О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу **Хотова Астемира Андзоровича** на тему: «**Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия в галогенидных расплавах**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Редкоземельные металлы (РЗМ), к которым относится диспрозий, являются элементами, необходимыми для развития современных технологий и определяющими стратегическую и технологическую безопасность государства. Соединения диспрозия, в том числе бинарные с металлами и неметаллами, востребованы в различных областях техники и технологий.

Традиционные способы получения соединений диспрозия предполагают непосредственное взаимодействие элементов либо высокотемпературный металлотермический синтез. Помимо необходимости использования высоких температур в последней группе методов также требуется дополнительная очистка продуктов от сопутствующих веществ. Создание технологии электрохимического синтеза соединений диспрозия в среде солевых расплавов позволит снизить рабочие температуры и энергетические затраты, а в качестве исходных соединений использовать не индивидуальные металлы, а их соли. Очевидно, что разработка эффективного технологического процесса невозможна без детальной и достоверной информации о механизмах и кинетике протекающих электрохимических реакций, свойствах и структуре образующихся соединений. Таким образом, **тема работы**, выполненной Астемиром Андзоровичем Хотовым, несомненно, является **актуальной**. Практическая реализация электрохимических способов получения соединений диспрозия с рассмотренными в работе металлами (железом, кобальтом, никелем) и неметаллами (кремнием, бором) позволит обеспечить промышленность широким спектром востребованных веществ. Поэтому тема диссертационной работы обладает очевидной **практической значимостью**.

Работа А.А. Хотова, выполненная под руководством д.х.н., профессора Х.Б. Кушхова, является продолжением и развитием ряда предыдущих исследований, посвящённых изучению электрохимического поведения редкоземельных металлов в галоидных расплавах и электрохимическому синтезу различных соединений РЗМ. В **первой главе**, посвящённой исследованию электрохимического поведения индивидуальных элементов, представлен подробный и всесторонний обзор имеющихся в открытой литературе работ, в которых были рассмотрены электрохимические свойства и ионно-координационное состояние диспрозия в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов, а также электрохимическое поведение железа, кобальта и никеля. Автором проанализированы представленные в литературе данные для расплавов различного катионного состава, сопоставлены

результаты, полученные с использованием различных электрохимических методов, отмечены имеющиеся противоречия. На основании анализа литературы Астемиром Андзоровичем были **обоснованно выбраны** подходы для углублённого изучения поведения диспрозия, включающие целый комплекс независимых взаимно дополняющих друг друга экспериментальных **методов исследования** и анализа, сформулирована цель диссертационной работы и поставлены задачи, которые необходимо было решить. Использованные в работе подходы, методы расчёта и обработки данных, экспериментальное оборудование соответствуют современному уровню проведения исследований в данной области и позволяют получать **достоверные** и надёжные экспериментальные результаты. Также в данной главе достаточно подробно рассмотрены основы различных электрохимических методов исследования электродных процессов, критериев анализа экспериментальных результатов. Отдельно описаны способы подготовки исходных электролитов, методики проведения экспериментов и анализа катодных продуктов, конструкции экспериментальных ячеек. С использованием методов вольтамперометрии и хронопотенциометрии автором подробно исследованы процессы восстановления ионов диспрозия, никеля, железа, кобальта в расплавах на основе эвтектической смеси NaCl–KCl–CsCl и эквимольной смеси NaCl–KCl. Определена стадийность катодных процессов, число участвующих в реакциях электронов, рассчитаны коэффициенты диффузии электроактивных ионов.

Результаты экспериментальных исследований совместного восстановления ионов диспрозия и одного из металлов триады железа (Fe, Co или Ni) представлены во **второй главе**. В начале главы проанализированы и обобщены имеющиеся в литературе результаты аналогичных исследований. С использованием методов циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии автором убедительно показана возможность совместного восстановления ионов диспрозия и никеля (кобальта или железа) в расплавах на основе NaCl–KCl–CsCl и NaCl–KCl, высказаны предположения о составе образующихся продуктов. Наиболее подробно рассмотрено совместное восстановление ионов диспрозия и никеля. На основании полученных результатов намечены пути и режимы направленного электрохимического синтеза бинарных соединений диспрозия с тремя рассмотренными металлами различного состава.

