

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.045.01, СОЗДАННОГО  
НА БАЗЕ ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 25 сентября 2024 г., № 11  
о присуждении **Мушникову Петру Николаевичу**, гражданину РФ,  
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Взаимодействие фторидов редкоземельных металлов и урана с расплавом LiF-NaF-KF» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 24 июня 2024 г., протокол № 8, диссертационным советом 24.1.045.01, созданным на базе Федерального государственного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Мушников Пётр Николаевич, 27 сентября 1987 года рождения, в 2010 г. окончил физико-технический факультет Уральского государственного технического университета-УПИ, с 2010 по 2014 год обучался в заочной аспирантуре ИВТЭ УрО РАН; работает научным сотрудником лаборатории радиохимии ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории радиохимии ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Зайков Юрий Павлович**, научный руководитель ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

**Кушхов Хасби Билялович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»;

**Ананьев Алексей Владиленович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. Академика А.А. Бочвара»;

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** Акционерное общество «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», г. Санкт-Петербург, в своём положительном отзыве, подписанном Скриганом Иваном Николаевичем, кандидатом технических наук, начальником лаборатории; Карпович Натальей Федоровной, кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником; Смирновым Игорем Валентиновичем, доктором химических наук, ученым секретарем АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», указала на актуальность диссертационной работы Мушникова П.Н., посвященной вопросам синтеза и очистки расплава LiF-NaF-KF, перспективной топливной композиции для жидкосолевого реактора (ЖСР), изучению фазового равновесия в этой системе при введении в нее фторидов РЗМ и урана, а также закономерностей взаимодействия полученных при этом растворов с воздухом и оксидом лития.

Соискатель имеет 43 опубликованные работы, в том числе 14 работ по теме диссертации, из них **4 статьи** в рекомендованных ВАК научных изданиях (доля авторского вклада в каждой не менее 40 %). Кроме того, имеется 10 публикаций в материалах конференций.

Наиболее значимые научные работы:

1. **Mushnikov, P.** Investigation of the Quasi-Binary Phase Diagram FLiNaK-NdF<sub>3</sub> / P. Mushnikov, O. Tkacheva, V. Voronin, V. Shishkin, Y. Zaikov // Materials. – 2021. – V. 14. – P. 6428.

2. **Мушников, П.Н.** Фазовая диаграмма квазибинарной системы LiF-NaF-KF-CeF<sub>3</sub> / П.Н. Мушников, О.Ю. Ткачева, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков, В.Ю. Шишкин, А.В. Дуб // Атомная энергия. – 2021. – Т. 131, № 5. – С. 260–264.

3. Zakiryanova, I.D. Mechanism and kinetics of interaction of FLiNaK-CeF<sub>3</sub> melt with water vapors and oxygen in the air atmosphere / I.D. Zakiryanova, **P.N. Mushnikov**, E.V. Nikolaeva, Yu.P. Zaikov // Processes. – 2023. – V. 11, № 4. – P. 988.

**На автореферат прислали положительные отзывы:**

1. Кандидат химических наук **Лизин Андрей Анатольевич**, ведущий научный сотрудник АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград. Заданы вопросы и сделаны замечания:

- Отвечают ли изученные расплавы требованиям к топливным солям ЖСР?

- Недостаточно показана новизна данных по растворимости фторидов в расплаве.

- Как определяли лимитирующую стадию процесса окисления кислорода на аноде?
- Какая погрешность определения параметров кристаллической решетки  $\text{Li}_2\text{K}_5\text{CeF}_{10}$ ?

2. Кандидат химических наук **Волкович Владимир Анатольевич**, доцент кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург:

- Какой электрод сравнения использовали при регистрации вольтамперограмм?
- Проводили ли РФА образцов плава  $\text{LiF-NaF-KF-LaF}_3$ ? Образуется ли  $\text{Li}_2\text{K}_5\text{LaF}_{10}$ ?
- Насколько селективно осаждается  $\text{UO}_2$  из расплава  $\text{LiF-NaF-KF-UF}_4\text{-LnF}_3$ ?
- На с. 10 допущена опечатка: выделяются пузырьки кислорода, а не воздуха.

