

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям



ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»

С.Г. Литвинец

«01» марта 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Калибатовой Марины Нургалиевны на тему: «Электрохимический синтез функциональных материалов на основе лантана в ионных расплавах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия

Создание новых функциональных материалов на основе лантана является актуальной научной и технической задачей. Лантан широко применяют в области черной металлургии и металлургии специальных сплавов, полупроводниковой электронике и лазерной технике, а также при изготовлении высокопрочных волокон и нитевидных кристаллов для армирования композиционных материалов. Перспективным способом получения металлического лантана и его соединений является электролиз расплавленных солей.

Целью рассматриваемой работы являлось комплексное исследование процессов, протекающих при электролизе ионных расплавов, содержащих ионы лантана, разработка методов получения боридов и силицидов лантана, а также интерметаллических соединений (ИМС) лантан-кобальт методом электрохимического синтеза.

Актуальность темы исследований не вызывает сомнений в связи с необходимостью получения новых функциональных материалов с улучшенными физико-химическими характеристиками.

Диссертация Калибатовой М.Н. содержит введение и четыре главы, выводы и список литературы. Она изложена на 128 страницах машинописного текста, включает 52 рисунка, 10 таблиц, список цитируемой литературы из 185 наименований.

Результаты литературного поиска автора в области строения и физико-химических свойств лантансодержащих ионных расплавов, электрохимического поведения галогенидных расплавов, содержащих лантан, бор, кремний и кобальт, а также электросинтеза сплавов и соединений лантана в расплавленных солях указывают на недостаточность сведений об электрохимическом поведении *La* в галогенидных расплавах. Ограничена или вообще отсутствует информация по получению сплавов лантана на жидких и твердых электродах, а также по совместному восстановлению лантана с различными элементами.

Применяемые автором методы изучения электрохимического поведения лантана в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах, электрохимического синтеза боридов, силицидов и ИМС на основе лантана, диагностики полученных соединений хорошо известны и возражений не вызывают.

Калибатовой М.Н. впервые получены систематические сведения о механизме электровосстановления комплексов лантана в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах. Показано, что электровосстановление комплексных ионов $LaCl_6^{3-}$ на вольфрамовом электроде в фоновых расплавах *NaCl-KCl* и *NaCl-KCl-CsCl* при скоростях развертки потенциала до 0,1 В/с, контролируется диффузией в электролите, а при более высоких скоростях развертки сказывается замедленность стадии переноса заряда. Из экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты диффузии комплексов $LaCl_6^{3-}$ в расплавах *NaCl-KCl* и *NaCl-KCl-CsCl*.

При исследовании восстановления LaF_3 в расплаве $NaCl-KCl$ на вольфрамовом и молибденовом электродах автором не было обнаружено волн восстановления лантана на вольтамперограммах. По мнению автора, это объясняется тем, что восстановление LaF_3 протекает при потенциалах, сравнимых с потенциалами разложения фонового электролита. При этом на вольтамперных зависимостях, полученных с использованием серебряного электрода, появляется волна восстановления, которую автор связывает со сплавообразованием материала электрода с выделяющимся лантаном.

Впервые получены данные о совместном восстановлении ионов бора, кремния и кобальта с лантаном при электролизе ионных расплавов. Эти исследования проводились методом циклической вольтамперометрии. Автором установлено, что потенциал выделения лантана примерно на 0,6-0,9 В отрицательней потенциалов выделения бора и кремния, а разница между потенциалами восстановления кобальта и лантана составляет 1 В. Такая разница в потенциалах электровосстановления ионов бора (кремния, кобальта) и лантана делает возможным синтез боридов, силицидов и интерметаллических соединений только в кинетических режимах.

Важным практическим результатом диссертационной работы является электрохимический синтез ультрадисперсных порошковых систем $La-B$, $La-Si$ и $La-Co$ в галогенидных расплавах. В работе оценено влияние различных параметров электролиза, таких как состав электролита, напряжение на ванне, продолжительность ведения электролиза, на фазовый состав образующихся порошков. Состав полученных порошков был идентифицирован методом рентгенофазового анализа, а размер частиц при помощи лазерного анализатора. В результате были определены оптимальные параметры электролиза для получения порошков боридов, силицидов и интерметаллидов на основе лантана и кобальта из галогенидных расплавов. Полученные результаты могут быть взяты за основу при практической реализации синтеза

боридов и силицидов лантана, а также ИМС лантан-кобальт электролизом ионных расплавов.