Определению состава интерметаллических соединений диспрозия с металлами триады железа, образующимися при различных условиях электрохимического синтеза, посвящена **третья глава**. Для этого автор проводил электролиз при различных значениях потенциала и выполнял анализ состава катодных продуктов с использованием рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии (с энергодисперсионным анализом). В работе продемонстрирована возможность синтеза индивидуальных интерметаллидов диспрозия и никеля ($DyNi_5$, $DyNi_2$), а также смеси $DyNi_3$ с $DyNi_2$. Представлено достаточно детальное исследование состава и катодных продуктов, полученных в

различных условиях. В случае кобальта и железа были получены только смеси интерметаллидов $DyCo_5$ или $DyFe_5$ с соответствующим металлом (кобальтом или железом).

Следует отметить, что при решении задачи синтеза бинарных интерметаллических соединений диспрозия автором была логично выбрана последовательность проведения экспериментальных исследований – изучение электрохимического поведения отдельных элементов (**первая глава** диссертации), определение возможности совместного выделения рассматриваемых металлов (**вторая глава**) и установление состава продуктов, образующихся в различных условиях (**третья глава** работы).

В **четвертой главе** диссертации изложены результаты исследований возможности электролитического получения бинарных соединений диспрозия с бором или кремнием. На основании анализа литературных данных об электрохимическом поведении бора и кремния в галогенидных расплавах, и основываясь на полученных ранее результатах исследования электрохимического поведения диспрозия, Астемир Андзорович обоснованно выбрал состав электролитов для проведения экспериментов. Переход от чисто хлоридных к хлоридно-фторидным системам позволил использовать фтороборат- и фторосиликат-ионы в качестве источника бора и кремния, соответственно. На основании выполненных вольтамперометрических и хронопотенциометрических измерений были выбраны режимы электролиза и экспериментально продемонстрирована возможность получения фаз DyB_4 и $DySi_2$ при катодном восстановлении ионов соответствующих элементов.

В диссертационной работе Хотова Астемира Андзоровича получены **новые научные результаты** о механизмах восстановления ионов диспрозия, никеля, кобальта и железа в расплавах хлоридов щелочных металлов. Автором установлен механизм процесса совместного восстановления ионов диспрозия и одного из элементов триады железа (никеля, кобальта или железа), состав и структура соединений, образующихся при различных потенциалах на рабочем электроде. На основании данных электрохимических измерений рассчитаны основные термодинамические характеристики ряда интерметаллических соединений в системе Dy–Ni. Осуществлена практическая реализация процесса электрохимического синтеза бинарных соединений диспрозия с металлами группы железа, а также с бором и кремнием, представляющих интерес для практического использования.

Научная и практическая **значимость** работы подтверждена публикациями в научных изданиях. Полученные автором результаты позволяют говорить о том, что направление, в котором ведутся исследования, может иметь реальную практическую реализацию в виде процесса электрохимического синтеза бинарных соединений редкоземельных элементов с металлами и неметаллами в среде расплавленных солевых электролитов.

Последовательность изложения материала в диссертационной работе логична. Полученные автором результаты достоверны. **Выводы** и **заключения**, сделанные автором по работе, в целом вполне **обоснованы** и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам.

При знакомстве с работой возникли следующие замечания:

- При представлении электрохимических данных автор использует силу тока и приводит площадь рабочего электрода. Логичнее было бы использовать плотность тока. К тому же во втором пункте практической ценности работы среди подобранных параметров электролиза автор упоминает плотность тока, хотя в явном виде значения плотности тока в работе не представлены.
- Приведенные в разделе 1.1.2 (первый абзац) значения потенциалов катодного и анодного пиков выделения и растворения диспрозия относительно серебряного электрода сравнения имеют слишком отрицательные значения. Вероятно, потенциалы приведены относительно хлорного электрода сравнения.
- Значения потенциалов и изменения свободной энергии Гиббса (таблица 6 диссертации и таблица 2 автореферата) представлены с точностью, превышающей погрешность.
- В разделе 1.4 указано, что потенциал восстановления ионов диспрозия в расплаве KCl–NaCl–CsCl «сдвинут в более отрицательную область, чем в эквимольном расплаве KCl–NaCl», однако данные для расплава KCl–NaCl приводятся позже, в разделе 1.5.
- В подписи к рисунку 2.2 не указано, что вольтамперограмма 1 соответствует электролиту, не содержащему хлоридов диспрозия и никеля.
- При обсуждении рисунка 2.16 (раздел 2.4.1) для растворения диспрозия ошибочно указана волна Г' – на рисунке это волна Д'.
- В разделе 3.2 отмечено, что состав осадка, определённый с помощью энергодисперсионного анализа, отличается от результатов рентгенофазового анализа, но возможные причины такого различия или насколько это различие было велико, не обсуждается.
- При обсуждении данных, представленных в таблице 6 (раздел 3.2 диссертации), автор отмечает расхождение полученных значений термодинамических величин и приведённых в литературе, однако не приводит численных значений литературных данных.
- Отнесение комплексных ионов $[Dy(BF_4)_x]^{3-x}$ к биядерным необоснованно, поскольку в них присутствует один ион комплексообразователя (Dy^{3+}).
- В подписях к рисункам 4.11, 4.12 в составе электролита пропущен фторид калия.

