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

Диссертация Дениса Олеговича Чухванцева состоит из введения, четырех глав и заключения; содержит 119 страниц машинописного текста, 59 рисунков и 26 таблиц. Библиографический список включает 173 ссылки.

Актуальность темы исследования, посвященного разработке научно-практических основ малозатратного метода синтеза индивидуальных и смешанных гексаборидов редкоземельных металлов, не вызывает сомнений. Эти соединения востребованы в различных отраслях современной техники. Во введении перечислены конкретные области применения для различных гексаборидов РЗМ и показаны преимущества их электросинтеза в хлоридно-оксидных расплавах.

Новизна и научная значимость работы заключаются в установлении закономерностей растворения оксида гадолиния как типичного представителя оксидов РЗМ в расплаве $CaCl_2$ и электросинтеза гексаборида этих металлов на серебряном и молибденовом электродах на примере LaB_6. Автор описывает механизмы этих сложных процессов на основе своих экспериментальных данных и термодинамических расчетов, учитывая сведения, известные из литературы.

Практически важными являются определенные Д.О. Чухванцевым параметры (плотность тока, концентрация компонентов) электрохимического синтеза как индивидуальных, так и смешанных гексаборидов в хлоридно-оксидных расплавах, которые могут быть использованы для совершенствования технологии их получения.

Диссертация логично построена, ее разделы взаимосвязаны. В литературном обзоре, представленном в первой главе, подробно описаны структура и свойств гексаборидов редкоземельных металлов, проведен анализ известных методов их синтеза и обоснован выбор автором электрохимического метода с хлоридно-оксидным электролитом в качестве рабочей среды, при использовании которого не требуется

создания инертной газовой атмосферы. Часть литературных сведений автор приводит в начале каждой из трех последующих глав, чтобы обосновать поставленные в них задачи и выбранные методики.

Во второй главе описана подготовка исходных реактивов: хлорид кальция и оксид бора сушили при вакуумировании, а затем плавили в атмосфере аргона; оксиды кальция и РЗМ прокаливали при вакуумировании. Аттестация с помощью рентгенофазового анализа показала, что в результате такой очистки из оксидов были удалены влага и примеси гидроксидов. Растворение оксидов РЗМ в расплаве $CaCl_2$ изучали методом изотермического насыщения на примере оксида гадолиния. Чтобы удалить кислородсодержащие примеси из хлорида кальция, автор предпринимает дополнительную очистку этой соли барботированием сухого хлороводорода через расплав в рабочей ячейке. Затем добавляет в расплав ступенчато оксид гадолиния, оксид бора, оксид кальция. Анализ проб расплава после изотермической выдержки на каждой из ступеней позволил предложить механизм растворения оксидов РЗМ в хлориде кальция, согласно которому растворенный оксид кальция взаимодействует с оксидом бора с образованием метабората кальция. Он диссоциирует на катион кальция и анионный комплекс BO_2^-, который вступает в реакцию с оксидом РЗМ с образованием ортобората лантаноида.

Важным разделом диссертационной работы является изучение закономерностей осаждения гексаборидов РЗМ из хлоридно-оксидного расплава на инертном серебряном электроде методами ЦВА и потенциостатического электролиза. При катодной поляризации электрода в расплаве безводного $CaCl_2$ обнаружены две волны и один пик. Волну при -0.6 В автор связывает «с восстановлением CaO из комплекса $\{[(CaOH)_2^{2+}]\}_{р\text{-}р}$ по реакции:

$$[(CaOH)_2^{2+}] + 2e^- \rightarrow 2CaO + \{H_2\}_{р\text{-}р}»$$

Вообще-то в этой реакции восстанавливается водород.

Пик при потенциале -1,26 В, по мнению автора, обусловлен «адсорбцией кислорода на поверхности серебряного катода по обратимой реакции

$$O^{2-} \leftrightarrow O_{2\ адс}».$$

Реакция не уравнена и вряд ли возможна на катоде. В этой области потенциалов более вероятна десорбция кислорода $O_{адс} + 2e^- = O^{2-}$.

Со следующим утверждением «Катодная волна потенциале -1,36 В связана с разряжением ионов кальция из CaO по реакции $Ca^{2+} + 2e^- = Ca$», можно согласиться, если удалить из него ремарку о происхождении ионов кальция. Их источником может быть и хлорид кальция, основная составляющая расплава.

