ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Хотова Астемира Андзоровича выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова». Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 151 страницах машинописного текста, содержит 6 таблиц, 77 рисунков; список цитируемой литературы включает 185 наименований.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, указана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, дана оценка достоверности полученных результатов, сведения об апробации научной работы, приведена информация о личном вкладе автора и структуре диссертационного исследования.

В первой главе методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи исследовано электрохимическое поведение ионов диспрозия на инертном вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823 K и эквимолярном расплаве KCl-NaCl при температуре 973 K. Установлено, что электровосстановление ионов Dy(III) как в расплаве KCl–NaCl–CsCl , так и в расплаве KCl–NaCl протекает обратимо в одну трехэлектронную стадию до скорости поляризации 0,1 В/с. Исследовано электрохимическое поведение ионов металлов триады железа на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823 K и эквимолярном расплаве KCl–NaCl при температуре 973 K. Установлено, что электровосстановление комплексов Ni(II), Co(II), Fe(III) как в расплаве KCl–NaCl–CsCl, так и в расплаве KCl–NaCl протекает обратимо в одну стадию до скорости поляризации 0,2 В/с.

Во второй главе исследовано совместное электровосстановление комплексов металлов триады железа и Dy (III) в эвтектическом (KCl–NaCl–CsCl при 823 К) и эквимолярном (KCl-NaCl при 973 К) расплавах. Установлено, что потенциалы выделения металлов тирады железа и диспрозия на вольфрамовом электроде в расплавленных

системах KCl–NaCl–CsCl и KCl-NaCl различаются на 1,5 В. Поэтому электрохимический синтез интерметаллидов Me (Me – Ni, Co, Fe) и диспрозия возможен в кинетическом режиме. Методом хронопотенциометрии разомкнутой цепи определены потенциалы растворения, различных по составу, интерметаллических фаз Dy_xMe_y, где Me – Fe, Co, Ni.

В третьей главе установлено, что количество наблюдаемых плато на хронопотенциограмме разомкнутой цепи меньше, чем количество фаз на диаграмме состояния Dy–Ni. Реакции образования некоторых фаз являются кинетически заторможенными, и поэтому плато потенциала, соответствующее образованию этих сплавов, четко не наблюдается. Потенциостатическим электролизом расплава KCl – NaCl – CsCl – $DyCl_3$ – $MeCl_x$ при потенциалах –1,7 В, –1,9 В, –2,1 В на вольфрамовом и никелевом электродах при 823÷973K осуществлен электрохимический синтез интерметаллидов Dy_xMe_y. Анализы РФА, СЭМ и ЭДА катодных осадков показывают образование фаз $DyNi_5$, $DyNi_3$, $DyNi_2$, $DyCo_5$, $DyFe_5$, соответственно.

В четвертой главе методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи изучено электрохимическое поведение хлоридных комплексов Dy(III), фторидных комплексов B(III), Si(IV) и их совместное электровосстановление в хлоридно-фторидном расплаве KF-KCl при 973 К. Потенциостатическим и гальваностатическим электролизом расплавов KF-KCl-$DyCl_3$-KBF_4 и KF-KCl-$DyCl_3$-K_2SiF_6 реализован электрохимический синтез DyB_4 и $DySi_2$.

Отдельные главы между собой логически связаны и хорошо структурированы. Каждая глава заканчивается выводами. В конце диссертации имеется заключение по работе в целом.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации к диссертациям, представляемым на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Актуальность темы

Металлический диспрозий и его соединения востребованы в высокотехнологичных отраслях промышленности: энергетике, в том числе ядерной, микроэлектронике, автомобильной и авиационной отраслях. В настоящее время основным способом производства таких соединений является кальцийтермическое восстановление смеси оксида диспрозия с оксидами соответствующих металлов или бора и кремния. Возможно также сплавление предварительно полученных металлов триады железа, бора, кремния с металлическим диспрозием. Эти технологические процессы довольно сложны и протекают при высоких температурах (1473÷1773 К), они являются многопредельными и

сопровождаются большим количеством отходов. Одним из перспективных методов получения материалов является высокотемпературный электрохимический синтез, который позволяет прецизионно контролировать состав продуктов, а для реализации этого метода не требуется сложного оборудования и высоких температур. В то же время сведения о совместном электровосстановлении ионов диспрозия и металлов триады железа в ионных расплавах и электрохимическом синтеза интерметаллидов на их основе в литературе практически отсутствуют.

