ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Чухванцева Дениса Олеговича
«Электрохимический синтез гексаборидов лантана, гадолиния, самария и европия в хлоридно-оксидных расплавах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9.
Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Чухванцева Дениса Олеговича выполнена в лаборатории расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН). Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 173 наименования, содержит 59 рисунков и 26 таблиц.

Во введении обоснована актуальность исследования электрохимического синтеза гексаборидов редкоземельных металлов в хлоридно-оксидных расплавах, сформулированы цели и задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, перечислены методы исследования, указаны положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы, сведения об апробации и личный вклад автора в работу.

В первой главе приведены основные сведения об особенностях структуры гексаборидов и их свойствах. Подробно описаны основные способы получения гексаборидов такие как: твердофазный синтез, осаждение из газовой фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и электрохимический синтез с использованием солевых расплавов. Автором сделан вывод о существенных преимуществах электрохимического метода с использованием в качестве реакционных сред расплавленных солевых электролитов. В качестве электролитов были выбраны хлоридно-оксидные расплавы для работы с которыми не требуется создание инертной газовой атмосферы, и они позволяют синтезировать как индивидуальные гексабориды редкоземельных металлов (РЗМ), так и смешанные гексабориды кальция и РЗМ.

Во второй главе подробно описана подготовка исходных реактивов, использованных в экспериментальных исследованиях. На основании исследований застывших плавов методами ИК- и Раман-спектроскопии на примере Gd_2O_3 показано, что растворение оксидов РЗМ в расплаве хлорида кальция происходит при условии одновременного присутствия оксидов кальция и бора. После растворения CaO они взаимодействуют друг с другом. Образовавшийся метаборат кальция $Ca(BO_2)_2$ диссоциирует на катион кальция и

анионный комплекс BO_2^{2-}, который реагирует с оксидом РЗМ с образованием ортобората лантанида $LnBO_3$. С использованием метода циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза автором установлено, что при потенциале -0,8 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения на серебряном катоде разряжаются ионы бора. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону, примерно на 0,2 В, начинает Dпроисходить совместный разряд ионов бора и металла (Ca, La, Gd, Sm, Eu) с образованием гексаборидов.

В третьей главе показано, что тонкий аморфный слой оксида бора на поверхности расплава $CaCl_2$ ограничивает протекание процессов гидролиза и препятствует образованию в расплаве оксихлоридных или карбонатных соединений, появление которых приводит к сильному загрязнению продукта электролиза. На примере системы La-B. показана принципиальная возможность синтеза индивидуальных гексаборидов РЗМ электрохимическим синтезом. В тоже время в системе Gd-B при плотности тока 0,2 А/см^2 получена смесь фаз: GdB_6, GdB_4, CaB_6, а при увеличении катодной плотности тока, наблюдается образование двухфазного продукта $CaGdB_6$ и $CaGdB_4$. Установлено влияние плотности тока на выход по току при электрохимическом синтезе LaB_6.

В четвертой главе показана принципиальная возможность получения смешанных гексаборидов различного состава. На примере систем Sm-B и Eu-B установлено, что состав твердого раствора зависит от соотношения концентраций оксидов лантанида и кальция. В тоже время в системе La-B, образование смешанного соединения ограничено по составу из-за различия степеней окисления лантана и кальция. Гранулометрический анализ показал, что размер частиц смешанных гексаборидов оказался больше индивидуальных. 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

Гексабориды редкоземельных металлов (РЗМ) вызывают практический и научный интерес благодаря их уникальным свойствам, таким как низкая работа выхода электрона, устойчивое удельное сопротивление, низкий коэффициент линейного расширения в широком температурном диапазоне, способность поглощать тепловые нейтроны и особенностям магнитных свойств. Возрастающий спрос на эти уникальные материалы вызывает необходимость создания новых перспективных энерго- и ресурсосберегающих

способов их получения. Автором диссертации выбран синтез в расплавленных солях, для реализации которого не требуется сложного оборудования и высоких температур, свойственных твердо- и газофазным методам и методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Научная новизна и теоретическая значимость

Впервые хлоридно-оксидные расплавы, типа $CaCl_2$-CaO-Ln_2O_3-B_2O_3 использованы для электрохимического синтеза индивидуальных гексаборидов лантана и гадолиния, а также смешанных гексаборидов кальция и РЗМ.

Исследованы процессы растворения оксидов РЗМ в расплаве хлорида кальция и электрохимического синтеза гексаборидов РЗМ на серебряном и молибденовом катодах.

Впервые показано, что наличие плотного слоя из оксида бора, находящегося на поверхности расплава хлорида кальция из-за разности плотностей, препятствует протеканию процессов гидролиза.

Практическая значимость работы

Результаты диссертационного исследования могут служить научной основой для разработки новой электрохимической технологии получения гексаборидов редкоземельных элементов различного функционального назначения в хлоридно-оксидных расплавах.

Экспериментально установлены оптимальные параметры (плотность тока, концентрация компонентов) для электрохимического синтеза как индивидуальных, так и смешанных гексаборидов в хлоридно-оксидных расплавах.

