузнецов Сергей Александрович, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Официальные оппоненты:

1. Ямщиков Леонид Фёдорович доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры редких металлов и наноматериалов.

2. Исаков Андрей Владимирович кандидат химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, старший научный сотрудник лаборатории электродных процессов.

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет», г. Киров, в своем положительном заключении, составленном Шишкиной Светланой Васильевной, кандидатом технических наук, профессором, заведующей кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, указала, что диссертантом получены новые данные об электрохимических процессах при синтезе карбидов тантала и кремния, а также двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом в расплавленных солевых средах, что вносит существенный вклад в развитие научных основ электрохимического синтеза в солевых расплавах.

Соискатель имеет 42 опубликованные научные работы, все по теме диссертации, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 3 статьи в других изданиях, 1 глава в книге, Доля авторского вклада в опубликованные работы общим объемом 6,7 печатных листа составляет 74%.

Наиболее значимые научные работы:

1. Кузнецова, С.В. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве / С.В. Кузнецова, В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // Электрохимия. – 2009. – Т.45. – №7. – С.797-803.

2. Долматов, В.С. Двухстадийный электрохимический синтез двойных карбидов молибдена / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов, Е.В. Ребров, Я.С. Схоутен // Расплавы. – 2011. – № 2. – С.30-39.

3. Долматов, В.С. Синтез покрытий карбида тантала на сталях и углеродных волокнах / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // Перспективные материалы. – 2011. – Вып.13. – Т.1. – С.486-490.

4. Dolmatov, V.S. Synthesis of Carbides Refractory Metal Nanocoatings on Carbon Fibers and Nanoneedles of Silicon in Molten Salts / V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov // ECS Transactions. – 2012. – V. 50. – Is. 11. – P.711-719.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор химических наук **Яценко Сергей Павлович**, главный научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург. Высказано пожелание: приводить ориентировочные технико-экономические показатели выполненных разработок.

2. Кандидат технических наук **Ворошилов Федор Анатольевич**, доцент кафедры химической технологии редких и рассеянных элементов Национального исследовательского Томского политехнического университета. Заданы вопросы:

- Как изменяли содержание O^{2-} при изучении электровосстановления тантала?
- В чем преимущество применения Li_2CO_3 при синтезе карбида кремния?

3. Доктор химических наук **Куишов Хасби Билялович**, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета, г. Нальчик:

- Каков размер частиц полученных порошков? Пытались ли их уменьшить?

4. Доктор химических наук **Трифонов Константин Иванович**, профессор кафедры «Безопасность жизнедеятельности, экологии и химии» Ковровской государственной технологической академии:

- Как термическое разложение Li_2CO_3 и появление в расплаве «свободных» атомов кислорода сказывается на процессе карбидизирования сплавов Mo с Ni или Co?
- Как контролировали состав расплава при синтезе карбида кремния?

5. Доктор химических наук **Хохряков Александр Александрович**, ведущий научный сотрудник лаборатории электротермии восстановительных процессов Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Образуются ли карбонатно-фторидные комплексы тантала при $K_2CO_3/K_2TaF_7 < 1$?
- Почему используются разные карбонаты для получения карбидов Ta и Mo-Co(Ni)?

6. Кандидат технических наук **Агафонов Дмитрий Валентинович**, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств СПбГТИ(ТУ):

- Перспективы применения полученных покрытий отражены недостаточно.

7. Доктор химических наук **Васин Борис Дмитриевич**, профессор кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского федерального университета:

- Каким образом в расплав $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ вводили ионы кислорода (рис. 1)?
- Как каталитическая активность карбида влияет на состав продуктов (с. 13)?
- Чем обусловлен выбор карбонатов различных щелочных металлов?
- Упоминается про использование Na_2CO_3 , но в работе об этом нет ни слова.
- Почему тантал более электроотрицателен, чем углеродистые стали (с. 18)?
- Неудачное выражение «движущей силой реакций... является энергия Гиббса».