Научная новизна и теоретическая значимость

Установлены закономерности электрохимического поведения комплексов диспрозия Dy(III) хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах.

Впервые осуществлены процессы совместного электровосстановления комплексов диспрозия и металлов триады железа (Ni(II), Co(II), Fe(III) в эвтектическом KCl-NaCl-CsCl и эквимолярном KCl-NaCl расплавах, а также с фторборат и фторсиликат-ионами в хлоридно-фторидном расплаве KCl-KF.

Реализован электрохимический синтез порошков интерметаллидов диспрозия с ионами металлов триады железа $DyMe_5$, $DyMe_3$, $DyMe_2$ (Me – Ni, Co, Fe) в расплавах KCl-NaCl-CsCl и KCl-NaCl, а также боридов и силицидов диспрозия в расплаве KCl-KF.

Практическая значимость работы

Разработаны физико-химические основы метода высокотемпературного электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия с металлами триады железа, бором и кремнием.

Установлены параметры (потенциал электролиза, плотность тока) электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия с металлами триады железа, бором и кремнием в лабораторных электролизёрах.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии электрохимического получения ультрадисперсных порошков интерметаллидов и тугоплавких соединений диспрозия с металлами триады железа, бором и кремнием.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных автором данных основывается на применении современных электрохимических методов (циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия, потенциостатический и гальваностатический электролиз), физических методов (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, атомно-

эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой) с использованием современного сертифицированного оборудования и обработки результатов с использованием современных компьютерных технологий. Достоверность также подтверждена воспроизводимостью и взаимосогласованностью результатов.

Публикации и апробация работы

По результатам работы опубликованы 11 работ, в том числе: 3 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, 1 статья РИНЦ и 7 тезисов докладов на научных конференциях.

Результаты диссертации были представлены на XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург 2023 г.); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2024» (г. Минск, Республика Беларусь, 2024 г.); 3-ей Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» посвященной памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024), г. Москва; Третьей Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (п. Эльбрус 2024 г.); XXII-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (п. Сириус 2024 г.); конференции «Лунинские чтения», Химический факультет МГУ (г. Москва, 2025 г.)

Соответствие автореферата содержанию диссертации

Автореферат соответствует содержанию диссертации. В нем представлено содержание работы, приведены научная новизна и практическая значимость исследования, положения, выносимые на защиту, сформулированы выводы и заключение.

Оформление диссертации

Диссертация и автореферат хорошо оформлены в соответствии с ГОСТ 7.0.11-2011. Диссертация содержит большое количество графического материала, который выполнен в хорошем качестве. Текст написан ясным и научным языком, в нем практически отсутствуют грамматические неточности.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Подходы, предложенные в диссертации при проведении электрохимических исследований и получению интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия, могут быть использованы при выполнении научно-исследовательских работ в Институте

высокотемпературной электрохимии УРО РАН (г. Екатеринбург), Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), Институте металлургии УРО РАН (г. Екатеринбург), Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева, ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (г. Апатиты), Высокотехнологическом научно-исследовательском институте имени академика А.А. Бочвара (г. Москва).

