ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА **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 **13 ноября 2024 г.**, **№ 12**
О присуждении **Чухванцеву Денису Олеговичу, гражданину РФ,**
ученой степени кандидата **химических** наук

Диссертация «Электрохимический синтез гексаборидов лантана, гадолиния, самария и европия в хлоридно-оксидных расплавах» по специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» принята к защите **30 августа 2024 г., протокол № 8**, диссертационным советом 24.1.045.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Чухванцев Денис Олегович, 02 июня 1993 года рождения, в 2018 году окончил ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; в 2022 году окончил очную аспирантуру ИВТЭ УрО РАН; работает **младшим научным сотрудником** лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук ***Филатов Евгений Сергеевич***, главный научный сотрудник лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

Кузнецов Сергей Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии

Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»;

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

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, в своём положительном отзыве, подписанном Шубиным Алексеем Борисовичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией физической химии металлургических расплавов, указала, что полученные научные результаты имеют фундаментальный характер, безусловную теоретическую и практическую ценность и могут служить научно-практической основой для создания новой электрохимической технологии получения гексаборидов редкоземельных металлов в хлоридно-оксидных расплавах.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе 12 – по теме диссертации, из них **4 статьи** в рецензируемых научных изданиях (доля авторского права в каждой не менее 40%) и 6 публикаций в материалах конференций. Получено **2 патента** Российской Федерации.

Наиболее значимые научные публикации:

1) **Chukhvantsev D**. Electrochemical synthesis and characteristics of calcium hexaboride doped with Ln (Ln = Sm, Eu)/ **D. Chukhvantsev**, E. Filatov, N. Shurov // Materials Science and Engineering: B. – 2022 – V. 284 – P. 1- 6. DOI: 10.1016/j.mseb.2022.115917.

2) **Chukhvantsev D.O.**, Synthesis of Lanthanum Hexaboride in a Chloride–Oxide Melt/ **D.O. Chukhvantsev**, E.S. Filatov, N.I. Shurov, D.A. Rozhentsev // Inorganic Materials. – 2021- V.57. – P.14-19. DOI: 10.1134/S0020168521010039.

3) **Chukhvantsev D.O.** Electrochemical synthesis of rare-earth hexaborides in chloride–oxide melts / **D.O. Chukhvantsev**, N.I. Shurov, I.D. Zakiryanova, E.S.

Filatov // Inorganic Materials. – 2023 – V. 59. – P. 1356–1362. DOI: 10.1134/S0020168523120038.

4) **Чухванцев Д.О.** Синтез борида гадолиния в хлоридно-оксидном расплаве / **Д.О. Чухванцев**, Н.И. Шуров, Е.В. Никитина, Е.С. Филатов // Расплавы. – 2022. – № 6. – С. 651-660. DOI: 10.31857/S0235010622060032.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор химических наук **Гаркушин Иван Кириллович**, профессор кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета. Заданы вопросы и сделаны замечания:

- Для изучения растворимости оксидов мог быть использован ДТА-анализ.
- На с. 13 приведена энергия Гиббса для несуществующей реакции 37.
- Обратимость реакций обычно изображают двумя стрелками, а не одной.
- На с. 4 энергию Гиббса необходимо указать в кДж, а не кДж/моль.
- В реакциях 14-17 в левой части уравнений удаляются HCl и H_2O. Это так?
- Какой формуле отвечает борид $LaB_{5,832}$ (рис. 7) или LaB_6 (табл. 2)?

2. Доктор химических наук **Ватолин Анатолий Николаевич**, профессор кафедры металлургии железа и сплавов Уральского федерального государственного университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург:

- Как были использованы термодинамические данные, приведенные на с. 14?

3. Доктор технических наук **Шардаков Николай Тимофеевич**, заведующий кафедрой «Технология стекла» УрФУ, г. Екатеринбург:

- Неудачно сформулирована научная новизна проведенных исследований.
- Неубедительна интерпретация ИК-спектра на рис. 1.
- Какова причина появления гало на дифрактограммах рис. 5, 9?

4. Доктор химических наук **Шевченко Владимир Григорьевич**, заведующий лабораторией физико-химии дисперсных систем Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Какой марки был Ar? Влияет ли наличие влаги и O_2 на результаты синтеза?
- Чем вызвано постоянство содержания B_2O_3 в исследованных составах?

5. Доктор химических наук **Трифонов Константин Иванович,** профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, экологии и химии Ковровской государственной технологической академии им. В.А. Дегтярева:

- Как контролировали содержание CaO в расплавах и как эта величина влияла на образование боратов?
- На некоторых рисунках не указано к какому объекту они относятся.

6. Кандидат физико-математических наук **Поносов Юрий Сергеевич**, старший научный сотрудник лаборатории оптики металлов Института физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Какова чистота синтезированных гексаборидов?
- Были ли получены монокристаллы?

