ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Архипова Степана Павловича
на тему «Электрохимическое поведение урана, хрома, железа и никеля в расплаве $LiF-BeF_2$» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертационная работа Архипова С. П. посвящена изучению закономерностей электрохимического поведения никеля, железа, хрома и урана в расплавленной соли $LiF-BeF_2$. Соискателем в диссертационной работе был решен ряд научных задач, крайне важных для понимания поведения этих элементов в расплавленной системе, которая рассматривается как несущая соль с растворенными топливными компонентами и расплавленная среда для промежуточного контура жидкосолевого реактора сжигателя-минорных актинидов. Тематика исследований связана с единым отраслевым тематическим планом Госконтрактами и инвестпроектами ГК«Росатом».

Соискателем решены задачи синтеза и очистки расплава от катионных примесей и кислорода, что имеет решающее значение на коррозионную активность изучаемой расплавленной системы, на ее коррозионные свойства в контакте с конструкционным материалами.

В работе продемонстрировано два новых способа синтеза солевой системы $LiF-BeF_2$ из исходного оксида бериллия и металлического бериллия, оба способа существенно отличаются от других методов и позволяют проводить изготовление топливной соли реактора на расплавленных солях в безводных средах, что актуально для химической чистоты изготовленной соли по катионным примесям и по кислороду. Попутно решена и инженерная задача очистки очищенных расплавов от взвесей и механических примесей, в том числе и тонкодиспесных примесей графита. Соискателю выданы два патента на предложенные способы.

Решены задачи синтеза и очистки расплава от катионных примесей и кислорода, что имеет решающее значение на коррозионную активность изучаемой расплавленной системы, на ее коррозионные свойства в контакте с конструкционным материалами.

Решена задача и впервые предложен вариант использования бериллиевого динамического электрода сравнения в коррозионно-активных и высокотемпературных расплавов фторидов. Сама по себе задача выбора, изготовления и корректного применения электрода сравнения для таких систем представляет собой одну из сложных задач современной электрохимии. Соискателем проведен сравнительный анализ возможного выбора различных электродов сравнения с учетом стабильности измеряемой ЭДС, сложности в изготовлении и использования во фторидных расплавах. На основании анализа и проведенных экспериментов по фиксации потенциала никелевого электрода относительно бериллиевого динамического методом фиксации ЭДС соискатель подтвердил работоспособность бериллиевого динамического электрода сравнения.

При проведении электрохимических измерений в расплавах соискатель использовал современные электрохимические методы- измерение ЭДС гальванического элемента, хронопотенциометрию и квадратно-волновую хроновольтамерометрию, метод отключения тока из стационарного состояния. Кроме того, использовались методики измерения равновесных электродных потенциалов Cr, Fe, Pb и Ni во фторбериллантных расплавах с использованием бериллиевого динамического и никелевого капсулированного электродов сравнения. Выбор методов исследований позволил получить необходимые

данные по равновесным потенциалам Ni, Pb, Fe, Cr с использованием как берилиевого динамического электрода так и никелевого капсулированного. Определены коэффициенты активности ионов Ni, Pb, Fe, Cr и представлены в виде изотерм их равновесных потенциалов, что позволило установить их валентное состояние в расплаве и термодинамические константы реакций образования их дифторидов. Аналогичные исследования в отношении поведения урана и изучения их электрохимические и термодинамические величины также н были получены соискателем. Установленные закономерности и величины не вызывают сомнений так как выполнены на чистых расплавленных солях и получены с использованием современного электрохимического оборудования.

Научная новизна. Соискателем впервые предложено два способа изготовления солевых систем 73LiF-27BeF_2, предложены и реализованы способы глубокой очистки расплавов от катионных примесей, примесей переходных металлов и содержания кислорода. Впервые предложен новый тип бериллиевого динамического электрода сравнения для проведения электрохимических измерений, проведен комплекс электрохимических измерений с использованием этого электрода, полученные данные сопоставлены также с полученными соискателем данными с использованием никелевого капсулированного электрода. На основе этих данных впервые получены электрохимические и термодинамические характеристики никеля, железа, хрома и урана в расплаве LiF-BeF_2 (равновесные потенциалы, валентное состояние ионов в расплаве, термодинамические величины образования соответствующих фторидов, ОВП фторидных расплавленных систем с добавками NiF_2, FeF_2, CrF_2).

Соискатель в своей работе использовал математический и теоретический аппарат современной электрохимии для получения вышеприведенных электрохимических и термодинамических величин, применение методов электрохимии и полученные результаты были корректно обработаны: так, например, на основании полученных кривых поляризации для систем расплавов с разным содержанием железа, хрома и свинца удалось установить число электронов участвующих в окислительно-восстановительном процессе. С учетом сложности проведения спектроскопических исследований в расплавленных фторидных системах выбранный соискателем метод является весьма важным для понимания состояния ионов в расплаве.

Соискатель приводит достаточно обоснованные и достоверные выводы и заключения как по главам, так и в заключении к диссертации, достоверность выводов подтверждается подтвержденными соискателем исследований. Общее замечание- - положения выносимые на защиту сформулированы слишком в общем виде, не позволяющими в полной мере выделить полученные соискателем результаты.

Работа в целом является достаточно важной с научной точки зрения для понимания поведения и изучения окислительно-восстановительного состояния ионов металлов в солевых системах расплавленных фторидов, так как объект исследования|, выбранный соискателем имеет ряд существенных технических затруднений при проведении исследований: отсутствие стандартного электрода для фторидных расплавленных систем, их высокая коррозионная активность по отношению ко многим материалам, а также необходимость получения высокочистых расплавов для проведения корректных измерений. Вместе с тем потребность в исследовании солевой системы LiF-BeF_2 вызвана запросами практики использования этих расплавов в качестве теплоносителя и топливной соли ядерного реактора на расплавленных солях, необходимостью изготовления солевой системы требуемого качества, контроля качества при ее изготовлении, контроле

химического состава (в том числе и в режиме он-лайн) и их окислительно-восстановительного состояния в работающем реакторе.