В тексте работы встречаются некоторые опечатки, но, в целом, она написана хорошим научным языком. Работа содержит достаточное количество иллюстраций,

позволяющих судить о характере и качестве полученных экспериментальных результатов.

Вопросы по содержанию работы:

1. При приготовлении электролита KCl–KF исходные соли, включающие бифторид калия, перетирали в керамической ступке и сплавляли в стеклоуглеродном тигле, помещённом в кварцевый стакан. Не приводило ли это к загрязнению солей кремнием?
2. В хлоридных расплавах в равновесии с железом находятся ионы железа в степени окисления +2, а окислительно-восстановительный потенциал Fe(III)/Fe(II) положительнее электродного потенциала Fe(II)/Fe(0) на несколько сотен милливольт. Чем может быть обусловлено отсутствие перезаряда Fe(III)/Fe(II) на катодной части вольтамперограмм, полученных в хлоридных расплавах, содержащих растворённый трихлорид железа (разделы 1.6.2 и 1.6.4)?
3. В выводах к Главе 2 автором указано, что «наиболее активным металлом из триады железа в реакции взаимодействия с металлическим диспрозием с образованием интерметаллидов является никель, затем, кобальт, а железо является наименее активным». Необходимо пояснить, что подразумевается под «активностью» в данном случае и что являлось критерием для оценки данной активности.
4. На ряде рентгенограмм (например, на рисунках 3.10, 3.11) присутствует очень интенсивный фон или гало. Чем может быть обусловлен такой характер рентгенограмм? Возможно ли присутствие в образцах рентгеноаморфных фаз?
5. В разделе 4.3 отмечено, что «при температуре 973 К тетрафторборат калия постепенно улетучивается». Разложение чистого тетрафторобората калия начинается выше 1200 К. Свидетельствует ли потеря тетрафтороборат-ионов из расплава при более низкой температуре об их неустойчивости в виде раствора в хлоридном электролите?
6. Как отмечено автором, полученные результаты представляют основу для разработки технологии получения порошков бинарных соединений диспрозия с металлами и неметаллами. Проводили ли оценку размера частиц получаемых продуктов? Какие параметры организации процесса могут быть использованы для регулирования дисперсности образующихся порошков?

Общее заключение

Диссертационная работа Хотова Астемира Андзоровича на тему «Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия в галогенидных расплавах» является законченной научно-квалификационной работой. Работа содержит решение актуальной научной задачи – установления механизма совместного восстановления ионов диспрозия и

ионов d-элементов (железа, кобальта, никеля) или неметаллов (бора, кремния) и обоснования возможности направленного электрохимического синтеза бинарных соединений диспрозия заданного фазового состава, имеющей существенное значение для электрохимии расплавленных солевых систем.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Основное содержание диссертации опубликовано в центральной научной печати и обсуждено на ряде всероссийских и международных научных конференций.

Указанные вопросы имеют дискуссионный характер, а замечания – редакционный, и поэтому не снижают **общей положительной оценки** диссертационной работы.

Диссертационная работа по объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости соответствует требованиям п. 9–11, 13, 14 "Положения о присуждении ученых степеней" постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Хотов Астемир Андзорович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент Волкович Владимир Анатольевич,
доцент кафедры редких металлов и наноматериалов
Физико-технологического института
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
доцент, кандидат химических наук (2.6.8.
Технология редких, рассеянных
и радиоактивных элементов) В.А. Волкович

Адрес: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
Тел.: (343) 375-47-08.
Электронная почта: v.a.volkovich@urfu.ru

25 августа 2025 года

Подпись Волковича В.А. заверяю:

Ученый секретарь УрФУ В.А. Морозова

Главный специалист
Ученого совета УрФУ
Кудряшова Н.Н.