

Утверждаю

Проректор по безотрывным и дистанционным
формам обучения ФГБОУ ВО

«Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова»


Баразбиев М.И.

« 24 » 03 2016г.

Отзыв

ведущей организации на диссертацию Бушуева Андрея Николаевича по теме: «Электровосстановление ионов неодима, празеодима, гольмия и тербия в эквимольном расплаве NaCl-KCl», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03- Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Одним из важнейших условий развития современной техники является создание новых материалов со специальными физическими и химическими свойствами – полупроводниковыми, магнитными, эмиссионными, жаропрочными, коррозионностойкими и т.д. В этом отношении серьезное внимание привлекают интерметаллиды редкоземельных металлов (РЗМ), обладающих каталитическими, магнитными, сорбционными свойствами, высокой жаростойкостью, сверхпроводимостью. Такие соединения получили применение как постоянные магниты в мощных электронных лампах, магнетронах, в магнитофокусирующих системах электронных микроскопов. Перспективным средами создания таких материалов являются высокотемпературные ионные жидкости, позволяющие осуществить химические и электрохимические реакции получения интерметаллидов редкоземельных металлов.

В последние годы в России и за рубежом развивается метод высокотемпературного электрохимического синтеза интерметаллидов редкоземельных металлов с металлами триады железа. Первоначальным

этапом разработки технологии получения интерметаллических соединений на основе РЗМ и металлов триады железа является создания ее научных основ, выяснение природы и механизма электродных процессов и определение влияния различных параметров электролиза и состава солевого расплава на фазовый и химический состав, а также на физико-химические свойства продуктов синтеза. Вследствие этого существует острая необходимость тщательного и целенаправленного изучения закономерностей электрохимического восстановления ионов неодима, празеодима, тербия и гольмия в хлоридных расплавах и разработки методов электрохимического синтеза интерметаллических соединений празеодима, неодима, тербия и гольмия с никелем. Поэтому актуальность темы диссертационной работы Бушуева А.Н. не вызывает сомнений.

Диссертация Бушуева А.Н. содержит введение и четыре главы, выводы, список литературы и четыре приложения. Она изложена на 147 страницах машинописного текста, включает 162 рисунка, 8 таблиц, список цитируемой литературы включает 138 наименований.

Диссертантом выполнена сложная в экспериментальном плане работа. Безусловной заслугой диссертанта является создание оригинальных экспериментальных высокотемпературных ячеек для электрохимических измерений и электролиза. При подготовке и исследовании хлоридов редкоземельных металлов большое внимание уделено препаративным работам по получению безводных и безкислородных соединений. Изучены условия образования оксихлоридов Pr, Nd, Ho, Tb в процессе дегидратации кристаллогидратов. Для идентификации и диагностики интерметаллидов использовали рентгенофазовый анализ и сканирующую электронную микроскопию.

Литературный обзор диссертации лаконично изложен в очень сжатом виде на неполных 10 страницах, половина из которых отводится изложению областей применения и свойств редкоземельных металлов и их интерметаллидов. Желательно было бы более подробно привести

аналитический обзор по электрохимическому поведению галогенидных расплавов содержащих соединения неодима, празеодима, гольмия и тербия, а также процессом электрохимического синтеза интерметаллидов и соединений на их основе.

Интересные сведения получены диссертантом по результатам исследования методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии электровосстановления ионов гольмия, празеодима, тербия и неодима в хлоридном расплаве NaCl-KCl. Диссертантом подтверждены обратимый трехэлектронный одностадийный характер стадии переноса заряда при электровосстановлении ионов гольмия, празеодима, тербия в расплаве NaCl-KCl до скоростей поляризации 0,25 В/с в широком концентрационном и температурном интервале. В случае электровосстановления ионов неодима, по мнению диссертанта, имеет место обратимая стадия перезаряда $NdCl_6^{3-}/NdCl_4^{2-}$. Рассчитаны коэффициенты диффузии и энергии активации диффузии хлоридных комплексов гольмия, празеодима, неодима, тербия в широком концентрационном и температурном интервале. Полученные значения коэффициентов диффузии закономерно возрастают с увеличением температуры и снижением размеров хлоридных комплексов. Величины энергии активации процесса диффузии составили 14,5-38,5 кДж/моль. В ряду Nd-Pr-Tb-No имеет место снижение энергии активации процесса диффузии и автор связывает это с уменьшением эффективного ионного радиуса хлоридных комплексов.

На основе вольтамперных измерений восстановления ионов гольмия, празеодима, неодима на никелевом электроде в расплаве NaCl-KCl найдены потенциалы образования интерметаллических соединений, а потенциостатическим электролизом путем диффузионного насыщения никелевой подложки редкоземельными металлами получены покрытия интерметаллидов гольмия, празеодима, неодима с никелем различного состава. Автором установлено, что при наиболее отрицательном потенциале потенциостатического электролиза образуются фазы интерметаллидов более

богатых по редкоземельному металлу. Диссертантом проведены металлографические исследования среза покрытий интерметаллических соединений, измерены микротвердости покрытий. Показано, что полученные сплавы-покрытия обладают микротвердостью, в несколько раз большей, чем никель. Локальный химический анализ, проведенный с помощью метода сканирующей электронной микроскопии, показал постоянство состава сплава на разной глубине покрытий. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о принципиальной возможности получения предложенным методом однофазных интерметаллических покрытий требуемой толщины, обладающих улучшенными характеристиками, что, несомненно, придает им особую значимость.

