

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Бушуева Андрея Николаевича

«Электровосстановление ионов неодима, празеодима, гольмия и тербия в эквимольном расплаве NaCl-KCl», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет». Полученные результаты изложены автором на 147 страницах машинописного текста и содержат 162 рисунка, 8 таблиц и 4 приложения. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав и общих выводов. Список цитируемой литературы включает 138 наименований.

Диссертационная работа представляет собой логично построенное и завершённое научное исследование, посвященное электрохимическому восстановлению ионов неодима, празеодима, гольмия и тербия в хлоридном расплаве NaCl-KCl на различных электродных материалах и разработке методов электрохимического синтеза интерметаллических соединений (ИМС) празеодима, неодима и гольмия с никелем.

Актуальность темы диссертации

Одним из важнейших условий развития современной техники является создание новых высокотемпературных материалов со специальными физико-химическими свойствами. В этом отношении серьезное внимание привлекают сплавы и интерметаллиды редкоземельных металлов (РЗМ) с никелем, обладающие высокоэффективными каталитическими, магнитными, сорбционными свойствами, повышенной жаростойкостью и сверхпроводимостью.

Одним из основных направлений исследований является использование в качестве реакционных сред солевых расплавов для осуществления химических и электрохимических процессов. Методы электровосстановления в расплавленных солях, благодаря простоте оформления технологического процесса, хорошей воспроизводимости результатов и высокой равномерности покрытий, находят все более широкое применение в практике получения сплавов-покрытий и порошковых сплавов.

Кроме того, известно, что неодим и празеодим являются нейтронными ядами в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ), поэтому их необходимо отделять от основных компонентов в процессе его переработки. В настоящее время общепризнанно, что наиболее эффективным решением этой проблемы является переработка ОЯТ с использованием неводных технологий, в частности, в расплавленных солевых средах.

Необходимой предпосылкой создания технологии получения интерметаллических соединений для получения сплавов определенного состава является знание физико-химических и электрохимических свойств редкоземельных элементов в солевых расплавах, в первую очередь, перспективных с точки зрения их практического применения.

Обоснованность выбора методов исследования

Для выполнения диссертационной работы автор использовал широкий комплекс современных методов исследования: циклическую вольтамперометрию, хронопотенциометрию, потенциостатический электролиз, метод короткозамкнутого элемента, рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию. Использование современной аппаратуры позволило диссертанту получить надежные данные по электрохимическому поведению лантаноидов в хлоридных расплавах и определить условия образования ИМС как электролизом, так и бестоковым методом переноса. Используемый соискателем методологический подход к анализу полученных экспериментальных результатов позволил установить общие тенденции и различия при изучении электрохимического восстановления ионов Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} и найти условия получения покрытий ИМС на основе никеля LnNi_x .

Научная новизна

В диссертации излагаются результаты исследований основных электрохимических характеристик восстановления ионов неодима, празеодима, тербия и гольмия **в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия**. Установлены закономерности катодного восстановления ионов неодима, празеодима и гольмия на никелевом электроде. Методами потенциостатического электролиза и короткозамкнутого элемента получены сплавы-покрытия Ni-Ln (где Ln –Pr, Nd, Ho) различных составов LnNi_x .

Внутреннее единство структуры работы

В диссертации Бушуева А.Н. прослеживается единство структуры работы: главы диссертации логически связаны общностью поставленной задачи и общим методологическим подходом к анализу и обсуждению полученных результатов. Выводы по отдельным главам взаимно дополняют друг друга, структурирование работы облегчает восприятие материала.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов

Достоверность представленных в работе результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе, подтверждается согласованностью между собой экспериментальных данных, полученных с использованием разных методов исследования. Приведенные в диссертации электрохимические

характеристики по восстановлению трихлоридов неодима, празеодима, тербия и гольмия в ряде случаев удовлетворительно согласуются с результатами, полученными в хлоридных растворителях другими авторами.

Надежность измеренных электрохимических характеристик подтверждена их воспроизводимостью в сериях экспериментов. Исследования проводили с использованием современного сертифицированного лабораторного оборудования.