Анализируя диссертационную работу в целом важно отметить высокий уровень ее выполнения. Материал диссертации отличается внутренним единством, полученные результаты соответствуют заявленным целям и задачам, содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации, содержание диссертации соответствует содержанию и качеству опубликованных работ, тема и содержание диссертации соответствует заявленной специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии. Существенным достоинством работы следует считать ее высокую трудоемкось в плане подготовки и проведения расплавленных систем фторидов и электрохимического оборудования, в особенности подготовки материалов и самих электродов и электрохимических ячеек со специальными диафрагмами.

Из замечаний можно отметить нижеследующее.

1) Соискатель в своей работе делает акцент на химической чистоте солевых систем $LiF\text{-}BeF_2$, однако в работе нигде не показано какой уровень чистоты по исследуемым элементам требуется для ЖСР и для проведения электрохимических измерений и как может влиять уровень примесей на полученные результаты соискателем.

2) В реакции 1.8 описка в символе бериллия.

3) В диссертации не приводятся ссылки и описание как были измерены окислительно-восстановительные потенциалы системы $LiF\text{-}PbF_2$ при проведении синтеза тетрафторбериллата лития из металлического бериллия и как были установлены концентрации концентрации свинца в системе по мере протекания реакции синтеза тетрафторбериллата лития.

4) Чем объясняется темный вид расплава на рисунке 1.12?

5) С. 40-41 Дальнейшая развертка потенциала приводит к резкому увеличению плотности тока с формированием волны, связанной с восстановлением ионов фтора. Выражение «восстановление ионов фтора» не совсем понятно. Просьба пояснить

6) В таблице 1.6 не даны сведения по чистоте полученной соли по свинцу, тем не менее такие данные были бы весьма интересными для понимания сколько остаточного свинца содержит соль.

7) Как влияют подложки из молибдена и вольфрама при потенциометрических измерениях с использованием динамического бериллиевого электрода?

8) Чем определяется длительность стабильности плато потенциала при формировании динамического электрода сравнения и можно ли этим процессом управлять? Может ли существенное сокращение временим существования плато поненциала повлиять на последующие измерения редокс-потенциалов ионов в расплавах?

9) Соискатель делает вывод что динамический бериллиевый электрод сравнения может быть использован для потенциометрических измерений в расплавах $LiF\text{-}BeF_2$ при наличии в расплавах примесей электроположительных металлов при их совместном присутствии применительно к измерениям в топливной соли ЖСР, однако как показывают исследования соискателя для стабильной работы динамического бериллиевого электрода необходимо экспериментально установить оптимальные условия значений плотностей тока для его формирования даже при исследованиях в присутствии никеля. На чем основаны такие умозаключения соискателя и проводились ли подобные исследования для расплавленных солевых систем на основе $LiF\text{-}BeF_2$ после экспозиции в них кандидатных конструкционных материалов ЖСР?

10) Из литературы известно, что расплавленная солевая система $LiF\text{-}BeF_2$ не является строго ионной жидкостью, в связи с этим вопрос к соискателю, в ЖСР используется солевая система $73LiF\text{-}27BeF_2$, а условные стандартные потенциалы и измерения равновесных потенциалов никеля, свинца, железа и хрома проводились для солевой системы $66LiF\text{-}34BeF_2$. Означает ли это что для солевой системы $73LiF\text{-}27BeF_2$ потребуется получение новых данных?

Таким образом, полученные в работе результаты и экспериментальные данные являются новыми, достоверность их подтверждается современными инструментальными методами, что дает основание считать полученные сведения надежными и научно обоснованными.

В целом, исходя из представленных автореферата и диссертации, можно сделать вывод, что по уровню и объему проведенных исследований, новым экспериментальным данным и значимости, диссертационная работа Архипова Степана Павловича на тему: «Электрохимическое поведение урана, хрома, железа и никеля в расплаве $LiF\text{-}BeF_2$» представляет собой законченное исследование и удовлетворяет квалификационным критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, согласно п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ (№ 842 от 24 сентября 2013 г.), а её автор заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук. В работе решена задача проведения электрохимических измерений в расплавленных системах фторидов с использованием динамических электродов сравнения, с использованием оригинальной электрохимической техники впервые установлены закономерностей электрохимического поведения никеля, железа, хрома и урана в расплавах $LiF\text{-}BeF_2$,. Эти расплавы рассматриваются как теплоноситель и топливная соли ядерного реактора-сжигателя минорных актинидов (опасных и долгоживущих радионуклидов- продуктов наработки энергетических реакторов на тепловых нейтронах) что имеет существенное значения для развития ядерного энергетического комплекса страны. Актуальность избранной темы, степень обоснованности научных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна полностью соответствует критериям, изложенным в разделе II вышеуказанного Положения.

Лизин Андрей Анатольевич,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
Радиохимического отделения
Акционерного общества «Государственный научный центр —
Научно-исследовательский институт атомных реакторов (АО «ГНЦ НИИАР»),
433510, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе д.9
Тел: +7(84235)65735, +79876385232
E-mail: lizin@niiar.ru

Подпись А. А. Лизина заверяю:
Ученый секретарь АО «ГНЦ НИИАР»,
кандидат физико-математических наук Д. А. Корнилов

19.12.2025