Анализ основных научных результатов диссертации, сделанных на их основе положений и выводов, показывает, что поставленная автором цель работы достигнута. Научная новизна полученных экспериментальных данных и их практическая значимость не вызывает сомнений.

Полученные результаты следует рекомендовать организациям, занимающихся исследованиями в области ионных расплавов, таким как Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина (г. Екатеринбург), Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья (г. Апатиты), ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет» (г. Махачкала), ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» (г. Москва).

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Автор практически не отразила вопросы, связанные с точностью измерений используемых приборов, с оценкой общих погрешностей результатов измерений тех величин и данных, которые являются важными при формулировке основных выводов и заключений. Ничего не сказано о достоверности и воспроизводимости измерений в отдельных экспериментах и в сериях однотипных экспериментов.

2. На схеме ячейки, в которой проводились исследования (рис. 2.2), указывается загрузочное устройство (поз. 5), таким образом можно предположить, что отдельные компоненты исследованных систем вводились через него в ходе эксперимента. Поэтому, часть вводимых порошкообразных материалов могла оставаться на стенках направляющей загрузочного устройства и не попадать в расплав. Из текста диссертационной работы не

ясно, как определялась точная концентрация вводимых в ходе эксперимента компонентов, с учетом вышесказанного.

3. На стр. 38 указывается, что безводный хлорид кобальта получали из кристаллогидрата путем барботажа его сухим хлористым водородом. Однако не указывается, каким образом определяли степень очистки от кристаллизационной воды.

4. Значения электродных потенциалов в табл. 3.1, 3.2 приведены относительно того электрода сравнения, который использовался в эксперименте. На наш взгляд было бы целесообразно привести данные значения и относительно хлорного электрода сравнения, для удобства сопоставления полученных данных с работами других исследователей.

5. При определении оптимальных условий электросинтеза порошковых систем *La-B*, *La-Si* и *La-Co* изучалось влияние концентрации исходных компонентов синтеза, напряжения на ванне и продолжительности электролиза. Однако, ничего не сказано о влиянии температуры на фазовый состав получаемых в ходе электросинтеза фаз.

Приведенные замечания носят частный характер, они не умаляют научной новизны и практической значимости и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы Калибатовой М.Н.

Автореферат достаточно полно и правильно отражает содержание диссертационной работы.

Результаты работы достаточно полно отражены в публикациях, в том числе в 4-х статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и апробированы на российских и международных конференциях, получен 1 патент РФ. Работа отвечает паспорту специальности 02.00.05 – «Электрохимия», поскольку в ней изучены ионные системы (солевые расплавы), электродные материалы (серебро, вольфрам, молибден), границы раздела фаз и процессы на этих границах, а также осуществлен электросинтез функционального назначения.

Соискателем решена задача, имеющая значение для развития электрохимии солевых расплавов - установлены закономерности электровосстановления лантана из галогенидных сред совместно с бором, кремнием и кобальтом. Диссертационная работа по объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости соответствует требованиям "Положения о присуждении ученых степеней", предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Калибатова М.Н. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры «Технология неорганических веществ и электрохимических производств» (протокол № 5 от 16.02.2017).

Кандидат технических наук, профессор,
зав. кафедрой «Технология неорганических
веществ и электрохимических производств»
ФГБОУ ВО «Вятский государственный
университет», почетный работник
высшего профессионального
образования

610000г.Киров,
ул.Московская, 36;
тел. 8 (8332) 74-26-90; kaf_tep@vyatsu.ru

Шишкина Светлана Васильевна

Кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры «Технология неорганических
веществ и электрохимических производств»
ФГБОУ ВО «Вятский государственный
университет»

610000 г.Киров,
ул.Московская, 36;
тел. 8 (8332) 74-26-91;
ov_elkin@vyatsu.ru

Елькин Олег Валентинович