3. Кандидат технических наук **Зиганшин Александр Гусманович**, начальник научно-исследовательской лаборатории АО "Чепецкий механический завод", г. Глазов:

- Почему не исследовали взаимодействие  $\text{LiF-NaF-KF-LaF}_3$  с воздухом и  $\text{Li}_2\text{O}$ ?
- С чем связан выбор Au анода для определения содержания кислородных примесей?

4. Доктор технических наук **Сабирзянов Наиль Аделевич**, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов Института химии твердого тела Уральского отделения РАН (ИХТТ УрО РАН), г. Екатеринбург:

- Позволяет ли метод зонной плавки очищать расплав от кислородных примесей?
- Почему не проводили РФА образцов, содержащих больше 10%  $\text{LnF}_3$ ?
- Почему не исследовали взаимодействие  $\text{LiF-NaF-KF-LaF}_3$  с оксидом лития?

5. Доктор технических наук **Шешуков Олег Юрьевич**, директор Института новых материалов и технологий УрФУ, г. Екатеринбург:

- Почему нет данных для систем с  $\text{UF}_4$  и  $\text{LaF}_3$  по взаимодействию с атмосферой?
- Какие кинетические параметры были определены для реакции  $\text{CeF}_3$  с атмосферой?
- Какие практические рекомендации могут быть сделаны по результатам работы?

6. Доктор технических наук **Мамяченков Сергей Владимирович**, заведующий кафедрой "Металлургия цветных металлов" УрФУ, г. Екатеринбург:

- В чем ценность открытия фазы  $\text{Li}_2\text{K}_5\text{CeF}_{10}$ ?
- При каких условиях перекись водорода проявляет восстановительные свойства?
- Кинетику реакции  $\text{CeF}_3$  с атмосферой определяли после наступления равновесия?

7. Доктор химических наук **Поляков Евгений Валентинович**, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Какова дисперсность  $UO_2$  при раздельном осаждении урана и РЗМ из расплава?

8. Кандидат технических наук **Суханов Леонид Петрович**, заместитель генерального директора АО «Прорыв», руководитель центра ответственности «Разработка перспективных технологий переработки ОЯТ РБН», г. Москва:

- Как определяли содержание кислорода в расплаве после очистки (7 ppm)?

- Чем объясняется отсутствие фазы, содержащей Na на РФА образца с 30 мол.%  $UF_4$ ?

- Почему не изучено взаимодействие с компонентами атмосферы системы с  $LaF_3$ ?

9. Доктор химических наук **Кузнецов Сергей Александрович**, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты:

- При использовании анода из стеклоуглерода возможно образование карбонат-ионов

- Не указаны параметры съемки вольтамперограмм.

- Не ясна причина появления пузырьков воздуха на аноде (рис. 2 автореферата).

- Какой марки использовали нитрид бора? Содержал ли он оксид бора?

10. Доктор химических наук **Гаркушин Иван Кириллович**, профессор кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета:

- Название диссертации следовало бы сделать более конкретным.

- Построены не квазибинарные диаграммы, а разрезы четырехкомпонентной системы.

- В заключении указано об осаждении урана и РЗМ, хотя осаждается его оксид.

- Названия кислот и  $H_2O_2$  указаны не номенклатурные, а тривиальные.

11. Доктор физико-математических наук **Гафуров Малик Магомедович**, заведующий Аналитическим центром коллективного пользования Дагестанского ФИЦ РАН, г. Махачкала:

- С чем связано применение двух стадий очистного электролиза с разными анодами?

- Почему нет данных о взаимодействии с атмосферой расплавов с  $UF_4$  и  $LaF_3$ ?

- Почему использовали эквимольный состав  $LiF-Li_2O$ , а не  $Li_2O$  для осаждения  $UO_2$ ?

12. Кандидат технических наук **Краюхин Сергей Александрович**, директор по науке «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Свердловская область. По автореферату и диссертации вопросов и замечаний нет.

**На диссертацию прислал положительный отзыв** кандидат химических наук **Чемезов Олег Владимирович**, доцент кафедры “Металлургия цветных металлов” УрФУ, г. Екатеринбург. Вопросы и замечания:

- Название диссертации обобщенное и не раскрывает суть проделанной работы.
- Объяснение расхождения в значениях растворимости  $UF_4$  не убедительно.
- Может ли дополнительный пик на рис. 2.15 быть связан с окислением ионов OH?
- В чем преимущество LiF-NaF-KF над расплавами, используемыми в США?

