

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Абазовой Азиды Хасановны «Электрохимический синтез функциональных материалов на основе церия в галогенидных расплавах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Интерметаллиды РЗМ, их бориды и силициды интересны для целого ряда отраслей промышленности. К ним относятся машиностроение, химическая промышленность, энергетика, электроника военнопromышленный комплекс. Рассматриваемые соединения находят применение в качестве постоянных магнитов, источников альфа излучения, полировальных порошков, керамик, катализаторов, их используют в качестве полупроводников в оптоэлектронике, при легировании сталей и в ряде других производств. Поэтому разработка и усовершенствование методик их получения весьма **актуальны**.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы (госконтракт № 16.552.11.70 45 на 2011-2013 гг.) и государственного задания Минобрнауки РФ № 2263 на 2014-2016гг.

Выбранные авторами методы исследования - линейная и циклическая вольтамперометрии, рентгеновский анализ, сканирующая электронная и фотонная корреляционная спектроскопия, при грамотном использовании позволяют получить информацию о характере электродного процесса, его лимитирующих стадиях и кинетических параметрах, а также охарактеризовать фазовый и гранулометрический состав, а также структуру синтезируемых катодных продуктов. Считаю, что выбранные автором **методы соответствуют современному состоянию экспериментальных возможностей**. Однако имеющееся в наличии у диссертанта современное оборудование позволяло использовать и другие методы исследования, которые могли бы добавить красоты и убедительности работе. Имеются в виду, например, дифференциальная и квадратно волновая вольтамперометрии.

Достоверность научных данных определяется комплексом используемых современных экспериментальных методик, хорошо апробированных в целом ряде предыдущих исследований в области электрохимического поведения редкоземельных металлов в солевых расплавах, которые были выполнены под руководством д.х.н. профессора Кушхова Хасби Биляловича с целью синтеза материалов функционального назначения.

Однако работа выиграла бы, если бы авторы приводили не только общую погрешность, но и оценили вклад систематической ошибки, обусловленной трудностью точного определения положения на оси потенциалов вольтамперометрических пиков тока и их высот, регистрация которых происходит вблизи потенциалов разложения фонового электролита.

Диссертация, несомненно, обладает **научной новизной**, к числу основных элементов которой можно отнести:

- выявление особенностей электродных процессов при электровосстановлении ионов церия на вольфрамовом электроде в эквимольном KCl-NaCl и эвтектическом KCl-NaCl-CsCl расплавах;
- оценку коэффициентов диффузии хлоридных комплексов церия в исследуемых расплавах и гетерогенной константы скорости переноса заряда для реакции восстановления хлоридных комплексов церия до металлического церия;
- установление закономерности процессов совместного электроосаждения церия и бора, церия и кремния из исследуемых расплавов.

Предложенная автором схема образования интерметаллидов в процессе совместного восстановления на катоде ионов с деполяризацией имеет право на существование, хотя её общий характер требует дальнейшей детализации.

В работе используются традиционные устоявшиеся методы расчёта, не требующие дополнительного обоснования.

Полученная диссертантом информация на качественном уровне не выходит за рамки ожидаемого. В этом смысле имеют ценность конкретные значения величин и оптимальные условия синтеза. **Новизна полученных данных** подтверждается тремя патентами Российской Федерации.

Диссертация логично построена, легко читается, хорошо иллюстрирована. Полученные результаты соответствуют заявленным целям и задачам. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы, соответствует содержанию и качеству опубликованных работ, теме диссертации и заявленной научной специальности. Полученные Абазовой Ф.Х. данные и сделанные выводы отражены в трёх статьях, опубликованных в журналах из перечня ВАК, и одной – в иностранном журнале, индексируемом в базе цитирования Web of Science. Результаты доложены и обсуждены на четырех российских научных конференциях.

К сожалению, в диссертации имеется ряд описок, пропущенных слов и неточностей смыслового и языкового плана. Так, например, неточны подписи к рисункам 3.12 и 3.16, а рисунок 3.18 в тексте вообще не упоминается. Отсутствует

обсуждение последнего столбца таблицы 3.2, а также таблиц и рисунков в разделе 4.2.

Встречаются несогласованные окончания («при более низкой температурой» на с.26, «...на вольфрамовом электроде, покрытый металлическим кобальтом» на с.69). Нельзя признать удачными фразы: «Электровыделение церия происходит по мере выделения KBF_4 .» (с.74); «...кинетика и термодинамика многих химических проблем» (с.36); «Электросинтез ионов церия и бора проводили в потенциостатическом режиме или при постоянном напряжении на ванне» (с.74); «Продукт электролиза удерживается на электроде за счет длительной очистки полученного осадка, за счет снижения общего выхода по току и частичного растворения продукта электролиза, упавшего с электрода в расплав» (с. 74). Из-за пропуска слов «корня квадратного» становится неверным утверждение на с.38 «...ток в пике изменяется линейно в зависимости от скорости развертки».

