

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Калибатовой Марины Нургалиевны

“Электрохимический синтез функциональных материалов
на основе лантана в ионных расплавах”,

представленную к защите на соискание ученой степени

кандидата химических наук

по специальности 02.00.05 - «Электрохимия»

Актуальность темы диссертационной работы

В качестве объектов исследования диссертационной работы Калибатовой М.Н. выбраны бориды, силициды и интерметаллические соединения кобальта с лантаном. Эти вещества являются многофункциональными материалами с широкими перспективами для применения. Бориды лантана могут образовывать высокопрочные волокна пригодные для армирования композиционных материалов. Силициды лантана имеют высокие эмиссионные характеристики и могут служить катодами в эмиссионной электронике. Они перспективны для создания сверхбольших интегральных схем. Кроме того силициды лантана обладают высокой термической и химической стойкостью и поэтому могут быть использованы в качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов, способных работать в агрессивных средах.

Новые материалы, их свойства, новые способы синтеза всегда будут актуальными темами и данная работа не исключение. Закономерности совместного выделения электроположительных и электроотрицательных ионов и особенности их сплавообразования изучены на настоящее время ещё недостаточно. Поэтому актуальность работы не вызывает сомнений.

Обоснованность выбора методов исследования. Соответствие экспериментальных методик современному состоянию экспериментальных возможностей.

В работе синтезированы порошки боридов и силицидов лантана и интерметаллиды Co-La. Найдены оптимальные условия синтеза и изучены свойства получаемых порошков.

Предлагаемый электрохимический синтез относится к современным методам и имеет целый ряд преимуществ над другими методами. Это пониженное содержание примесей, возможность регулировать химический и гранулометрический состав, относительная дешевизна и др.

Для характеристики получаемых порошков выбраны вполне адекватные методы (рентгенофазовый, микроэлементный, лазерный анализ размера частиц и др.). Используемый набор методов позволяет определять все основные характеристики продукта - химический, фазовый и гранулометрический составы.

Достоверность полученных данных и объективность оценки погрешностей

Достоверность результатов обеспечивается использованием современных приборов и сертифицированных методик измерения.

Вольтамперные зависимости получали с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT 30 с управлением с компьютера. Фазовый состав порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 и дифрактометра D2 PHASER, оснащенный программным обеспечением для съемки DIFFRAC. COMMANDER (Measurment), DIFFRAC. SUITE, программой идентификации фаз DIFFRAC. EVAV 2.0, программой нестандартного количественного фазового и структурного анализа TOPAS и базами порошковых данных ICDD. Распределение частиц по размерам устанавливали с помощью лазерного анализатора размера наночастиц «Analysette 22 Nanotec plus» (FritschGmbH, Германия).

Результаты апробированы на шести международных и Российских конференциях.

Основное содержание диссертации опубликовано в 15 печатных работах, в т.ч. в 4-х статьях в журналах, входящих в перечень ВАК. Получен 1 патент.

Перечисленные аргументы позволяют с доверием относиться к результатам работы.

Научная новизна результатов

Наиболее ценным в научном отношении является установление механизма совместного электровосстановления электроположительного и электроотрицательного ионов, нахождение оптимальных характеристик процесса. Установление влияния состава электролита, напряжения на ванне, продолжительности электролиза на состав и свойства получаемых порошков.

Обоснованность принятых физических, математических, экспериментальных моделей

Теория вольтамперометрии в настоящее время хорошо разработана практически для всех случаев её применения. Для индифферентного и активного электродов, для различных режимов процессов, скорости развёртки потенциала и др. Используя диагностические критерии, авторы в каждом случае определили характер процесса и рассчитали его характеристики.

Модели, по умолчанию использованные при определении химического, фазового и гранулометрического состава полученных порошков, заложены в программное обеспечение соответствующих приборов и являются общепринятыми на настоящее время.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Все научные положения и выводы, сформулированные соискателем, основаны на экспериментальных данных, полученных с использованием надёжного оборудования, и результатах анализов, основанных на применении известных законов. Кроме того, результатом данной работы являются не только закономерности, но и конкретный продукт - порошки, полученные с использованием выдвинутых научных положений. Такой подход не оставляет сомнений в достоверности результатов.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

Автор диссертации выполнила большую по объёму хорошо спланированную исследовательскую работу.

Результаты работы можно рассматривать как научные основы технологии высокотемпературного электрохимического синтеза боридов и силицидов лантана, получения интерметаллидов Co-La, а также электрохимического получения металлического лантана.

