

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 22 марта 2017 г., № 3
о присуждении **Калибатовой Марине Нургалиевне**, гражданке РФ
ученой степени кандидата химических наук

Диссертация «Электрохимический синтез функциональных материалов на основе лантана в ионных расплавах» в виде рукописи по специальности 02.00.05-«Электрохимия» принята к защите 11 января 2017 г., протокол № 1, диссертационным советом Д 004.002.01 на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Калибатова Марина Нургалиевна, 1987 года рождения, в 2010 г. окончила магистратуру ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ), в 2016 г. - очную аспирантуру там же, работает инженером на кафедре неорганической и физической химии КБГУ.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической и физической химии КБГУ.

Научный руководитель – доктор химических наук Кушхов Хасби Билялович, заведующий кафедрой неорганической и физической химии КБГУ.

Официальные оппоненты:

1. Потапов Алексей Михайлович, доктор технических наук, доцент, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимии,

2. Волкович Владимир Анатольевич, кандидат химических наук, доцент, Физико-технологический институт ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры редких металлов и наноматериалов, *дали положительные отзывы о диссертации.*

Ведущая организация – Вятский государственный университет, г. Киров, в своем положительном заключении, подписанном Шишкиной Светланой Васильевной, кандидатом технических наук, профессором, заведующим кафедрой «Технология неорганических веществ и электрохимических производств» и Елькиным Олегом Валентиновичем, кандидатом химических наук, доцентом той же кафедры, указала, что соискателем решена научная задача, имеющая важное значение для развития электрохимии солевых расплавов - установлены закономерности электровосстановления лантана из галогенидных сред совместно с бором, кремнием и кобальтом и реализован электрохимический синтез соединений на их основе.

Соискатель имеет 15 печатных работ, все по теме диссертации, в том числе **4 статьи** в журналах из Перечня ВАК, 7 статей в материалах конференций, тезисы 3 докладов на международных и республиканских конференциях, 1 патент РФ. Доля авторского вклада в опубликованные работы составляет не менее 70 %.

Наиболее значимые научные работы:

1. Кушхов, Х.Б. Электрохимический синтез дисперсных порошков боридных фаз лантана из галогенидных расплавов / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Н. Калибатова (Нафонова) // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – № 2. – 2014. – С 11-16.

2. Кушхов, Х.Б. Электрохимический синтез функциональных порошков на основе лантана и бора из галогенидных расплавов / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Р. Тленкопачев, М.Н. Калибатова (Нафонова) // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – Т.3. – № 3. – 2013. – С 31-34.

3. Кушхов, Х.Б. Исследование электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в галогенидных расплавах при $T=823\text{K}$ / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Р. Тленкопачев, М.Н. Калибатова (Нафонова) // Расплавы. – №1. – 2012. – С 50-59.

4. Виндижева, М.К. Электрохимический синтез наноразмерных порошков боридов лантана в ионных расплавах / М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, Х.Б. Кушхов, М.Н. Калибатова (Нафонова) // Перспективные материалы. – 2010. – С 177-180.

На автореферат прислали положительные отзывы с вопросами и замечаниями:

1. Доктор химических наук **Кононенко Н.А.**, профессор кафедры физической

химии Кубанского государственного университета, г. Краснодар.

– Часть иллюстративного материала не сопровождается пояснениями.

– Почему при напряжении на ванне 2,4 В выделяется LaB_4 , а не только LaB_6 , как при других напряжениях в диапазоне 2,0-2,8 В?

– Используются просторечные выражения (например, «громадная анизотропия»).

2. Кандидат химических наук **Мельчаков С.Ю.**, научный сотрудник лаборатории аналитической химии Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург.

– Как температура влияет на морфологию и гранулометрический состав продуктов электролиза? Можно ли уменьшить энергетические затраты?

– Можно ли синтезировать только один тип силицидов лантана, а не их смесь? Можно ли получить другие двойные соединения, например La_3Si_2 , $\text{LaSi}_{1,65}$?

– Не описано содержание третьей и четвертой глав диссертации.

3. Доктор химических наук **Трифонов К. И.**, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, экологии и химии Ковровской государственной технологической академии.

– Пояснения в тексте на с. 9 расходятся с подписями к рис. 5.

– Влияние параметров электролиза на состав продуктов не очевидно (табл. 1-8).

– Зачем применяли два способа выражения концентраций для составов расплава?