Новые результаты диссертанта не противоречат известным физико-химическим закономерностям и не являются простыми следствиями из них, а основаны на совокупном анализе большого экспериментального материала, полученного с использованием широкого спектра современных методов электрохимического анализа.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций

Полученные диссертантом данные по электрохимическим свойствам лантаноидов цериевой (Pr, Nd) и иттриевой (Tb, Ho) подгрупп позволяют формировать модель поведения некоторых РЗМ в хлоридных расплавах на активных электродах. Диссертационная работа Бушуева А.Н. может служить основой для совершенствования и повышения эффективности процессов получения ИМС под током и без тока. Результаты исследований представляют практическую ценность, поскольку направлены на разработку перспективной пироэлектрохимической технологии получения сплавов РЗМ-Ni.

Публикации

Основное содержание диссертационной работы изложено в 2 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 монографии и 16 тезисах докладов, представленных на 11 российских и 2 международных конференциях, а также зарегистрирован патент № RU2547585 на способ получения сплавов-покрытий.

Диссертация по содержанию и качеству соответствует опубликованным в печати работам.

Предложения по расширенному использованию

Результаты могут найти применение при постановке фундаментальных исследований в ИХТТ УрО РАН, ИМет УрО РАН, ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Кабардино-Балкарском государственном университете.

Вопросы и замечания по содержанию работы

1. Электрохимическое восстановление ионов празеодима, неодима, тербия и гольмия подробно исследовано ранее, главным образом, в эвтектическом расплаве LiCl-KCl. Сведения по обратимости процессов

- восстановления ионов Pr^{3+} и Ho^{3+} , приведенные в диссертации, не совпадают с литературными данными. Так, в работе *Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, P. Diaz Arocas, A.M. Martínez, E. Barrado. The electrochemical behavior of praseodymium(III) in molten chlorides // Journal of Electroanalytical Chemistry 575 (2005) 61-74* процесс разряда ионов Pr^{3+} до металла – квазиобратим, реакция электровосстановления ионов Ho^{3+} до металла – необратима [*K. Liu, Y.-L. Liu, L.-Y. Yuan, L. Wang, L. Wang, Z.-J. Li, Z.-F. Chai, W.-Q. Shi. Thermodynamic and electrochemical properties of holmium and Ho_xAl_y intermetallic compounds in the LiCl-KCl eutectic // Electrochimica Acta 174 (2015) 15-25*]. С чем связаны эти различия? Кроме того, неправильное определение механизма реакции вносит большую ошибку в расчет кинетических параметров, например, коэффициентов диффузии.
2. Как проверяли синтезированные трихлориды неодима, празеодима, гольмия и тербия на отсутствие оксихлоридов? Проводился ли анализ соли-растворителя на содержание кислородсодержащих примесей?
 3. Вызывает сомнение, что загрузка гигроскопичных трихлоридов лантаноидов, которая осуществлялась на воздухе, составляла всего 40 секунд (с. 20 диссертации). По моему мнению, взвешивание навески и ее загрузка в ячейку занимает гораздо больше времени.
 4. Циклические вольтамперограммы (с. 28-32 диссертации, рис. 3.1-3.9 и с. 6-7 автореферата, рис. 1-4) приведены относительно свинцового электрода сравнения (СЭС). Поскольку в диссертации дано уравнение пересчета значений СЭС относительно хлорного электрода сравнения (ХЭС), то логично было бы привести результаты исследований относительно ХЭС, что позволило бы сопоставить полученные данные с результатами других исследователей.
 5. На рис. 3.4 (с. 29 диссертации) и рис. 2 (с. 9 автореферата) четко видно смещение потенциалов катодного и анодного пиков тока в отрицательную и положительную область, соответственно, с увеличением скорости сканирования, что не согласуется с интерпретацией результатов соискателя (с. 27 диссертации).
 6. Из литературы известно, что индивидуальное соединение NdCl_2 нестабильно при температуре выше 798 К [*O. Knake, O. Kubaschewski, K. Hesselman. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer_Verlag, 1991. – 1113 p.*] и диспропорционирует по реакции: $3 \text{NdCl}_2 = 2 \text{NdCl}_3 + \text{Nd}$. В выводах (с. 49 пункт 2, с. 76 пункт 2 диссертации и с. 16 пункт 2 автореферата) написано, что разряд ионов Nd^{3+} до металла протекает в две стадии. Непонятно, каким образом может существовать дихлорид неодима при температурах 1073-1173 К, а на циклических вольтамперограммах фиксироваться два пика тока (рис. 3.8 и 3.9 на с. 31-32 диссертации и рис. 4 на с. 9 автореферата)?
 7. Существование в расплаве NdCl_2 должно приводить к его взаимодействию с кварцем по реакциям: $4 \text{NdCl}_2 + \text{SiO}_2 = 2 \text{NdOCl} + \text{Si} + 2 \text{NdCl}_3$ ($\Delta G_{298,15 \text{ K}} = -193$ кДж/моль) и $6 \text{NdCl}_2 + \frac{3}{2} \text{SiO}_2 = \text{Nd}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}$