На основании этих данных диссертанту удалось рассчитать коэффициенты реакционной диффузии и энергии активации образования интерметаллических соединений PrNi_2 , HoNi_2 , NdNi_2 .

Логическим завершением диссертационной работы Бушуева А.Н. является получение сплавов-покрытий интерметаллических соединений никель-гольмий, никель-празеодим, никель-неодим методом короткозамкнутого элемента. Методом короткозамкнутого элемента диссертантом удалось осуществить диффузионное насыщение никеля редкоземельными металлами, получены однофазные сплавы-покрытия состава NdNi_5 , PrNi_5 , HoNi_5 . Диссертантом предложен механизм образования интерметаллических соединений методом короткозамкнутого элемента.

Таким образом, в диссертационной работе Бушуева А.Н. решены важные для развития технологии электрохимического синтеза в расплавах задачи: созданы научные основы синтеза интерметаллических соединений никеля с редкоземельными металлами и разработаны способы синтеза сплавов-покрытий Ni-Ln (где Ln - Ho, Pr, Nd) методами потенциостатического электролиза и короткозамкнутого элемента.

С результатами работы Бушуева А.Н. рекомендуется ознакомить учреждения и организации, занимающиеся высокотемпературной

электрохимией редкоземельных металлов. ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет» (г. Екатеринбург), Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (г. Апатиты), ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет» (г. Махачкала), ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» (г. Москва), ФГБОУ Национально-исследовательский университет «МИСИС» (г. Москва).

При ознакомлении с текстом диссертации и автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. В работе нет объяснений почему при диффузионном характере стадии переноса заряда процесса электровосстановления ионов Ho^{3+} (Pr^{3+}) и Tb^{3+} при одинаковых условиях (концентрация, скорость поляризации, температура, количество переносимых электронов) токи пиков волн восстановления ионов Ho^{3+} (Pr^{3+}) и Tb^{3+} различаются в четыре раза (рис. 3.2, 3.4, 3.6).

2. Непонятно почему токи обратимого одноэлектронного процесса перезаряда $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}$ соизмеримы с токами трехэлектронного процесса восстановления ионов Ho^{3+} (Pr^{3+}) и значительно больше тока пиков восстановления ионов Tb^{3+} при одинаковых условиях проведения съемки вольтамперных измерений.

3. На стр. 32 диссертации приводится «При восстановлении ионов неодима (рис.3.8 и 3.9) наблюдается один катодный и два анодных пика, что указывает на 2-х стадийный процесс восстановления ионов неодима на катода ...». Почему нельзя допустить, что из двух анодных волн волна находящаяся при более отрицательном потенциале это волна растворения щелочного металла.

4. К сожалению, в диссертации не приводятся доказательства последующей за стадией перезаряда необратимой стадии диспропорционирования ионов NdCl_4^{2-} . Для этого необходимо было более подробно изучить в широком диапазоне скоростей поляризации циклические

вольтамперные зависимости с потенциалом возврата соответствующие потенциалу завершения волны перезарядки и провести подробную диагностику и попытаться оценить константу скорости реакции диспропорционирования.

5. В работе отмечается, что получены однородные сплавы-покрытия LnNi_2 потенциостатическим электролизом и LnNi_5 методом короткозамкнутого элемента. Вместе с тем на рентгенограммах (рис. 4.5-4.7 и 4.15-4.17) имеются нерасшифрованные пики. К каким фазам они относятся? В работе нет объяснений почему при потенциостатическом электролизе образуются только фазы LnNi_2 , а в режиме короткозамкнутого элемента-фаза LnNi_5 .

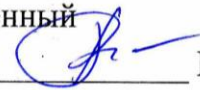
Диссертация Бушуева А.Н. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу и полностью отвечает паспорту специальности 05.17.03-Технология электрохимических процессов и защита от коррозии. Выводы, сделанные в работе, развивают современную высокотемпературную электрохимию редкоземельных металлов. Актуальность, достоверность и новизна результатов, ее научная и практическая значимость не вызывают сомнений. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации и публикациям. Диссертационная работа аккуратно оформлена и иллюстрирована, материал ясно и логично изложен хорошим научным языком. Основные результаты опубликованы в 2 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, в одной монографии, депонированной в ВИНТИ, в 16 тезисах докладов российских и зарубежных конференций. Зарегистрирован патент №RU2547585 на способ получения сплавов-покрытий. В целом диссертационная работа Бушуева А.Н. «Электровосстановление ионов неодима, гольмия и тербия в эквимольном расплаве KCl-NaCl » удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Сделанные замечания не снижают высокий уровень оценки диссертационной работы. Считаю, что автор диссертации, Бушуев А.Н., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по

специальности 05.17.03-Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова» 16.05.2016г. (протокол заседания кафедры № 8).

Доктор химических наук, профессор
заведующий кафедрой неорганической
и физической химии ФГБОУ ВО

«Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова»  Кушхов Хасби Билялович

23.05.2016 г.

360004, КБР, г. Нальчик
ул. Чернышевского, 173.
Тел 8-928-719-67-27
hasbikushchov@yahoo.com