О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Кеслер Ксении Олеговны на тему «**Теплофизические свойства расплавленных галогенидных смесей, содержащих хлорид и фторид церия**», представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Расплавы на основе галогенидов щелочных металлов (главным образом хлоридов и фторидов) представляют значительный интерес для практического использования на различных этапах ядерного топливного цикла, в том числе в качестве основы топлива и теплоносителей жидкосолевых ядерных реакторов, как рабочие среды для фабрикации ядерного топлива, а также для пирохимической и пироэлектрохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) как жидкосолевых, так и твердотопливных ядерных реакторов. Использование солевых расплавов упрощает обеспечение ядерной безопасности систем, содержащих высокие концентрации делящихся нуклидов, сокращает время выдержки ОЯТ перед переработкой, позволяет снизить объёмы образующихся жидких радиоактивных отходов, тем самым повышая экономическую эффективность и экологическую привлекательность атомной энергетики. Разработка и оптимизация технологических процессов невозможны без детальной и достоверной информации как о химических, так и о физических, в том числе теплофизических, свойствах солевых расплавов. Однако, данные свойства, особенно для многокомпонентных расплавленных систем, являются одними из наименее исследованных, что определяется, в том числе, сложностью и спецификой проведения соответствующих экспериментальных измерений. Экспериментальные данные необходимы и для верификации результатов модельных расчётов. Таким образом, **тема работы**, выполненной Ксенией Олеговной Кеслер, несомненно, является **актуальной**. Теплофизические свойства расплавленных солевых систем необходимы для проведения технологических расчётов и проектирования оборудования. Без подобных данных невозможна практическая реализация пирохимических и пироэлектрохимических процессов и технологий в промышленном масштабе. Поэтому тема диссертационной работы обладает очевидной **практической значимостью**.

Работа К.О. Кеслер, выполненная под руководством к.х.н. В.Н. Докутовича, является продолжением и развитием предыдущих исследований, выполнявшихся в лаборатории расплавленных солей имени М.В. Смирнова ИВТЭ УрО РАН. В **первой главе** представлен подробный и всесторонний обзор имеющихся в открытой литературе работ, в которых были рассмотрены методологические и

методические подходы к определению теплопроводности и теплоёмкости, в том числе и для солевых расплавов, обоснован выбор объектов для последующего исследования. Автором проанализированы имеющиеся в литературе методы для экспериментального определения теплопроводности и теплоёмкости, обозначены их достоинства и имеющиеся ограничения, что позволило **обоснованно выбрать** подходы для углублённого изучения теплофизических свойств хлоридных и фторидных систем, содержащих галогениды церия. На основании анализа литературных данных и направлений развития исследований в данной области Ксенией Олеговной была сформулирована цель диссертационной работы и поставлены задачи, которые необходимо было решить.

Методика проведения экспериментов подробно описана во **второй главе**. Особое внимание автором было уделено подготовке исходных веществ. Для их очистки был использован комплекс различных методов; для подтверждения чистоты были измерены температуры и изменение энтальпии фазовых переходов. Полученные значения показали хорошую сходимость с имеющимися в литературе значениями. В данной главе также подробно описана экспериментальная ячейка, использованная для измерения теплопроводности, рассмотрены и учтены возможные источники погрешностей и выполнен расчёт погрешности измерений. Использованные в работе подходы, экспериментальные установки и оборудование, методы расчёта и обработки данных соответствуют современному уровню проведения исследований в данной области и позволяют получать **достоверные** и надёжные экспериментальные результаты.

Основные экспериментальные результаты, полученные Ксенией Олеговной, представлены в **третьей**, **четвёртой** и **пятой главах** диссертации. Результаты экспериментального исследования теплопроводности солевых расплавленных электролитов описаны и обсуждены в **третьей главе**. В случае хлоридных систем были выполнены измерения для смесей хлорида церия со всеми хлоридами щелочных металлов (от лития до цезия); содержание $CeCl_3$ в смесях составляло 25, 50 и 75 мол. %. Измерения выполнены в широком температурном диапазоне (923–1173 К). Показано, что повышение температуры проводит к закономерному увеличению теплопроводности, а увеличение радиуса катиона щелочного металла – к её снижению. Влияние температуры автором объясняется с позиций сравнения степени изменения межионного расстояния и частоты «соударений» ионов. Для объяснения влияния состава расплава использованы представления об образовании комплексных ионов. Убедительно продемонстрировано (таблица 3.2), что наибольшее отрицательное отклонение значений теплопроводности от аддитивности наблюдается в системах с хлоридом цезия, для которых следует ожидать образование наиболее прочных комплексных ионов $CeCl_6^{3-}$. Также