Вопросы и замечания по содержанию работы:

1. В работе, чтобы избежать контакта расплавов с оксидными материалами, использовали квазиэлектрод сравнения из стеклоуглерода, потенциал которого определяется red-ox потенциалом среды. Это делает невозможным сопоставление полученных данных с литературными сведениями и затрудняет анализ сдвигов волн по шкале потенциалов при изменении условий эксперимента. Кроме того, применение квазиэлектрода сравнения теряет смысл, если термопара опущена в расплав в алундовом или кварцевом чехле (в тексте диссертации это не уточняется).

2. Интерпретация вольтамперограмм вызывает вопросы:

- Каковы причины искажения их формы вблизи потенциалов разложения фонового электролита?

- Как определялись высоты и положение на оси потенциалов пиков тока вольтамперограмм, и величина предельного тока на стационарных кривых?

- Какой вклад вносит эта систематическая ошибка в общую погрешность определяемых величин?

- Сделанный автором по полуширине пиков тока вывод о числе электронов в электродной реакции ($n=3$) в интервале скоростей сканирования потенциала (0,03 – 0,1) В/с) верен только для самой маленькой концентрации трихлорида церия. Повышение его концентрации приводит, согласно Таблице 3.1, к увеличению погрешности определения n . Что является причиной этого?

3. Расчёт числа электронов, участвующих в электродной реакции, и коэффициентов диффузии ионов на основе трёхвалентного церия проведён по

формулам, выведенным для случая образования на катоде растворимого продукта. В связи с этим возникают вопросы:

- Образуется ли твёрдый церий на катоде?

- В виде чего присутствует в расплаве продукт растворения выделившегося на катоде церия? Если этим продуктом являются ионы с меньшей, чем три, степенью окисления церия, то почему на вольтамперограммах не фиксируется волна перезаряда?

4. Неоднозначно выглядят изложенные в работе представления о механизме образования соединений церия:

- Сам автор высказывает два мнения о механизме выделения церия при электросинтезе двойного бориды церия и кобальта. На с.71 утверждается, что церий выделяется на боре, а на с.82 – на кобальте. Какое из предположений верное?

- Предлагаемая на с.81 схема образования фазы бориды церия не точна. Движущей силой деполяризации является выигрыш энергии за счёт протекания химической реакции между разряжающимися ионами более отрицательного элемента и уже сформировавшейся твёрдой фазой более положительного элемента. Появление же на катоде фазы более отрицательного элемента при этих потенциалах термодинамически невозможно.

- Не высказано никаких предположений о причине (механизме) образования трубчатой структуры осадка гексабориды церия.

5. Не однозначен вывод на с.78: «...снижение температуры проведения электролиза приводит к образованию смесей фаз боридов церия», поскольку эксперименты выполнены не только при разных температурах, но и в электролитах разного состава (с и без CsCl).

6. Для определения оптимальных условий электрохимического синтеза соединений использованы, включая температуру, четыре параметра. Однако ни в одной таблице нет хотя бы двух строчек, отличающихся только одним параметром. Обычно изменяются два, а иногда и три параметра, что затрудняет анализ таблиц и исключает построение обычных для такого рода исследований зависимостей «искомое качество-параметр».

Дискуссионным является выбор автором напряжения на ванне в качестве параметра оптимизации электролиза. Сам электролиз проводился в потенциостатическом режиме. Следовательно, автор имел информацию о потенциале. Непонятно, насколько найденные оптимальные параметры синтеза устойчивы к изменению геометрии и размера электрохимической ячейки т.е. насколько они в действительности являются оптимальными.

Заданные вопросы имеют в большинстве своём дискуссионный характер, а замечания – редакционный, и поэтому не снижают **общей положительной оценки** диссертационной работы.

Общее заключение

Диссертационная работа Абазовой Азиды Хасановны на тему «Электрохимический синтез функциональных материалов на основе церия в галогенидных расплавах», выполненная под руководством доктора химических наук, профессора Х.Б. Кушхова, является законченной научно-квалификационной работой, имеющей существенное значение для развития электрохимии высокотемпературных ионных систем. Работа содержит решение актуальной научной задачи – получение комплекса данных, необходимых для обоснования и разработки способа получения порошков боридов и силицидов церия и двойных боридов церия и кобальта требуемого фазового и гранулометрического состава методом высокотемпературного электрохимического синтеза из галогенидных расплавов.

Диссертационная работа по объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости соответствует требованиям п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней" в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Абазова Азида Хасановна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент Бове Андрей Леонидович,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник лаборатории радиохимии
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук.



28 февраля 2017 г.

Адрес 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20.

Тел.: (343)362-35-76

Электронная почта: bal@ihte.uran.ru

Подпись Бове А.Л. заверяю
Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН,
к.х.н.



Кодинцева А.О.