$\text{Si} + 4 \text{NdCl}_3$ ($\Delta G_{973 \text{ K}} = -567$ кДж/моль) [H. Hayashi, M. Akabori, T. Ogawa, K. Minato. *Spectrophotometric Study of Nd²⁺ Ions in LiCl-KCl Eutectic Melt* // *Zeitschrift für Naturforschung* 59a (2004) 705-710]. Однако в диссертационной работе коррозия кварца не наблюдалась (с. 20-21 диссертации).

8. В диссертационной работе нет оценки погрешностей электрохимических измерений.
9. Известно, что фазовые диаграммы Ln-Ni образуют до 7 интерметаллических соединений от богатых по лантану (Ln_3Ni) до богатых по никелю ($\text{Ln}_2\text{Ni}_{17}$). Неясно, почему автором фиксируется, во-первых, только один интерметаллид в обоих случаях, а, во-вторых, разного состава: LnNi_2 (метод потенциостатического электролиза) и LnNi_5 (метод короткозамкнутого элемента)?
10. На с. 45 и 73 диссертации ссылка на работу [79] приведена ошибочно.
11. Список литературы оформлен не по требованиям ГОСТ 7.1-2003. Ссылки [14] и [115], [56] и [127], [86] и [129] повторяются.
12. В диссертационной работе отсутствует список собственных работ, опубликованных по теме диссертации.

Кроме того, в тексте встречаются неудачные выражения, например, “*прямая* вольтамперометрия” (с. 12 диссертации), “в *обширной* работе” (с. 13 диссертации), “... *согласовывается* с данными ...” (с. 76 диссертации и с. 23 автореферата) и др., а также многочисленные опечатки. На с. 19 диссертации в уравнении химической реакции не расставлены коэффициенты; на рис. 3.6 (с. 30 диссертации) должны быть приведены скорости развертки потенциала, а не температура; на с. 59 диссертации следовало написать на рис. 4.11-4.13, а не на рис. 4.8-4.10.

Заключение

Диссертация написана грамотным научным языком. Удачно выбрана логическая последовательность изложения результатов экспериментальных исследований, представляющая собой сопоставление результатов, полученных с использованием разных методов исследований.

Сделанные замечания не могут изменить общую положительную оценку работы. Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи: разработка научных основ синтеза интерметаллических соединений никеля с редкоземельными металлами (Nd, Pr, Ho) методами потенциостатического электролиза и короткозамкнутого элемента. Диссертантом получен большой экспериментальный материал, отличающийся научной новизной и перспективами в части их практического использования для возможной разработки инновационных технологий получения интерметаллических соединений РЗМ с никелем.

Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на различных российских и международных конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным в работе целям и задачам. Автореферат

соответствует основному содержанию диссертации. Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии. Диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. и № 335 от 21 апреля 2016 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Бушуев Андрей Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент:

Новоселова Алена Владимировна

доктор химических наук, профессор РАН,

ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимии

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20

тел. +7(343)362-34-71; E-mail: alena_novoselova@list.ru

27 мая 2016 года.

Подпись А.В. Новоселовой удостоверяю.

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН, к.х.н.



А.О. Кодинцева