показано, что наименьшее отклонение от аддитивности наблюдается для расплавов с меньшим содержанием хлорида церия. Как и в случае хлоридных систем, увеличение температуры приводит к росту теплопроводности фторидных расплавов, рассмотренных на примере смесей FLiNaK–CeF_3 различного состава. Измерения, выполненные при различной величине зазора между коаксиальными цилиндрами (от 0.5 до 2 мм) показали постоянство теплопроводности, подтвердив **обоснованность** использованной методики измерений и **достоверность** полученных экспериментальных данных. Рассчитанные значения молярной теплопроводности в целом подтвердили выявленные ранее тенденции.

Определению теплоёмкости церийсодержащих хлоридных и фторидных расплавов посвящена **четвёртая глава** диссертации. Для фторидных расплавов FLiNaK–CeF_3 различного состава представлены оригинальные экспериментальные данные. В случае хлоридных систем автором отмечена невозможность использования метода ДСК для получения надёжных данных и предложено эмпирическое уравнение для оценки теплоёмкости в зависимости от молярной массы соединения. В **пятой главе** изложены результаты расчёта температуропроводности исследованных хлоридных и фторидных смесей, содержащих соответствующие галогениды церия.

Таким образом, для достижения поставленной цели автором была логично выбрана последовательность проведения экспериментальных и расчётных исследований – обоснование выбора экспериментальных методов (**вторая глава** диссертации), измерение теплопроводности и выявление влияния катионного и анионного состава расплава (**третья глава**), определение удельной теплоёмкости и расчёт температуропроводности (**четвёртая и пятая главы** работы).

В диссертационной работе Ксении Олеговны Кеслер получены **новые научные результаты** о влиянии температуры, катионного и анионного состава на теплопроводность церийсодержащих хлоридных и фторидных расплавов. Автором определены теплофизические свойства смесей хлорида церия (III) с хлоридами всех стабильных щелочных металлов, а также смесей фторида церия (III) с эвтектическим расплавом LiF–NaF–KF в широком диапазоне концентраций и температур. На основании полученных экспериментальных данных о теплопроводности исследованных систем выполнен расчёт температуропроводности. Для объяснения наблюдаемых особенностей в поведении многокомпонентых систем были использованы современные представления о строении высокотемпературных ионных расплавов. Предложенное эмпирическое уравнение, описывающее зависимость удельной теплоёмкости расплава от молекулярной массы, позволяет выполнить оценку теплоёмкости систем, для которых экспериментальные данные отсутствуют, либо их получение

трудновыполнимо, например, как в случае соединений элементов с высокой удельной радиоактивностью или с высоким давлением паров.

Научная и практическая **значимость** работы подтверждена публикациями в научных изданиях. Полученные автором результаты позволяют говорить о том, что направление, в котором ведутся исследования, имеет реальное практическое значение для получения исходных теплофизических данных, необходимых для расчёта процессов и проектирования технологических аппаратов в пирохимических и пироэлектрохимических технологиях получения и рафинирования редких металлов, переработки отработавшего ядерного топлива, топливного цикла жидкосолевых реакторов.

Последовательность изложения материала в диссертационной работе логична. Полученные автором результаты достоверны. **Выводы** и **заключения**, сделанные автором по работе, в целом вполне **обоснованы** и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам.

При знакомстве с работой возникли следующие замечания:

- Во введении указано, что церий относится к продуктам распада ядерного топлива (с. 4). На самом деле большая часть изотопов церия, присутствующих в отработавшем ядерном топливе (Ce-140, 141, 142, 143 и 144), является продуктами деления, а не распада. К продуктам распада может быть отнесён только изотоп Ce-141, образующийся при распаде La-141.
- В экспериментальной части (глава 2) указано использование аргона или «высокочистого аргона» для создания инертной атмосферы, но не приведена марка или чистота использованного инертного газа.
- На рисунках 2.4, 2.5 и 2.8 приведены результаты ДСК анализа, но наблюдаемые на кривых пики и их соответствие диаграммам состояния в тексте диссертации не прокомментированы.
- На некоторых рисунках, например, 3.1, 3.4, 3.6, 3.7, к сожалению, не приведены точки экспериментальных данных, которые позволили бы оценить разброс значений относительно представленных линий тренда и количество, выполненных измерений.
- В подписи к рисунку 3.3 пропущено «теплопроводности».
- В таблицах 3.1 и 3.4 следовало привести погрешности определения значений коэффициентов a и b в уравнениях температурных зависимостей теплопроводности.
- В разделе 3.3, посвящённом расчётам молярной теплопроводности, к сожалению, не приведены значения коэффициентов уравнений

температурных зависимостей, результаты представлены лишь в виде графиков, рисунки 3.6 и 3.7.