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что** оппоненты являются признанными специалистами в области физической химии и электрохимии высокотемпературных расплавов (Х.Б. Кушхов), технологий жидкосолевого ядерного реактора на фторидных расплавах и переработки облученного ядерного топлива (А.В. Ананьев). Ведущая организация АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» широко известна передовыми исследованиями в области физической химии солевых, металлических и керамических материалов.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

*разработаны* методики очистки расплава LiF-NaF-KF эвтектического состава от кислородных примесей и контроля их содержания электрохимическим методом, позволяющие получать солевую смесь с содержанием примесей менее 10 ppm.

*предложены* механизмы взаимодействия содержащих фториды редкоземельных металлов и урана расплавов  $(LiF-NaF-KF)_{эвт}$  с компонентами воздушной атмосферы и ионами кислорода, заключающиеся в образовании нерастворимого оксида  $CeO_2$  в результате реакции с парами воды и кислородом воздуха, протекании обменной реакции фторидов церия, неодима и урана с оксидом лития, в результате чего образуются оксифториды РЗМ и диоксид урана;

*доказана* возможность селективного осаждения урана и редкоземельных металлов из расплава  $(LiF-NaF-KF)_{эвт} - UF_4-NdF_3-CeF_3$  в виде диоксида урана и оксифторидов РЗМ при взаимодействии с оксидом лития, что может быть использовано при переработке облученной топливной соли жидкосолевого ядерного реактора.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

*доказано* впервые, что при содержании фторида церия до 5 мол.% в расплаве

(LiF-NaF-KF)<sub>эвт</sub> основной твердой фазой при кристаллизации является соединение  $\text{Li}_2\text{K}_5\text{CeF}_{10}$  с орторомбической кристаллической решеткой пространственной группы  $\text{Pnma}$ , параметры которой были определены методом полнопрофильного анализа Ритвельда ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ;  $a=20,72511 \text{ \AA}$ ,  $b=7,78829 \text{ \AA}$ ,  $c=6,94090 \text{ \AA}$ );

*применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования, в том числе методы линейной и квадратно-волновой вольтамперометрии, рентгенофазового анализа, ИК- и Рамановской спектроскопии, дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и метод восстановительного плавления, а также метод термодинамического моделирования;*

*изложены полученные методами РФА, Раман-спектроскопии и термодинамического моделирования доказательства фазового состава продуктов взаимодействия трифторидов церия и неодима с оксидом лития в расплаве (LiF-NaF-KF)<sub>эвт</sub>, которые однозначно указывают на образование оксифторидов РЗМ и вносят ясность в имеющиеся в литературе противоречивые сведения;*

*изучены фазовые равновесия и построены фрагменты диаграмм состояния квазибинарных смесей (LiF-NaF-KF)<sub>эвт</sub> с  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  и  $\text{UF}_4$ .*

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики:**

*разработан и апробирован электрохимический способ, использующий квадратно-волновую вольтамперометрию с золотым рабочим электродом, для определения в расплаве (LiF-NaF-KF)<sub>эвт</sub> малых концентраций кислородсодержащих примесей ( $< 10 \text{ ppm}$ );*

*определены температурные зависимости растворимости в расплаве (LiF-NaF-KF)<sub>эвт</sub> модельных смесей  $\text{CeF}_3\text{-NdF}_3$  и  $\text{CeF}_3\text{-NdF}_3\text{-UF}_4$ , имитирующих состав топливной соли ЖСР;*

*создана модернизированная установка для регистрации кривых охлаждения и разработана усовершенствованная методика визуально-политермического анализа для изучения фазовых превращений и растворимости соединений лантанидов и актинидов во фторидных расплавах.*

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*экспериментальные результаты получены с использованием общепринятых методов анализа и современного высокоточного оборудования ведущих мировых производителей: гальваностат-потенциостат Autolab 302N с программным обеспечением Nova 1.9 (Metrohm, Нидерланды), масс-спектрометр NexIon 2000 (Perkin Elmer, США), рентгеновский дифрактометр Miniflex 600 (Rigaku, Япония), анализатор азота и кислорода МЕТАВАК-АК (Эксан, Россия), спектрометры Tensor 27 (Bruker, Германия) и Ava-Raman (Avantes, Нидерланды), синхронный термический анализатор STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) с необходимой калибровкой и градуировкой измерительных приборов по аттестованным методикам, что обеспечило воспроизводимость и согласованность данных, полученных различными методами;*