Замечания по содержанию работы

1. При исследовании процессов электровосстановления автор использует один диагностический критерий метода циклической вольтамперометрии: исходящая из начала координат линейная зависимость тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала. На основании этой зависимости делается вывод об обратимости электрохимических процессов. Однако такая же зависимость справедлива и для необратимых процессов (З. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа: Мир, 1974, с. 213). Для того, чтобы отличить обратимый процесс от необратимого необходимо использование, по крайней мере, еще одного диагностического критерия – зависимость потенциала пика от скорости поляризации.
2. При изучении процесса разряда комплексов Dy(III) на вольфрамовом катоде в солевом расплаве KCl–NaCl–CsCl расчет числа электронов проводился по уравнению E_p-$E_{p/2}$=2.22RT/nF, справедливому для обратимого процесса с образованием растворимого продукта. В то же время на электроде осаждается металл, что подтверждается острым пиком растворения на циклической вольтамперограмме (стр. 36, рис. 1.4) и задержкой потенциала на хронопотенциограмме разомкнутой цепи (стр. 39, рис. 1.7).
3. Требует пояснения отсутствие пиков на вольтамперограммах, отвечающих образованию интерметаллических соединений при разряде комплексов Co, Ni, и Fe на W–электроде в расплавах KCl–NaCl–CsCl и KCl-NaCl, поскольку на равновесных диаграммах W – (Co, Ni, Fe) имеются интерметаллические соединения.
4. Автором установлено, что разряд комплексов Fe(III) до металла в расплаве KCl-NaCl происходит в одну стадию, а процесс электроокисления является двухстадийным Fe→Fe(II)→Fe(III). Таким образом, комплексы Fe(II) являются стабильными в данном расплаве и в катодном процессе должна наблюдаться волна перезаряда Fe(III) → Fe(II).

5. Анализ равновесной диаграммы состояния Dy – Ni (стр. 85, рис. 3.1) показывает, что фазы $Dy_2Ni_7/DyNi_5$ и $DyNi_5/Ni$ не могут находится в термодинамическом равновесии. В работе (Yasuda K., Koboyashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten KCl–NaCl–$DyCl_3$ // Electrochim. Acta. 2013. V.106. P.293-300.) два плато на хронопотенциограмме разомкнутой цепи были интерпретированы как отвечающие реакциям:

$$7/3DyNi_5 + Dy(III) + 3e^- \rightleftarrows 5/3Dy_2Me_7$$

$$5Ni + Dy(III) + 3e^- \rightleftarrows DyNi_5$$

Однако авторы отмечают, что эти два плато не соответствуют термодинамическому сосуществующему состоянию и что указанные реакции не являются равновесными.

6. Исследование электровосстановления KBF_4 в расплаве KF-KCl на электроде из вольфрама установило наличие двух волн на вольтамперограмме, что может свидетельствовать о двухстадийном процессе или разряде бора из двух различных электроактивных частиц – хлоридно-фторидных и фторидных комплексов бора. На мой взгляд, волна при более положительном потенциале относится к образованию борида вольфрама. Вольфрам в данном случае не является индифферентным электродом. При использовании индифферентного электрода из серебра как показано в ряде работ наблюдается лишь одна волна разряда комплексов бора.
7. При описании процессов формирования соединений автором рассматривается реакционная взаимная диффузия компонентов соединения. По-моему мнению, процесс разряда и образование соединения является единым электрохимическим актом.
8. В диссертации все соединения получены в «кинетическом режиме», поэтому важным представляется определение предельной диффузионной плотности тока электроположительных компонентов расплава, поскольку при потенциостатическом электролизе потенциал синтеза соединения зависит от конструкции электрохимической ячейки.

Высказанные замечания не снижают научную и практическую значимость работы. Ряд замечаний являются дискуссионными, а комментарий 8 носит рекомендательный характер.

Заключение

Диссертация Хотова Астемира Андзоровича. «Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия в галогенидных расплавах»

представляет собой законченную квалификационную работу. В работе исследованы сложные, с электрохимической точки зрения электродные процессы, и синтезированы интерметаллические и тугоплавкие соединения на основе диспрозия. Результаты, полученные диссертантом, имеют научную и практическую ценность. Тема диссертации соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.6. Электрохимия. Диссертационная работа соответствует пунктам 1, 4, 5 и 8 согласно формуле специальности 1.4.6. Электрохимия.

Считаю, что диссертация Хотова Астемира Андзоровича «Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия в галогенидных расплавах» отвечает всем требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 №842 в действующей редакции), а ее автор Хотов Астемир Андзорович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент 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 Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр Российской академии наук»

Кузнецов С.А.

27.08.2025 г.

184209 Мурманская область, г. Апатиты
Академгородок 26а
тел. 7 81555 79 730
s.kuznetsov@ksc.ru

Подпись Кузнецова С.А. заверяю
Ученый секретарь ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН
кандидат технических наук Васильева Т.Н.