8. Кандидат химических наук **Долматов Алексей Владимирович**, старший научный сотрудник лаборатории физической химии и металлургических расплавов ФГБУН Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург:

– Свойства покрытий определены не для всех составов.

9. Доктор технических наук *Михайлов Геннадий Георгиевич*, профессор, заведующий кафедрой «Материаловедение и физико-химия материалов» Южно-Уральского государственного университета, г. Челябинск:

– Хотелось бы увидеть анализ строения переходного слоя между карбидом и металлом и его поведения при циклических и высокочастотных нагрузках.

10. Доктор технических наук *Красиков Сергей Анатольевич*, заведующий лабораторией электротермии восстановительных процессов Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург:

– Как достигалось избирательное образование Mo_2C и двойных карбидов Mo?

11. Доктор химических наук *Горюшкин Владимир Федорович*, профессор, заведующий кафедрой общей и аналитической химии СибГИУ, г. Новокузнецк:

– Следовало бы запатентовать способы синтеза карбидов тугоплавких металлов и Si.

- В автореферате не отражено, имеются ли акты об использовании?

12. Кандидат химический наук *Чемезов Олег Владимирович*, старший научный сотрудник лаборатории электродных процессов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург:

– Как ионы тантала диффундируют через покрытие TaC к подложке (ур. 3.21)?

– Что подтверждает смещение равновесия в системе $\text{Si}^{+4} + \text{Si} \rightarrow 2\text{Si}^{+2}$ вправо?

Приемлемо ли использовать данные по ур. 5.14 (α_n , стр.90) для расчета $D_{\text{Si(II)}}$?

13. Кандидат химический наук *Храмов Андрей Петрович*, старший научный сотрудник лаборатории электродных процессов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург:

– В тексте не приводятся электрохимические реакции образования карбидов.

14. Доктор технических наук *Шардаков Николай Тимофеевич*, профессор кафедры технологии стекла Института материаловедения и металлургии УрФУ, г. Екатеринбург:

– Почему в качестве чехла для электрода сравнения не использовали алунд?

15. Кандидат технических наук *Чинейкин Сергей Владимирович*, технический директор АО «Чепецкий механический завод», г. Глазов:

– Активны ли каталитически двойные карбиды молибдена с кобальтом?

– Бестоковым переносом получают SiC кристаллической структуры или аморфной?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что официальные оппоненты являются признанными специалистами в области

физической химии солевых и металлических расплавов (Ямщиков Л.Ф.), электродных процессов в расплавах солей, морфологии и структуры электрохимических осадков (Исаков А.В.). Ведущая организация – Вятский государственный университет – располагает созданной под руководством А.В. Ковалевского научной школой по изучению электрохимических свойств тугоплавких и редкоземельных элементов в солевых расплавах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны научные основы электрохимического синтеза в солевых расплавах карбидов тантала и кремния, двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом;

предложены механизмы совместного электровосстановления карбонат-ионов с фторидными комплексами тантала или кремния, приводящие к получению соответствующих карбидов;

доказана перспективность получения в солевых расплавах методами бестокового переноса покрытий, обладающих высокими триботехническими характеристиками, коррозионной и износостойкостью, каталитической активностью.

Теоретическая значимость исследования:

доказано, что получение карбидов тантала и кремния в галогенидно-карбонатных расплавах возможно благодаря наличию деполяризации, но при этом плотность тока должна быть выше предельной диффузионной плотности тока выделения Ta или Si;

применительно к проблематике диссертации эффективно использован комплекс базовых методов исследования – линейная и циклическая вольтамперометрия в стационарных и нестационарных условиях поляризации, потенциостатический электролиз, рентгенофазовый анализ, цифровая сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией, гравиметрия, импеданс-спектроскопия, газовая хроматография;