*установлено количественное совпадение значений растворимости, полученных тремя независимыми способами (ДТА, анализ кривых охлаждения и визуально-политермический метод), а также соответствие результатов эксперимента и термодинамического моделирования процессов взаимодействия расплавов с компонентами атмосферы и оксидом лития.*

**Личный вклад соискателя состоит** состоит в планировании экспериментов, создании установок, разработке методик, анализе полученных результатов, подготовке научных публикаций.

Направления исследований отвечают следующим пунктам паспорта специальности **«1.4.4. Физическая химия»**: «...растворение и кристаллизация» фторидов лантана, церия, неодима, урана и их кислородсодержащих соединений в расплаве  $(LiF-NaF-KF)_{эвт}$  (п.7), «Физико-химические основы процессов химической технологии» переработки облученного ядерного топлива жидкосолевого реактора (п.12).

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования специалистам в области физической химии и технологий ЖСР в ИВТЭ УрО РАН, Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова, а также предприятиям Госкорпорации «Росатом», в частности АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», АО «Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники имени Н. А.

Доллежала», АО «Государственный научный центр – НИИ атомных реакторов», ФГУП «Горно-химический комбинат», Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский НИИ технической физики им. академика Е. И. Забабахина, АО «Высокотехнологический НИИ неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара».

**В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:**

1. Следует продолжить изучение фазовых диаграмм эвтектической смеси фторидов лития, натрия, калия с фторидами РЗМ, для которых характерны ионы с разной степенью окисления.

2. Для решения вопроса о вероятности переохлаждения исследованных расплавов, необходимо учесть скорость охлаждения.

3. При представлении квадратно-волновых вольтамперограмм нужно приводить параметры их съемки (амплитуду и шаг потенциала).

4. Возможность использования молибденовой проволоки в качестве квазиэлектрода сравнения требует доказательств.

5. Следовало бы пояснить причины расхождения (до 5 мол.%) результатов по растворимости фторидов церия, неодима и урана в исследованной эвтектике с данными, полученными ранее А.А. Лизиним.

Соискатель Мушников П.Н. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, привел свою аргументацию по поводу регистрации кривых охлаждения, применения во фторидных расплавах индикаторного молибденового электрода, а также расхождения значений растворимости фторидов РЗМ и урана в расплаве  $(\text{LiF-NaF-KF})_{\text{эвт}}$ , определенных в настоящей работе, с величинами, известными из литературы. С остальными замечаниями диссертант согласился.

Диссертация Мушникова П.Н. – научно-квалификационная работа, в которой решена научная задача, важная для развития физической химии фторидных расплавов и актуальная для разработки жидкосолевых ядерных реакторов: определены условия получения чистых солей  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{UF}_4$  и эвтектики  $\text{LiF-NaF-KF}$ ; построены фрагменты диаграмм состояния квазибинарных солевых систем на их основе; установлены закономерности взаимодействия фторидов редкоземельных металлов и урана с расплавом  $(\text{LiF-NaF-KF})_{\text{эвт}}$ , в том числе в



присутствии оксида лития, а также влаги и кислорода воздуха, определен состав осажденных продуктов реакций и показана возможность отдельного извлечения урана и редкоземельных элементов из расплава.

**На заседании 25.09.2024 г. диссертационный совет принял решение:**

присудить Мушникову П.Н. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **4** доктора наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **27** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **20**, против **0**, недействительных бюллетеней **0**.

Заместитель председателя диссертационного совета,

доктор химических наук  Степанов Виктор Петрович

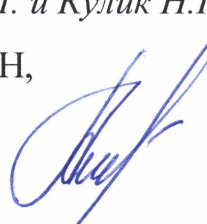
Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук  Кулик Нина Павловна

*Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю*

ВрИО ученого секретаря ИВТЭ УрО РАН,

кандидат химических наук



Холкина Анна Сергеевна

27.09.2024