4. Доктор химических наук **Марков В.Ф.**, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Уральского федерального университета, г. Екатеринбург.

– Стеклоуглеродный квазиэлектрод сравнения не позволяет судить объективно о потенциалах выделения компонентов из расплава.

– С какой целью использован инертный молибденовый электрод (помимо W)?

– Не всегда даны объяснения к приводимым формулам и используемым терминам.

5. Кандидат химических наук **Никитина Е.В.**, доцент кафедры общей химии Уральского федерального университета, г. Екатеринбург.

– Как определяли характеристические точки на вольтамперограммах?

– Выделяется ли лантан в виде отдельной фазы при образовании силицидов и боридов, согласно ур. 2 и 5 на с. 16?

– Почему продолжительность электролиза оказывает влияние на состав только силицидных фаз?

6. Доктор технических наук *Григорьев С. А.*, профессор кафедры химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет МЭИ», г.Москва.

- Какой режим электролиза (гальвано- или потенциостатический) эффективнее?
- Как определяли потенциалы пика на вольтамперных зависимостях?
- Какова перспектива использования результатов работы?
- На микрофотографиях (рис.17) неразличим масштабный отрезок.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации:

Официальный оппонент Потапов А.М. является специалистом в области физической химии расплавленных галогенидов, в том числе галогенидов редкоземельных металлов. Официальный оппонент Волкович В.А. – автор многочисленных работ, посвященных физико-химическим и электрохимическим свойствам, ионно-координационному состоянию редких и радиоактивных элементов в солевых расплавах. Ведущая организация - Вятский государственный университет – располагает школой, созданной под руководством А.В. Ковалевского, по изучению электрохимических свойств редкоземельных элементов в солевых расплавах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны научные основы высокотемпературного электрохимического синтеза боридов и силицидов лантана в хлоридно-фторидных расплавах, а также интерметаллидов лантана и кобальта в хлоридных расплавах;

предложена схема совместного электровосстановления ионов лантана и бора, кремния, кобальта из галогенидных расплавов, предполагающая, что на начальной стадии на катоде выделяется электроположительный элемент, на который затем осаждается лантан с заметной деполяризацией, обусловленной его взаимодействием с кремнием, бором, кобальтом на атомарном уровне, в результате чего образуются фазы разного состава;

доказана возможность получения методом высокотемпературного электрохимического синтеза нано- и ультрадисперсных порошков боридов и силицидов лантана, а также интерметаллидов лантана и кобальта, компонентов функциональных магнитных материалов.

Теоретическая значимость исследования:

доказано, что из-за значительных различий между потенциалами выделения лантана и бора, кремния, кобальта (0,6-0,9 В) в хлоридно-фторидных расплавах электрохимический синтез боридов и силицидов лантана, а также его интерметаллидов с кобальтом возможен только в кинетическом режиме;

применительно к проблематике диссертации эффективно использован комплекс базовых методов исследования - циклическая вольтамперометрия, потенциостатический электролиз, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, лазерный дифракционный анализ размера частиц;

раскрыты причины, не позволяющие выявить волну восстановления фторидных комплексов лантана на молибденовом и вольфрамовом электродах, обусловленные близостью потенциалов выделения лантана к потенциалам разложения фонового электролита; эта волна выявляется на серебряном электроде вследствие сплавообразования, приводящего к деполяризации;

изучены факторы (состав расплава, напряжение на ванне, продолжительность электролиза), позволяющие управлять фазовым и элементным составом катодного продукта, а также степенью его дисперсности.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики:

определены параметры электросинтеза индивидуальных боридов и силицидов лантана, интерметаллидов LaB_6 , LaB_4 , Co_3La_2 , Co_{13}La Co_7La_2 , LaSi_2 , La_5Si_3 - напряжение на ванне, ее состав и продолжительность электролиза при температуре 973 К;

разработан и подтвержден патентом электролитический способ получения ультрадисперсного порошка гексаборида лантана.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании (электрохимический комплекс AUTOLAB PGSTAT 30, рентгеновский дифрактометр ДРОН-6 и D2 PHASER, сканирующий электронный микроскоп Vega 3 LMH TESCAN, лазерный дифракционный анализатор Frisch Analysette-22 Nanotech), что обеспечило воспроизводимость и самосогласованность полученных данных;

установлено качественное согласие обнаруженных особенностей электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в расплавленных солевых