Практическая новизна и оригинальность подходов подтверждены двумя патентами РФ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных автором данных основывается на применении современных электрохимических методов (циклическая вольтамперометрия, потенциостатический и гальваностатический электролиз), физических методов (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, спектроскопия комбинационного рассеяния) с использованием современного сертифицированного оборудования. Достоверность также подтверждена воспроизводимостью и взаимосогласованностью результатов.

Публикации и апробация работы

По результатам исследований опубликовано 12 печатных работ, среди которых 4 публикации в журналах из перечня ВАК, 6 тезисов на конференциях и 2 патента РФ.

Результаты работы представлены на конференциях с международным участием: 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (2018), XXI Менделеевский съезд общей и прикладной химии (2019), XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (2020), Международная конференция "MELTS" (2021), первый всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (2022).

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, которые выполнены с применением современных компьютерных программ. К сожалению, автором допущен ряд неточностей в тексте.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Подходы, предложенные в диссертации при проведении электрохимических исследований и осаждению покрытий, могут быть использованы при выполнении научно-исследовательских работ в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ФГАОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова», ФГУБН «Институт металлургии УРО РАН», ФГУБН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева», ФИЦ «Кольский научный центр РАН».

Замечания по содержанию работы

1. Автором установлено, что формирование гексаборидов происходит за счет деполяризации при сдвиге катодного потенциала на 0.2 В относительно процесса разряда бора. К сожалению, в диссертации не указаны потенциалы разряда комплексов кальция и редкоземельных металлов на инертном электроде, величины деполяризации и потенциалы синтеза, которые могут быть рассчитаны (G. Kaptay, S.A. Kuznetsov. Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts // Plasmas and Ions. 1999. V. 2. P.45-56. Eq. 8b). На мой взгляд, не исключен и вариант

синтеза боридов за счет образования и разряда гетероядерных комплексов, в которых редкоземельные металлы и бор имеют связь через кислородные мостики.

2. Согласен, что хлоридно-оксидные электролиты имеют определенные преимущества перед хлоридными и хлоридно-фторидными электролитами. Однако хлоридно-оксидные электролиты имеют определенное время применения, что связано при использовании анода из углерода с появлением и накоплением в расплаве карбонат-ионов за счет реакции $CO_{2(г)} + O^{2-} \leftrightarrow CO_3^{2-}$. Кстати, для описания анодного процесса вместо уравнений (39-40) лучше использовать уравнения электрохимической адсорбции и десорбции.
3. Необходимо обсуждение влияния катодной плотности тока на выход по току. Например, при синтезе LaB_6 (стр. 61, табл. 12) при катодной плотности тока 0.3 А/см^2 выход по току составляет 30.6 %, при 0.4 А/см^2 – 86.3%, а при 0.5 А/см^2 – 44.8%. Какие побочные процессы приводят к значительному уменьшению выхода по току при плотности тока 0.3-0.5 А/см^2?
4. Требует более подробного описания процесс коррозии алундового тигля. В диссертации на стр. 60 приведена реакция $La_2O_3 + Al_2O_3 = 2\ LaAlO_3$, но реально в расплаве нет La_2O_3. Не ясно, почему автор не использовал тигель из инертного материала. Так, например, при синтезе твердых растворов гексаборида самария с гексаборидом кальция содержание алюминия в катодном осадке соизмеримо с концентрацией самария (стр. 91, табл. 23).
5. На вольтамперных кривых рис. 12 и 13 волна при потенциале -1.26 В соотносится с адсорбцией кислорода на поверхности электрода из серебра и представлена реакция: $O^{2-} \leftrightarrow O_{2\ адс.}$ (стр. 37). Для адсорбционного процесса должно быть: $O^{2-}_{расплав} \leftrightarrow O^{2-}_{адс.}$
6. На циклической вольтамперограмме (стр. 42, рис. 17) две волны отнесены к образованию боридов. Поскольку в данном солевом расплаве на катоде получен лишь LaB_6, необходимо пояснение природы этих волн.
7. Имеются также следующие замечания: расплав NaCl-KCl не эвтектическая смесь (стр. 20); в уравнениях (21), (23) и (25) в левой части уравнений должен быть коэффициент 2; в уравнении (39) должно быть 10.5 O^{2-} вместо 5.25 O_2^{2-}; по тексту диссертации используется неудачный термин «разряжение ионов», должно быть разряд ионов; в подрисуночных подписях к дифрактограммам (рис. 25-28) после 2Θ ошибочно указаны ^oC.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение

Диссертация Чухванцева Д.О. «Электрохимический синтез гексаборидов лантана, гадолиния, самария и европия в хлоридно-оксидных расплавах» представляет собой законченную квалификационную работу. В работе исследованы сложные, с электрохимической точки зрения, катодные процессы в хлоридно-оксидных расплавах и синтезированы бориды редкоземельных металлов. Результаты, полученные диссертантом, имеют научную и практическую ценность. Тема диссертации соответствует паспорту заявленной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии. Диссертационная работа соответствует пунктам 1 и 4 согласно формуле специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Считаю, что диссертация Чухванцева Дениса Олеговича «Электрохимический синтез гексаборидов лантана, гадолиния, самария и европия в хлоридно-оксидных расплавах» отвечает всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 №842 в действующей редакции), а ее автор Чухванцев Д.О., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент
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 Сергей Александрович

30.09.2024 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 КНЦ РАН
кандидат технических наук Васильева Т.Н.