При обратном ходе катодной кривой автор видит одну волну растворения кальция при -0,95 В. На мой взгляд, этот участок графика больше похож на сдвоенный пик.

При добавлении оксидов бора и кальция к расплаву безводного хлорида кальция на катодной кривой появляются 3 волны (при - 0,8, - 0,95 и - 1,68 В). Чтобы понять их происхождение, автор проводит электролиз при потенциалах - 0,8, -1,0, и -1,25 В. Анализ РФА и КРС спектров поверхности электрода после эксперимента убедительно показывает, что при потенциале -0,8 В на катоде разряжаются ионы бора, вблизи -1,0 В начинается совместное восстановление ионов B^{3+} и Ca^{2+}, а при -1,35 В осаждается в заметных количествах гексаборид кальция.

При добавлении к безводному $CaCl_2$ оксида лантана наряду с B_2O_3 и CaO две катодные волны (при - 0,8, - 0,95 В) сохраняются и появляется дополнительная волна при -1,6 В. Продукт электролиза при этом потенциале имеет сиреневый цвет и соответствует, согласно РФА, гексабориду лантана. На этом основании автор на с. 42 несколько неожиданно утверждает, что катодная волна при -0,95 В соответствует началу соосаждения бора и лантана, хотя в первом абзаце на этой же странице связывал ее с началом совместного разряжения ионов бора и кальция.

В третьей главе показана принципиальная возможность электрохимического синтеза гексаборидов редкоземельных металлов в хлоридно-оксидном расплаве на примере систем La–B и Gd–B. В двухэлектродной ячейке при различной плотности тока проведен электролиз расплава $CaCl_2$, к которому были добавлены оксиды бора и РЗМ. Хлорид кальция не обезвоживали, инертную атмосферу не создавали, поэтому добавлять оксид кальция не было необходимости. Он образовывался в результате гидролиза хлорида кальция, однако гидроксо-группы, которые также были продуктом гидролиза, удаляли с помощью очистного электролиза.

В случае расплава с оксидом лантана были получены осадки, для которых отношение бора и лантана, по данным элементного анализа, составило 6,14 – 6,23, а параметры кристаллической решетки, согласно расчетов по результатам РФА, оказались близки к эталонным значениям для $LaB_{5.832}$ и LaB_6. Ближе всего к эталонам подходил гексаборид лантана, синтезированный при плотности тока 0,4 А/см^2, выход по току тоже был максимален в этом случае (86%). В результате электролиза расплава, к которому добавили оксид гадолиния, были получены осадки, стехиометрия которых отвечала смешанным соединениям $Gd_{0,74}Ca_{0,26}B_{6,5}$, $Gd_{0,27}Ca_{0,73}B_{6,25}$ и $Gd_{0,12}Ca_{0,87}B_{6,3}$ при плотностях тока 0,2. 0,3 и 0,4 А/см^2 соответственно, а параметры кристаллических решеток были близки к эталонам для гекса- и тетраборидов для продуктов электролиза при 0,3 и 0,4 А/см^2. При плотности тока 0,2 А/см^2 в катодном осадке содержалась третья фаза - CaB_6.

Ни в одном из полученных осадков не было обнаружено оксихлоридов РЗМ и карбоната кальция, которые, согласно термодинамическим расчетам, могли образоваться в ячейке. Поэтому была выполнена серия экспериментов с расплавами $CaCl_2 + B_2O_3 + LaOCl$ и $CaCl_2 + CaO + La_2O_3$. В присутствии оксихлорида лантана на электроде был получен гексаборид лантана, загрязненный оксихлоридом, при электролизе расплава с оксидом кальция осадок содержал и оксихлорид лантана, и карбонат кальция. Автор делает вывод о защитной функции оксида бора на поверхности расплава, препятствующего протеканию гидролиза хлорида кальция. Но оксид кальция во 2 главе добавляли в расплав безводного $CaCl_2$ априори, без всякого гидролиза, а карбонат почему-то не образовывался.

В четвертой главе была поставлена и успешно выполнена задача электрохимического синтеза смешанных гексаборидов кальция и самария, кальция и европия, кальция и лантана.

Таким образом, Денис Олегович Чухванцев при выполнении диссертационной работы проявил недюжинное мастерство и добросовестность экспериментатора, тщательно изучил и проанализировал литературные сведения и внес свою лепту в понимание сложных, не всегда очевидных процессов растворения оксидов РЗМ в расплаве хлорида кальция и электрохимического синтеза боридных соединений в этой среде.