На диссертацию поступил отзыв от кандидата химических наук **Чемезова Олега Владимировича**, доцента кафедры "Металлургия цветных металлов" УрФУ, г. Екатеринбург. Вопросы и замечания:

- Без выявления механизма и кинетики растворения оксидов бора, кальция и РЗМ в расплаве нельзя организовать электролиз в промышленном масштабе.
- Не обсуждена возможность образования иона Ca^{+}.
- Почему не заменили материал тигля, когда выявили загрязнения Fe и Cu? Его разрушение носит электрохимический характер?
- Вы уверены, что при анодном процессе идет реакция Будуара?

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Оппоненты, Кузнецов С.А. и Кушхов Х.Б., являются признанными специалистами в области высокотемпературной электрохимии и синтеза функциональных материалов в солевых расплавах. Ведущая организация, Институт металлургии УрО РАН, внесла значительный вклад в развитие физико-химических основ металлургических процессов, в том числе электротермических методов получения сплавов, композиционных материалов и покрытий.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработан способ электрохимического синтеза гексаборида лантана, а также твердых растворов гексаборида кальция с гексаборидами лантана, гадолиния, европия и самария в среде хлоридно-оксидных расплавов на основе хлорида кальция, преимущества использования которых перед хлоридно-фторидными электролитами состоят в существенном снижении коррозионной активности, возможности проведения электролиза в открытой ячейке, простоте отделения осадка синтезированного продукта от электролита;

предложен механизм синтеза гексаборидов на инертном серебряном катоде в расплаве $CaCl_2$ - CaO, который включает в себя процессы растворения оксидов бора, кальция и РЗМ в расплаве, их электровосстановления на катоде и химического взаимодействия с образованием гексаборидов;

доказано, что растворение оксидов бора и РЗМ в расплаве хлорида кальция возможно только в присутствии оксида кальция.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

доказано, что состав смешанных гексаборидов определяется отношением содержания оксидов кальция и РЗМ в исходной смеси: так в системе La-B при отношении (масс. %) 5,7/1 получен твердый раствор состава $Ca_{0,99}La_{0,01}B_{5,4}$, а при отношении 1/5 – $Ca_{0,02}La_{0,98}B_{6,33}$;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: циклическая вольтамперометрия, потенциостатический и гальваностатический электролиз, рентгеновский фазовый анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, спектроскопия комбинационного рассеяния света, инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

изложены установленные на основе анализа ЦВА-кривых и результатов потенцостатического электролиза закономерности процессов, протекающих при электрохимическом синтезе гексаборидов РЗМ и кальция на серебряном и молибденовом катодах,

раскрыта причина отсутствия примеси оксихлоридов РЗМ в получаемых боридных осадках, которая заключается в том, что пленка оксида бора на поверхности расплава ограничивает протекание гидролиза.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены составы электролита и параметры электролиза для катодного осаждения индивидуального гексаборида лантана, смешанных гексаборидов кальция и лантана, самария или европия, а также смешанных гекса- и тетраборидов гадолиния.

Оценка достоверности результатов исследования выявила

воспроизводимость экспериментальных данных, полученных с помощью сертифицированного и аттестованного оборудования: потенциостата-гальваностата AUTOLAB 302N, рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC, сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA3 LMU, оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV, рамановского микроскопа-спектрометра U 1000 Renishaw, лазерного дифракционного анализатора Malvern Mastersizer 2000;

согласованность установленных закономерностей потенцио- и гальваностатического электролиза, которые подтверждены идентификацией полученных продуктов методами РФА, Раман-спектроскопии и микрорентгеновского анализа.

Личный вклад соискателя состоит в участии в обсуждении задач и целей исследования, подготовке и проведении экспериментов, анализе и обобщении результатов, оформлении их в виде статей, тезисов и патентов.

В соответствии с паспортом специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» работа направлена на создание «теоретических основ электрохимических и химических процессов электросинтеза» гексаборидов РЗМ в хлоридно-оксидных расплавах, а также формирование научно-технических основ технологии этого синтеза.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования специалистам в области электрохимического синтеза функциональных соединений в солевых расплавах в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Уральском федеральном университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институте металлургии УрО РАН, Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова, Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр РАН".

В ходе заседания соискатель Чухванцев Д.О. ответил на заданные ему вопросы, критические замечания не были высказаны.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития технологии электрохимических процессов задача – разработаны научно-практические основы перспективной технологии электрохимического синтеза в хлоридно-оксидных расплавах востребованных современной техникой гексаборидов лантана, гадолиния, самария, европия: установлены закономерности растворения оксидов бора и оксидов РЗМ в расплавленном электролите, а также восстановления и взаимодействия металлов и бора на катоде.

На заседании **13 ноября 2024 г.** диссертационный совет принял решение присудить Чухванцеву Д. О. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **8** докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **27** человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» **18**, «против» **1**, недействительных бюллетеней **1**.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук Зайков Юрий Павлович

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук Кулик Нина Павловна

15 ноября 2024 г.