изложены доказательства двухстадийного механизма электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве, при этом первая стадия перезаряда Si(IV) до Si(II) является обратимой и при малой скорости поляризации ($\nu < 0.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) осложнена последующей реакцией диспропорционирования; вторая стадия разряда комплексов Si(II) до Si квазиобратима до $\nu < 2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, после чего становится необратимой;

раскрыты причины трансформации циклических вольтамперограмм во времени после введения карбоната в хлоридно-фторидные расплавы, заключающиеся во взаимодействии фторидных комплексов тантала и кремния с карбонат-ионами, что приводит к удалению из расплава углерода в виде углекислого газа и формированию монооксофторида тантала или нерастворимого силиката лития;

изучены особенности электровосстановления оксофторидных комплексов тантала, лишь один из которых, TaOF_6^{3-} , может участвовать в электрохимическом акте образования карбида, тогда как ди- и триоксофторид-ионы выводятся из зоны реакции в составе малорастворимых соединений.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики:

установлены условия сосуществования в расплаве карбонат-ионов и фторидных комплексов тантала или кремния, при которых возможен электрохимический синтез соответствующих карбидов ($\text{CO}_3^{2-}/\text{TaF}_7^{2-} \leq 1.0$ и время синтеза 40-50 минут после введения карбоната, $\text{CO}_3^{2-}/\text{SiF}_6^{2-} \leq 3.0$ и время синтеза 20-25 минут);

определены параметры потенциостатического электролиза, приводящие к получению наноигол кремния в хлоридно-фторидном солевом расплаве, которые могут быть использованы для армирования композиционных материалов, и условия синтеза покрытий карбида тантала на сталях различных марок и углеродных волокнах Карбопон В-22, позволяющие увеличить срок эксплуатации изделий при работе в агрессивной среде, высокой температуре и абразивном износе;

разработан двухстадийный способ получения двойных карбидов молибдена и никеля (кобальта), которые являются перспективными катализаторами для реакции паровой конверсии монооксида углерода.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании (электрохимический комплекс VoltaLab-40 PGZ301, рентгеновские дифрактометры ДРОН-2 и Shimadzu XRD-6000, цифровой сканирующий электронный микроскоп SEMLEO-420, микроскоп Leica DM 2500P, Фурье-спектрометр Nicolet 6700, ИСП-масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-е) с проведением необходимой калибровки измерительных приборов, что обеспечило хорошую воспроизводимость и самосогласованность полученных данных;

идея базируется на анализе имеющихся в литературе сведений по строению и свойствам хлоридных, хлоридно-фторидных, хлоридно-фторидно-карбонатных расплавов, содержащих фторидные комплексы тантала или кремния,

электрохимическому получению карбидов этих элементов, а также полукарбидов и двойных карбидов молибдена из расплавленных солевых сред;

установлено качественное согласие обнаруженных особенностей электровосстановления ионов тантала, кремния и молибдена на различных электродных материалах в расплавленных солевых средах с результатами исследований этих процессов, полученными ранее по рассматриваемой тематике.

Личный вклад соискателя состоит в проведении литературного обзора, подготовке и проведении экспериментов, обработке и интерпретации результатов, их апробации на конференциях, подготовке публикаций и диссертации.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.05 – «Электрохимия»** в работе изучены катодные процессы при синтезе карбидов тугоплавких металлов и кремния, осуществлен электрохимический синтез функциональных материалов.

Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития электрохимии солевых расплавов научная задача – установлены закономерности процессов, протекающих при электрохимическом синтезе в хлоридно-фторидных расплавах карбидов тантала и кремния, а также двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом.

На заседании **15 июня 2016 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Долматову В.С.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **18** человек, из них **6** докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из **24** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени **17**, против присуждения учёной степени **0**, недействительных **1**.

Заместитель председателя
диссертационного совета



[Signature]
Степанов Виктор Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета

[Signature]

Кулик Нина Павловна

17.06.2016