Достоверность результатов не вызывает сомнений, поскольку они получены с применением современного сертифицированного оборудования: дифрактометра Rigaku D/MAX–2200, 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, измерительного комплекса AUTOLAB. Полученные данные внутренне непротиворечивы и обладают хорошей воспроизводимостью.

Соответствие автореферата содержанию диссертации

Автореферат по своему содержанию, актуальности, целям, задачами, теоретической и практической значимости, степени разработанности и основным результатам соответствует диссертации.

Содержание диссертации достаточно полно отражено в 12 научных работах, включая 4 статьи в журналах из перечня ВАК и 2 патента Российской Федерации. Работа апробирована на международных конференциях, таких как 16-я Международная конференция IUPAC по химии материалов при высоких температурах (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) и первый всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (2022).

Оформление диссертации

Диссертация написана научным языком, оформлена в соответствии с ГОСТ 7.0.11-2011. К сожалению, в ней встречаются ошибки, описки, неточности, например, «карцевой» (с. 29); «хлоридсебрянный», «стеклокуглеродный» (с.36); «связанна» (с.39)

с.23. Ca(OH)Cl назван гидрохлоридом кальция

с.31. На рисунке 5 ось абсцисс озаглавлена «Атомный процент, %», хотя показывает содержание B_2O_3.

с. 42. «Проведён потенциостатический электролиз при потенциале – 1,6 В». Был выполнен РФА полученного осадка (рисунок 18), но под дифрактограммой на рисунке указан другой потенциал -1,7 В».

Замечания и вопросы по содержанию работы

1. Для выяснения соответствия катодных волн восстановления и анодных волн электроокисления диссертанту желательно было бы провести съемку ЦВА до различных потенциалов возврата, соответствующих завершению каждой волны восстановления.

2. К сожалению, диссертант не воспользовался методом хронопотенциометрии разомкнутой цепи для подтверждения потенциалов выделения как двухкомпонентных, так и трехкомпонентных фаз боридов кальция и лантанидов.

3. На рис.17 первая волна (La-B) на 0,8-0,9 В положительнее потенциала электровосстановления ионов лантана. Для такой деполяризации выделения лантана на предварительно выделившемся боре необходимо, чтобы $\Delta G_{обр}(LaB_6)$ составляло порядка -300 кДж/моль. Подтверждаются ли эти значения литературными данными $\Delta G_{обр}(LaB_6)$ и результатами рентгенофазового анализа продуктов потенциостатического электролиза?

4. Чем объясняется сдвиг кривых ЦВА в область отрицательных потенциалов на рис. 14 при добавлении оксидов бора и кальция к расплаву $CaCl_2$?

5. Как меняется состав катодного продукта в зависимости от продолжительности электролиза?

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на высокую оценку диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Чухванцева Дениса Олеговича «Электрохимический синтез гексаборидов лантана, гадолиния, самария и европия в хлоридно-оксидных расплавах» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития технологии электрохимических процессов задача: разработаны научно-практические основы малозатратной технологии электрохимического синтеза востребованных современной техникой гексаборидов РЗМ и кальция в хлоридно-оксидных расплавах. Выводы являются достоверными и не вызывают сомнений, а полученные научные результаты имеют фундаментальное значение и значительную теоретическую и практическую ценность. Тема диссертации соответствует паспорту заявленной специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» и отрасли науки. Направления исследований отвечают следующим пунктам паспорта специальности: п.1 «теоретические основы электрохимических и химических процессов электросинтеза» гексаборидов в расплавах; п.4 «технология электрохимического синтеза» индивидуальных и смешанных гексаборидов РЗМ и кальция в хлоридно-оксидных расплавах.

Считаю, что диссертационная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а её автор Чухванцев Денис Олегович 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
кафедрой неорганической и физической химии
Кабардино-Балкарского государственного Кушхов Хасби Билялович
университета имени Х.М. Бербекова, 21.10.2024

360004,Кабардино-Балкарская Республика,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
т.+79287196727; E-mail:hasbikushchov@yahoo.com

Подпись Кушхова Х. Б. заверяю
Ученый секретарь КБГУ
доктор филологических наук, профессор И.В. Ашинова