Отзыв

на диссертацию Чухванцева Дениса Олеговича

«Электрохимический синтез гексаборидов лантана, гадолиния, самария и европия в хлоридно-оксидных расплавах»,

представленную на соискание ученой кандидата химических наук по специальности 2.6.9. «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Актуальность работы очевидна. Бориды редкоземельных металлов (РЗМ) имеют уникальные электрофизические свойства. Идея использовать относительно низкоплавкий оксидно-хлоридный расплав на основе соединений кальция может дать большие преимущества перед другими солевыми расплавами с точки зрения снижения энергетических затрат на проведение процесса. Этот расплав уникален относительно высокой растворимости CaO в нём, поэтому можно ожидать, что растворимость электроактивных оксидов РЗМ в этом расплаве позволит организовать электролиз с достаточно высокой катодной плотностью тока, подходящей для промышленного процесса. Кальцийсодержащий хлоридный электролит хорошо растворяется в воде, поэтому отмывка тугоплавкого дендритного или порошкового осадка от данного электролита не вызовет серьёзных проблем. Наконец, этот состав электролита способствует увеличению коррозионной стойкости конструкционных материалов аппаратуры в этой среде при температуре $T=820^0C$ по сравнению с фторидными расплавами, где растворимость оксидов РЗМ выше.

Сделан обширный литературный обзор. Диссертант попытался максимально упростить процесс получения боридов РЗМ и отказался от инертной атмосферы над расплавом в пользу атмосферного воздуха, что является методологической ошибкой. Дело в том, что бориды РЗМ чрезвычайно чувствительны к наличию примесей и могут при высоком их содержании относительно легко терять свои уникальные теплофизические и электрические свойства. Будучи знакомым с проблемами очистки кальцийсодержащих расплавов от следов влаги и кислорода, утверждаю, что предлагаемый автором барботаж сухого хлороводорода через кальцийсодержащий хлоридный расплав в течении 2 часов крайне неэффективен, требуются времена обработки на порядок больше. Другая проблема, связанная с большим содержанием

примесей в полученных продуктах – это их гранулометрический состав. Дендриты гексаборидов РЗМ имеют чрезвычайно развитую поверхность по сравнению с монокристаллами или жидкой фазой. Используемая в работе отмывка осадка водным раствором HCl неизбежно вносит дополнительные примеси в готовый продукт, а это влияет как на чистоту, так и на морфологию осадков гексаборидов РЗМ. Наиболее грязный реактив, используется в качестве исходного материала – $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ марки «ч», следовательно можно ожидать, что содержание основного вещества в нем от 90 до 95 масс. %. Если автор претендует на получение степени кандидата химических наук, значит, основное внимание должно быть направлено на вскрытие механизмов процессов, происходящих в ячейке, а, значит, и на грамотное управление этими процессами. Просто подбор технологических параметров, пусть и оптимальных – это скорее подходит для претендента на степень кандидата технических наук. При установлении механизма процесса лучше работать с чистыми реактивами, чтобы не принять ошибочное решение из-за влияния примесей на ход реакции.

Диссертация не отредактирована, много описок и неточностей в тексте. Неясно, каким образом контролировалось содержание оксидсодержащих примесей в катодном осадке. Практическая ценность работы подтверждается соавторством Чухванцева Д.О. в двух патентах Российской Федерации: 2781278; 2722753.

По тексту диссертации есть несколько замечаний и вопросов:

1. Без выявления механизма и, главное, кинетики растворения B_2O_3 и оксидов РЗМ, а также CaO в расплаве нельзя точно представить концентрацию электроактивных примесей в нем в ходе процесса, а следовательно, нельзя грамотно организовать электролиз в промышленном масштабе.
2. Почему нигде в обсуждении процессов в ячейке не присутствует возможность образования одновалентного иона Ca^+, который должен давать волны на вольтамперных зависимостях?
3. Почему не заменили материал тигля, когда выявили загрязнения Fe и Cu? Разрушение корунда по вашему мнению идет интенсивнее при максимальной катодной плотности тока 0.5 $А/см^2$, тогда чисто химическая реакция $La_2O_3 + Al_2O_3$

=2LaAlO3 не верна, у вас идёт именно электрохимическое разрушение тигля. Может с оксидом алюминия реагирует раствор металлического лантана?

4. Вы уверены, что при анодном процессе идет выделение равновесной по реакции Будуара концентрации CO и CO_2 Согласно монографии Троицкого И.А. «Металлургия алюминия» Металлургия 1977 с.231 первичным анодным газом при электролизе криолит-глиноземного расплава является CO_2,а не CO., как можно ожидать по реакции Будуара.

Имеющиеся замечания не снижают общей положительной оценки работы. По своей актуальности, новизне и качеству результатов, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует критериям раздела II “Положения о поряде присуждения ученых степеней (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 №842 с изменениями на 11.09.2021). Считаю, что автор диссертации Чухванцев Денис Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Представленная к защите диссертация является итогом научной деятельности Чухванцева Дениса Олеговича. Результаты исследований нашли отражение в 4 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 6 тезисов докладов в материалах международных и российских конференций,

Доцент кафедры металлургии цветных металлов
Института новых материалов и технологий УрФУ,
Кандидат химических наук
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 17,
тел.+7 (343) 3754611,
e-mail: o.v.chemezov@urfu.ru / О.В.Чемезов /

Чемезов Олег Владимирович

Подпись О.В. Чемезова заверяю,
Ученый секретарь, канд. техн. наук / В. А. Морозова /
11.11.2024