УТВЕРЖДАЮ
Директор ИМЕТ УрО РАН,
академик РАН, профессор,
доктор физико-математических наук

_____ А. А. Рempель
подпись

«01» октября 2024 г.

М.П.

ОТЗЫВ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук 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.

Актуальность темы работы связана с разработкой теоретических и практических основ электрохимического синтеза индивидуальных и смешанных гексаборидов РЗМ и кальция из хлоридно-оксидных расплавов. Разработка новых энерго- и ресурсосберегающих методов получения гексаборидов, которые обходятся без дорогостоящего оборудования и высоких температур, свойственных традиционным твердо- и газофазным методам, является актуальной задачей. Научное обоснование таких перспективных методов, как электросинтез в расплавленных солях, весьма важно по причине сложностей, возникающих при производстве смешанных гексаборидов щелочноземельных и редкоземельных металлов и связанных с высокими требованиями к оборудованию и сырью, а также энергозатратностью используемых высокотемпературных технологий.

Важность поставленных задач для развития науки. Гексабориды РЗМ и ЩЗМ характеризуются низкой работой выхода электрона, стабильным удельным сопротивлением, низким коэффициентом линейного расширения в широком температурном диапазоне, а также способностью поглощать тепловые нейтроны и наличием специфических магнитных свойств. Эти перспективные материалы для целого ряда научно-технических и технологических приложений ранее получали относительно сложными и затратными способами. Поставленные в работе задачи определяют физико-химическое и электрохимическое обоснование развития новых методов получения указанных материалов.

Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов. Впервые хлоридно-оксидные расплавы $CaCl_2$ – CaO – Ln_2O_3 – B_2O_3 были применены для электрохимического синтеза индивидуальных гексаборидов лантана и гадолиния, а также для получения смешанных гексаборидов кальция и редкоземельных металлов ($Ca_xLn_{1-x}B_6$, где Ln = La, Sm, Eu). Предложены механизмы растворения оксидов редкоземельных металлов в расплаве хлорида кальция и образования гексаборидов на катодах из серебра и молибдена. Экспериментально установлено, что плотный слой оксида бора на поверхности расплава хлорида кальция предотвращает образование оксихлоридных шламов.

Производственно-ориентированными являются экспериментально установленные оптимальные параметры электрохимического синтеза гексаборидов – в частности, плотность тока и концентрации компонентов. Таким образом, диссертационная работа обладает **научной новизной** и **практической значимостью**.

Достоверность результатов подтверждается тщательной подготовкой и проведением экспериментов на сертифицированном оборудовании, а также воспроизводимостью результатов.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа выполнена в лаборатории расплавленных солей Института высокотемпературной

электрохимии УрО РАН. Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков и 26 таблиц.

Во введении отражены актуальность работы, её цель и задачи исследования, научная новизна и положения, выносимые на защиту. Основному содержанию каждой из четырех глав предшествует анализ литературных источников по рассматриваемой проблеме, из которого закономерно вытекают поставленные цели и решаемые задачи. Отдельные главы между собой логически связаны, хорошо структурированы, каждая заканчивается выводами.

Диссертационная работа обладает **внутренним единством**, имеет чёткую и логическую структуру. Первая глава начинается с детального обзора строения и свойств гексаборидов РЗМ, затем представлен анализ всех известных методов их получения. Оцениваются преимущества и недостатки каждого метода. Дано обоснование преимуществ предложенного автором электрохимического метода синтеза.

Вторая глава начинается с обзора литературных данных о взаимодействии компонентов использованных электролитов и их растворимости в расплаве хлорида кальция. В экспериментальной части рассматриваются результаты исследования растворимости оксидов редкоземельных металлов в этом расплаве и закономерности формирования гексаборидов на поверхности катода. Проведено обобщение экспериментальных данных и предложены механизмы растворения оксидов РЗМ и образования гексаборидов.

В третьей главе рассмотрены условия получения боридов РЗМ электрохимическим методом на примере систем La-B и Gd-B, а также влияние на химические процессы образования шламов - оксихлоридов РЗМ и карбоната кальция в расплаве $CaCl_2$ – La_2O_3. Выявлены оптимальные параметры электролиза для синтеза индивидуальных гексаборидов с наибольшим выходом по току.

В четвертой главе показана принципиальная возможность получения смешанных гексаборидов различного состава. На примере систем Sm-B и Eu-B продемонстрировано, что состав твердых растворов зависит от соотношения концентраций оксидов лантаноида и кальция.

В заключении проведено обобщение полученных результатов, сформулированы выводы по работе в целом. Список использованной литературы состоит из 173 источников. По объёму и структуре работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатской диссертациям.

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 12 печатных работах. Опубликовано 4 статьи в журналах из перечня ВАК, в том числе - индексированных в базах данных РИНЦ, Scopus и Web of Science. Имеются многочисленные публикации в материалах отечественных и зарубежных конференций (на которых работа была апробирована), а также 2 патента РФ.

