

Отзыв на автореферат диссертации Муллабаева Альберта Рафаэльевича “Анодные процессы в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ ” представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. - технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Актуальность работы очевидна. Нарастающий дефицит органического топлива и рост энергопотребления в странах мирового сообщества – диктуют необходимость развития альтернативных источников энергии. Одним из наиболее реального и широко используемого на практике является ядерное топливо. Сокращение объёмов отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и возвращение делящихся материалов в топливный цикл - актуальнейшая задача, требующая скорейшего разрешения как в нашей стране, так и в мире. Использование расплавов солей для переработки ОЯТ – позволяет резко сократить физические объёмы производства, за счет использования более компактного оборудования, снизить энергоёмкость процесса и улучшить экологическую ситуацию в месте проведения работ. В последнее время внимание многих исследователей привлёк так называемый « кэмбриджский процесс», который позволяет восстанавливать оксидные материалы в расплавах солей с помощью растворов щелочных металлов. В принципе подобный процесс позволяет переводить оксиды урана, тория и продуктов их деления в растворимые в расплавах формы. Что, в дальнейшем, позволяет очистить эти материалы друг от друга и вернуть делящиеся элементы в ядерный реактор. Накоплен большой опыт по работе со фторидными расплавами для солевого ядерного реактора. Выбраны конструкционные материалы устойчивые в этой среде. Желание подобрать менее коррозионноопасные расплавленные среды и снизить энергозатраты за счет более низкоплавкого электролита - вызвало желание диссертанта обратиться оксидно-хлоридным расплавам солей. Основное требование к подобным расплавам – это высокая растворимость оксидов щелочных металлов, что позволяет организовать анодный процесс с высокими плотностями тока, таким образом уменьшая габариты анодов, а следовательно и всего электролизера в целом. Компактность установки чрезвычайно важна при работе с радиоактивными элементами. С этой точки зрения чисто литиевая система с хлоридно-фторидным электролитом, где можно ожидать более высокую

растворимость Li_2O представляется более перспективной. Диссертант выбрал для исследований оксидно-хлоридную систему с добавками солей калия, которые снижают растворимость оксида лития, но одновременно позволяют на несколько десятков градусов снизить температуру процесса.

Очень порадовала тщательность подготовки исходных солей, что гарантирует надёжность полученных экспериментальных данных. Наряду с масштабной зонной плавкой следует отметить операцию выжигания углерода из исходных солей, а также контроль качества получаемых продуктов с использованием процесса количественной РН –метрии водных растворов, для оценки содержания кислородсодержащих примесей.

При исследовании фазовых равновесий в системе $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ диссертант подтвердил экспериментальные результаты других авторов в области концентраций от 8 до 12 мол.% Li_2O и существенно расширил диапазон исследования системы в область до эвтектической концентрации Li_2O (от 0 до 8 мол.%). Чётко показана неадекватность модели расчетов заложенная в программу FactSage.

Электроды из $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ давно используются в качестве катодов топливных элементов на основе карбонатов лития и калия при 650 С. (f.e.J.Appl .Electrochem 2002,32,№8,929),отмечается выход Li в электролит, и низкая растворимость Ni с поверхности электрода в электролит и уменьшение размера зерен структуры электрода, подобного поведения можно ожидать и в вашем расплаве, так как температуры близки.

Использование при изготовлении электродов $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ не только карбоната лития, а также гидроксида лития - является новым техническим решением и претендует на защиту патентом.

По тексту автореферата имеется ряд замечаний и вопросов:

- 1) Не совсем корректным, с точки зрения теоретической химии, представляется термин «окисления окислов Li_2O (NiO)», находящихся в высшей степени окисления. При обратной реакции взаимодействия молекулярного кислорода с ионами $\text{Li}^+(\text{Ni}^{2+})$ также идет процесс окисления. Более правильным представляется термин «окисления ионов кислорода» до молекулярного кислорода.
- 2) Если сравнить уравнения (1),(2),(3) из автореферата, то не получается согласиться с вашим утверждением о том, что процессы растворения Pt и керамического электродов различаются на 100 мВ.

- 3) Объясните – за счёт каких электрохимических процессов идет нарастание плотности тока между пиками 1 и 2 на рис 7 а. Если концентрация оксид ионов у поверхности электрода равна нулю и более не возрастает, из-за диффузионных ограничений, и в тоже время, керамический анод, который вы считаете инертным, в условиях вашего опыта, не может растворяться, по вашему мнению, до достижения потенциала второго пика, который явно меньше 3.0 В.
- 4) Пик 3 на вольтамперограммах рис 7 а и 7 б, который свидетельствует о восстановлении кислорода до оксид ионов смещается с увеличением скорости развертки на 60-80 мВ в положительную сторону, что свидетельствует о не диффузионном характере процесса.

Указанные замечания носят частный характер и ни в коем случае не опровергают основные результаты диссертационной работы, которая по всем базовым критериям соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 №842 с изменениями на 11.09.2021). На основании изложенного считаю, что Муллабаев Альберт Рафазльевич является специалистом в области высокотемпературной электрохимии кислорода и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Чемезов Олег Владимирович
Доцент кафедры металлургии цветных металлов
Института новых материалов и технологий УрФУ
Кандидат химических наук, с.н.с

Чемезов О.В.

17.05.2022

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

Чемезова О.В.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УрФУ
МОРОЗОВА В.А.