- Для уравнения (4.2) не указаны единицы измерения подставляемой и получаемой величин.
- При объяснении разницы в поведении температурных зависимостей температуропроводности систем LiCl–$CeCl_3$ и KCl–$CeCl_3$ различного состава (рисунки 5.5 и 5.6) автор рассматривает особенности расплава хлорида калия (стр. 86). Однако, приведённые особенности характерны и для расплава хлорида лития – его температуропроводность выше, чем у KCl (рисунок 5.4), что должно указывать на «ионный расплав с простой структурой»; при добавлении $CeCl_3$ к LiCl плотность также будет возрастать, а теплоёмкость уменьшаться. Разница в наклонах температурных зависимостей температуропроводности KCl и LiCl объяснена «отсутствием структурной перестройки с ростом температуры» в чистом KCl. Однако и для расплава чистого LiCl структурная перестройка маловероятна. Из рисунка 5.4 очевидно, что расплавы NaCl–$CeCl_3$, RbCl–$CeCl_3$ и CsCl–$CeCl_3$ продемонстрируют аналогичное поведение температурных зависимостей температуропроводности, что и KCl–$CeCl_3$. Предложенное автором объяснение особенностей в поведении литийсодержащей системы следует рассматривать, как предварительное и требующее проведения дополнительных исследований. Возможно, как в случае систем MCl–UCl_3, для литийсодержащих расплавов (в отличие от хлоридов остальных щелочных металлов) имеет место положительное изменение энтальпии смешения $CeCl_3$ и LiCl, что, согласно монографии М.В. Смирнова, указывает на низкую устойчивость комплексных ионов $CeCl_6^{3-}$ и образование регулярного раствора.
- Для сравнения влияния концентрации $CeCl_3$ в системах MCl–$CeCl_3$ на изменение тех или иных свойств (теплопроводности, молярной теплопроводности, температуропроводности) и отклонений от аддитивности автором была выбрана температура 1023 К (рисунки 3.2, 3.5, 5.4, таблицы 3.4 и 5.6). Однако, выбранная температура ниже, чем температура плавления хлоридов калия (1050 К) и натрия (1074 К). Сопоставление теплофизических свойств расплавленных и кристаллических соединений не совсем корректно.

В тексте работы встречаются некоторые опечатки, но, в целом, она написана хорошим научным языком. Работа содержит достаточное количество иллюстраций, позволяющих судить о характере и качестве полученных экспериментальных результатов.

Вопросы по содержанию работы:

1. Автором несколько раз употребляется выражение «ионная структура расплава» (например, в цели работы, с. 5; разделе 1.2, с. 15, 16). Что подразумевается под ионной структурой?
2. На рис. 1.1 приведены результаты двух измерений теплоёмкости сапфира, в качестве эталона и образца. Кривые температурных зависимостей являются зеркальным отображением друг друга. Что являлось вторым образцом при проведении соответствующих измерений?
3. В разделе 2.1.2 указано, что сплавление смеси FLiNaK проводили на воздухе в тиглях из стеклоуглерода в течение нескольких часов при температуре до 750 °С. Наблюдали ли угар тигля в таких условиях?
4. Насколько обоснованно утверждение «об увеличении числа комплексных группировок $[CeCl_6]^{3-}$ при переходе от Li^+ к Cs^+» (стр. 54)? Ранее, на основании анализа литературных данных, автором было указано, что во всех системах церий присутствует в виде шестикоординированных комплексных ионов. Возможно, следует говорить не о числе комплексных ионов, а об их устойчивости в расплавах различного катионного состава?
5. В работе показано, что наибольшее отклонение теплопроводности от аддитивных значений для систем $MCl–CeCl_3$ (M – щелочной металл) в случае лёгких щелочных металлов (Li, Na, K) наблюдается для смесей эквимольного состава, $0.5MCl–0.5CeCl_3$, в то время как для тяжёлых щелочных металлов (Rb, Cs) отклонение монотонно увеличивается с ростом концентрации $CeCl_3$. Что может являться причиной такого отличия в поведении систем? При этом в случае молярной теплопроводности (таблица 3.4) такой тенденции не наблюдается.
6. Из текста работы (раздел 3.3) неясно, как были получены данные по молярной теплопроводности системы $0.75ClLiNaK–0.25CeCl_3$ (рисунок 3.7) – на основе экспериментальных измерений или чисто расчётным путём. Представленные на рисунке 3.7 значения (в диапазоне 11,5–13,5 Вт·м^2/(моль·К) для 973–1073 К представляются заниженными. Согласно данным, приведённым в таблице 3.4, молярная теплопроводность бинарных систем с соответствующими индивидуальными хлоридами щелочных металлов, $0.75LiCl–0.25CeCl_3$, $0.75NaCl–0.25CeCl_3$ и $0.75KCl–0.25CeCl_3$, при 1023 К составляет 33,45, 29,20 и 27,38 Вт·м^2/(моль·К), соответственно. Для смешанной системы $0.75(LiCl+NaCl+KCl)–0.25CeCl_3$ (или $0.75ClLiNaK–0.25CeCl_3$) при 1023 К молярная теплопроводность согласно рисунка 3.7 составляет около 12,5 Вт·м^2/(моль·К). Таким образом, при смешении хлоридов лития, натрия и калия молярная теплопроводность снижается в

2,2–2,7 раза (по сравнению с системами с индивидуальными хлоридами). Чем может быть обусловлено столь существенное снижение молярной тепловодности?

7. Для определения удельной теплоёмкости автором были выполнены измерения при нагреве образца от 303 до 1073 К (раздел 2.4, стр. 44), т.е. начиная с кристаллического состояния с переходом через точку плавления. Ранее автором корректно отмечено, что в ходе измерения теплоёмкости «при нагревании образец не должен претерпевать никаких изменений (ни физических, ни химических)» (стр. 18), что включает фазовые переходы. В главе 4 температурный диапазон измерений не указан, из чего можно предположить, что он был столь же широким, как указано в разделе 2.4, и включал фазовый переход. В выводах и заключении сказано, что теплоёмкость была измерена «вблизи … температуры ликвидуса», однако температурный интервал, в котором были выполнены измерения, не указан. Насколько корректно относить полученные значения (таблица 4.1) к теплоёмкости расплава?
8. Для смесей $LiCl–CeCl_3$ установлено отрицательное отклонение теплопроводности от аддитивности (таблица 3.2). Однако, в случае молярной теплопроводности (рисунок 3.5) и температуропроводности (рисунок 5.4 и таблица 5.6) наблюдается положительное отклонение от аддитивности. Чем может быть обусловлена эта разница в изменении свойств? Корректно ли в таком случае заключение о том, что для всех исследованных систем концентрационные зависимости температуропроводности «симбатны аналогичным зависимостям теплопроводности» (стр. 89)?

Общее заключение

Диссертационная работа Кеслер Ксении Олеговны на тему «Теплофизические свойства расплавленных галогенидных смесей, содержащих хлорид и фторид церия» является законченной научно-квалификационной работой. Работа содержит решение актуальной научной задачи – установления влияния температуры, катионного и анионного состава на теплофизические свойства (теплопроводность, теплоёмкость, температуропроводность) многокомпонентных галогенидных расплавов, имеющей существенное значение для физической химии расплавленных солевых систем.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Основное содержание диссертации опубликовано в центральной научной печати и обсуждено на ряде всероссийских и международных научных конференций.

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

Диссертационная работа по объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости соответствует требованиям пп. 9–11, 13, 14 "Положения о присуждении ученых степеней" постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Ксения Олеговна Кеслер, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент Волкович Владимир Анатольевич,
доцент кафедры редких металлов и наноматериалов
Физико-технологического института
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
доцент, кандидат химических наук
(2.6.8. Технология редких, рассеянных
и радиоактивных элементов)



В.А. Волкович

Адрес: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
Тел.: (343) 375-47-08.
Электронная почта: v.a.volkovich@urfu.ru

13 января 2026 года

Подпись Волковича В.А. заверяю:

Ученый секретарь УрФУ



В.А. Морозова