Наличие внутреннего единства; соответствие полученных результатов поставленным цели и задачам, содержания автореферата - основным идеям и выводам диссертации, содержания диссертации - содержанию и качеству опубликованных работ, темы диссертации - заявленной научной специальности

Диссертация Калибатовой М.Н. построена логично. Цель, сформулированная в начале работы, достигнута в полной мере. Полученные данные полностью соответствуют поставленной цели и задачам исследования. Список литературы (185 источников) является достаточно полным обзором по изучаемому вопросу к моменту написания диссертации. Автореферат в достаточной мере отражает основное содержание диссертации. Почти всё содержание диссертации опубликовано в авторитетных научных журналах, входящих в перечень ВАК. Это “Известия ВУЗов”, “Расплавы”, “Перспективнее материалы”.

Тема диссертации в полной мере соответствует заявленной специальности 02.00.05 электрохимия. В ней изучены фундаментальные и прикладные аспекты процессов,

составляющих основу электрохимического производства. Осуществлён электросинтез порошков функционального назначения.

В целом, в работе решена конкретная научная задача - создание научных основ технологии высокотемпературного электрохимического синтеза боридов и силицидов лантана, получения интерметаллидов Co-La. Достоверность выводов подтверждена получением и характеристиками целевого продукта.

Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата

Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком и содержат необходимое количество иллюстраций в виде таблиц и графиков. Диссертация логично построена и хорошо структурирована.

При ознакомлении с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. С. 7. Можно ли считать научной новизной данные по механизму электровосстановления комплексов лантана в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах на индифферентных и активных электродах? По этому вопросу много работ, которые Вы цитируете в первой главе.

2. С. 39, Рис. 2.2. Ни в подписи к рисунку, ни в тексте ничего не сказано о способе измерения температуры. На стр. 38 говорится: "... используя хромель-алюмелевую термопару, позволявшего достичь точности поддержания температуры ± 1 °С." Речь, по-видимому, идёт о регулирующей термопаре. И, по-видимому, ± 1 °С это стабильность, а не точность поддержания температуры.

Какова вообще точность хромель-алюмелевых термопар?

Как и с какой точностью измеряли температуру расплава?

3. Представляется сомнительным предложенный трёхстадийный механизм образования соединений лантана (С. 65, 86, 103). Какие аргументы Вы можете привести в пользу того, что лантан первоначально выделяется на подложке из бора, кремния или кобальта в виде самостоятельной фазы и лишь затем образует с ней сплав?

4. Есть ряд замечаний редакционного характера. Например:

С. 14. "Морозов с соавт. [47] отмечают, в системе $LaCl_3-NaCl$ наблюдается эвтектическая реакция" Что такое эвтектическая реакция ?

"В работе [48] указывается о присутствии перитектического соединения $Na_3La_5Cl_{18}$, состав которого непрерывно изменяется от $Na_3La_5Cl_{18}$ в $LaCl_3$ " Это как ?

С. 16. "Кроме того, в работе [56] авторами сделан вывод о хорошем совпадении численных значений энтальпии образования для соединений состава M_3LnCl_6 (где $M - K, Rb, Cs, a Ln - La, Ce, Nd$)." - А что с чем совпадает ?

Отмеченные замечания не ставят под сомнение полученные результаты и сделанные выводы и, таким образом, не снижают научной значимости данной работы.

Заключение

Рецензируемая работа представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тематику, выполненную на высоком уровне. В диссертации разработаны научные основы технологии высокотемпературного электрохимического синтеза боридов и силицидов лантана, получения интерметаллидов Co-La. С использованием полученных научных данных осуществлён синтез соответствующих материалов. Полученные порошки охарактеризованы с точки зрения химического, фазового и гранулометрического состава. Работа представляет значительную теоретическую и практическую ценность.

По актуальности, научной новизне и достоверности диссертационная работа Калибатовой М.Н. «Электрохимический синтез функциональных материалов на основе лантана в ионных расплавах» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а ее автор Калибатова Марина Нургалиевна заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - «Электрохимия».

Официальный оппонент,
доктор технических наук, доцент
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук
620137, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20
ведущий научный сотрудник лаборатории Радиохимии,
тел.: (343) 362-35-08, E-mail: A.Potapov_50@mail.ru

Потапов

Потапов Алексей Михайлович

06 марта 2017 года

Подпись Потапова А.М. заверяю
Учёный секретарь ИВТЭ УрО РАН
кандидат химических наук



Кодинцева А.О.