Автореферат соответствует содержанию основного текста диссертации. В нём раскрыто содержание работы, приведены доказательства научных положений, сформулированы выводы и заключение. Поставленные цели и задачи выполнены в полном объёме.

Оформление диссертации. Диссертация оформлена в соответствии с актуальной нормативной документацией. Диссертация и автореферат содержат большое количество оригинальных авторских систематизаций, таблиц и графиков. Графические материалы созданы с применением современных компьютерных программ.

Замечания и вопросы по содержанию работы:

1. Известно, что в хлоридных расплавах в присутствии кислорода и следов влаги происходит шламообразование – в результате получаются нерастворимые оксихлориды лантаноидов. Верно ли, что наличие поверхностного слоя B_2O_3 над хлоридным расплавом полностью исключает процесс шламообразования? В течение какого времени выдержки расплав в

присутствии кислорода не «портится» и пригоден для заявленных в работе целей?

2. С.23-24. Хлорид кальция обычно поставляется в виде кристаллогидрата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Поэтому было бы правильно назвать его начальную подготовку не сушкой, а обезвоживанием (дегидратацией).

3. Не взаимодействует ли оксид бора с корундовым (или алундовым) тиглем, а также с алундовыми чехлами электродов и термопары? Если при этом в расплав попадают ионы алюминия, как они себя ведут?

4. Было бы хорошо (при термодинамических расчетах напряжения разложения) пересчитать потенциалы относительно хлорного электрода сравнения.

5. С.45-46. Состав смеси газов на графитовом аноде будет зависеть от многих факторов (например, температуры) и не будет фиксированным, как об этом написано в выводах ко второй главе. Реакция (45) – образование карбоната кальция с одновременным выделением водорода – представляется маловероятной.

6. Расхождения в параметрах решетки для полученных в работе осадков гексаборидов и «эталонных» из базы данных PDF-2 довольно значительны. Это может свидетельствовать о существенной нестехиометрии продуктов электролиза.

7. С.61. Число Фарадея равно 26,8 А·ч/моль, а не А/ч.

8. На этой же странице – с чем может быть связан такой резко выраженный максимум выхода по току при 0,4 А? (86% против 30,6% при 0,3 А и 44,8 % при 0,5А)? Далее этот ток (0,4 А) везде в работе считали оптимальным режимом электролиза. Вместе с тем, этот факт не является точно доказанным (например, с помощью матриц планирования эксперимента).

9. SEM-EDX анализ, представленный на Рис.40, С. 71, не убедителен. Увеличение (и относительный размер круговой области EDX анализа) слишком велики. Не заметен фазовый контраст. Фаза в точке 4 (с большим содержанием Gd) должна быть значительно светлее, чем фаза в точке 1 (с

меньшим содержанием Gd) (если был использован BSE детектор). В то же время, SEM-EDX анализ для других продуктов (например, Рис. 51-53) показывает хорошие результаты.

Замечания являются дискуссионными и не влияют на общее положительное впечатление о работе, в которой получен ряд очень интересных и ценных научных результатов.

Заключение

Диссертационная работа Чухванцева Дениса Олеговича «Электрохимический синтез гексаборидов лантана, гадолиния, самария и европия в хлоридно-оксидных расплавах» представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Она выполнена и оформлена на высоком научном уровне, обладает внутренним единством, материал изложен грамотно, логично и квалифицированно, выводы и рекомендации достоверны и сомнений не вызывают, научные результаты имеют фундаментальный характер и безусловную теоретическую и практическую ценность. Полученные данные могут служить научно-практической основой для создания новой электрохимической технологии получения гексаборидов редкоземельных металлов для различных функциональных целей в хлоридно-оксидных расплавах.

Тема диссертации **соответствует паспорту заявленной специальности** «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» и отрасли науки. Направление исследований отвечает следующим пунктам паспорта специальности: п.1 «теоретические основы электросинтеза» гексаборидных соединений; п.4 «технология электрохимического синтеза» гексаборидов в среде хлоридно-оксидных расплавов.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования специалистам в области электрохимического синтеза функциональных соединений в солевых расплавах: в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Уральском федеральном университете им. первого

Президента России Б.Н. Ельцина, Институте металлургии УрО РАН, Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова, Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр РАН”.

Диссертационная работа соответствует критериям раздела II «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».

Отзыв составлен по результатам обсуждения диссертационной работы на Научном собрании ИМЕТ УрО РАН (протокол № 8 от 05.09.2024).

Заведующий лабораторией металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН, доктор химических наук — Шубин Алексей Борисович

подпись

« 01» октября 2024 г.

Подпись Шубина А.Б. заверяю.
Заместитель директора ИМЕТ УрО РАН,
по научной работе, д.ф.-м.н. — Р.Е.Рыльцев

Сведения о ведущей организации

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН).

Почтовый адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

E-mail: imet.uran@gmail.com

Контактные телефоны: +7(343) 267-91-24
+7(343) 232-90-02

Официальный сайт http://www.imet-uran.ru