

В диссертационный совет
Д 24.1.045.01 при Институте
высокотемпературной
электрохимии УрО РАН

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Муллабаева Альберта Рафаэлевича
«Анодные процессы в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ », представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность выбранной темы. В настоящее время во всем мире активно разрабатываются электрохимические технологии переработки техногенного сырья в расплавленных солях. Одним из актуальных направлений в этой области исследований является создание технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в расплавленных солях. В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН в рамках проекта Росатома «Прорыв» разрабатывается технология пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах для замыкания ядерного топливного цикла и создания новой экологически чистой, безопасной и экономичной энергетики. Ключевой операцией переработки ОЯТ в разрабатываемой технологии является электрохимическое восстановление оксидов актинидов в расплавах на основе хлорида лития. Практическое осуществление данной операции осложняется анодным процессом, так как практически все применяемые для электролиза анодные материалы обладают низкой электрохимической устойчивостью в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Диссертационная работа Муллабаева А.Р. посвящена решению важной научно-практической задачи – изучению анодных процессов на новых материалах для технологии электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива, определению

технологических режимов процесса электролиза и составов рабочих солевых сред.

В связи с этим диссертационная работа Муллабаева А.Р. представляется весьма актуальной с научной и практической точек зрения. Предлагаемый автором анодный материал в настоящее время является единственным известным инертным анодным материалом для электролиза расплавов $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$.

Обоснованность выбора методов исследования и достоверность полученных данных. Для выполнения задач и достижения цели работы диссертантом были использованы актуальные методы и методики исследования свойств материалов, реализуемые на современном оборудовании. Анодные процессы исследованы информативными методами электрохимического анализа, среди которых: циклическая вольтамперометрия, стационарная поляризация, гальваностатический и потенциостатический электролиз. Фазовые равновесия в системах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ изучены комплексом методов термического анализа (измерение температуры в процессе охлаждения расплава, дифференциально-сканирующая калориметрия, изотермическое насыщение расплава оксидом лития). Для определения элементного состава исследуемых расплавов, состава и структуры продуктов электролиза выбраны современные методы исследования, такие как: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, анализ газовой фазы и сканирующая электронная микроскопия.

Комплекс использованных методов позволил диссертанту получить качественные и достоверные результаты, позволяющие полноценно проанализировать изучаемые процессы и установить их закономерности.

Для значимых величин в работе приведены погрешности измерения величин. Для определения погрешности измерений массовой доли оксида

лития в исследуемых расплавах диссертантом разработана методика выполнения измерений.

Достоверность результатов не вызывает сомнений, поскольку полученные независимыми методами исследования данные дополняют друг друга и согласуются между собой. Достоверность полученных научных результатов работы подтверждается независимой экспертизой опубликованного материала статей при рецензировании.

Научная новизна результатов. В рамках проведенного исследования получены новые экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системах $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$, $[\text{LiCl-(10 мол. \%)\text{KCl}}]\text{-Li}_2\text{O}$ и $[\text{LiCl-(20 мол. \%)\text{KCl}}]\text{-Li}_2\text{O}$; определены температурные зависимости растворимости Li_2O в расплавах LiCl-KCl ; получены новые данные об электродных процессах, протекающих на платиновом аноде в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Выявлен двухстадийный механизм окисления платины до платината лития в анодном процессе и соответствующее двухстадийное восстановление Li_2PtO_3 в катодном процессе. Впервые определены скорости процесса окисления платины при анодных потенциалах, соответствующих пикам тока образования платината лития и кислорода. Впервые проведено исследование анодных процессов, протекающих на керамическом аноде $\text{NiO-(2,5 мас. \%)\text{Li}_2\text{O}}$, в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Установлены диапазоны потенциалов окисления оксид-ионов и электрохимического растворения анодного материала.

Обоснованность и достоверность положений и выводов. Результаты, полученные в диссертационной работе, сделанные выводы и заключения обоснованы и не противоречат фундаментальным представлениям в области электрохимии, термодинамики и химической кинетики, согласуются с результатами других авторов в данной области и развивают представления об анодных процессах, протекающих на электродах из платины и керамики $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ в оксидно-хлоридных расплавах на основе LiCl . Правильность и обоснованность рекомендуемых параметров электролиза расплавов LiCl-KCl-

Li_2O с использованием керамического анода $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ подтверждается положительными результатами лабораторных электролизных испытаний.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта. Результаты исследования развивают представления о процессах, протекающих на электродах из платины и керамики $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ в оксидно-хлоридных расплавах на основе LiCl . При этом в каждой из глав диссертационной работы прослеживаются и практически значимые результаты:

- установлены оптимальные параметры и режимы очистки хлоридов лития и калия на опытно-промышленной установке зонной плавки. Предложена методика рН-метрического определения кислородсодержащих примесей в высокочистом хлориде лития;

- разработана методика синтеза оксида лития с массовой долей основного вещества не менее 99%;

- впервые количественно определен выход по току кислорода на платиновом электроде в процессе потенциостатического электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$;

- впервые показано, что при электролизе расплава $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ выход кислорода по току на керамическом аноде $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ составляет 100%;

- определены оптимальные режимы работы анода для электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$.

Полученные Муллабаевым А.Р. экспериментальные результаты и сформулированные на основании их анализа выводы соответствуют поставленной в работе цели и задачам. Основное содержание работы опробовано и достаточно полно отражено в 10 печатных работах, в том числе 5 статьях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, представлено в 4 тезисах докладов на научных российских и международных конференциях, а также 1 патенте РФ на изобретение.

Диссертация хорошо структурирована и обладает внутренним единством. Материал диссертации оформлен в соответствии с ГОСТами и правилами, установленными Высшей аттестационной комиссией. Автореферат по своему содержанию, актуальности, степени разработки темы исследования, цели, задачам, научной новизне, теоретической и практической значимости соответствует диссертации.

Тема диссертации **соответствует паспорту заявленной специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»** и отрасли науки. Согласно формуле специальности, в работе изучены электродные процессы на границах электрод/оксидно-хлоридный расплав под действием электрического тока и способы управления этими процессами. Область исследования соответствует п. 1 «Теоретические основы электрохимических и химических процессов электролиза» и п. 5 «Технология электролиза» паспорта специальности.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы, а также замечания по содержанию и оформлению:

1. При выяснении характера анодных процессов диссертант использовал только один диагностический критерий, а именно зависимость i_p от \sqrt{v} . На основании линейной зависимости i_p от \sqrt{v} (рисунки 3.11 и 3.16) диссертант делает вывод о диффузионной природе анодного окисления на платиновом и керамическом NiO – Li₂O электродах. Как известно из теории хроновольтамперометрии, линейная зависимость i_p от \sqrt{v} должна выполняться для электродных процессов, как контролируемых стадией диффузионной доставки, так и стадией переноса заряда. Выводы, сделанные автором о характере анодного окисления, были бы более убедительными, если диссертант использовал и другие диагностические критерии. Например, отношение токов пиков анодного и катодного процессов, зависимость потенциалов пика и полупика от скорости

поляризации, разность потенциалов пиков анодного и катодного процессов, а также анализ стационарных вольтамперных зависимостей.

2. «При смещении потенциала платинового анода в более положительную область, чем выделение кислорода, начинается анодное окисление платины (волна 3, рисунки 3.6, 3.7)». На самом деле на рисунках 3.6 и 3.7 волны окисления платины как таковой не наблюдается.
3. В тексте автореферата отсутствует рисунок 4, а ссылка в тексте автореферата на рисунок 4 (последний абзац на с. 15) относится к рисунку 5.
4. В тексте диссертации и автореферата встречаются неудачные выражения: предпик, аргоновый бокс, природа пика и т.д.
5. Параграфы по вопросам методики в целях более конструктивной организации текста диссертации было полезно вынести в отдельную главу.

Имеющиеся вопросы и замечания лишь указывают на интерес к работе и возможным направлениям ее дальнейшего научного развития, никак не влияя на общее положительное впечатление о работе.

Заключение

Диссертационная работа Муллабаева А.Р. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Установленные в ней закономерности протекания анодных процессов, разработанные методики очистки компонентов расплава, предложенный состав электролит и инертный анодный материал для электролиза расплавов $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ вносят значимый вклад в создание новой пирохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива.

По объему, актуальности, новизне, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями на 11.09.2021), а ее автор, Муллабаев Альберт

Рафаэльевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Официальный оппонент

кандидат химических наук, доцент
кафедры неорганической и физической химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

 Мурат Рамазанович Тленкопачев

26.04.2022

360004, Кабардино-Балкарская Республика,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
Тел. +7-928-707-62-58
E-mail: tlenkopachev83@mail.ru

Подпись Тленкопачева М.Р. заверяю,
ученый секретарь КБГУ,
доктор филологических наук, профессор



 И.В. Ашинова