

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Тропина Олега Алексеевича на тему:
«Образование соединений РЗЭ(II) (РЗЭ = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Актуальность работы

Применение редкоземельных металлов в различных отраслях современной промышленности: электронике, металлургии, химии, медицине, приборостроении, атомной технике и др. неуклонно растет. В соответствии с принятой в 2024 году правительством РФ обновленной «Стратегией развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2050 года» РЗЭ входят в третью группу, то есть относятся к дефицитным видам полезных ископаемых, внутреннее потребление которых в существенной степени обеспечивается импортом, поэтому подлежит максимально возможному импортозамещению путём организации добычи и производства в РФ. Одним из перспективных способов получения редкоземельных элементов, включая лантаниды, является пироэлектрохимический метод переработки отработанного ядерного топлива. Однако для разработки технологии эффективного разделения ОЯТ с целью получения РЗЭ необходимы дополнительные данные по электрохимическим и термодинамическим свойствам РЗЭ. В связи с этим диссертационная работа Тропина О.А., в которой изучены свойства хлоридов иттербия, самария и европия, а также закономерности электрохимического и химического процессов с их участием, является актуальной.

Целью работы, которая успешно выполнена автором, являлось исследование процессов электрохимического и химического восстановления трихлоридов лантанидов (иттербия, самария и европия), определение термодинамических, электрохимических и спектроскопических характеристик соединений РЗЭ. Для этого были исследованы закономерности катодных процессов при электролизе расплавов солевых смесей на основе хлоридов калия и натрия (NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl), содержащих трихлориды лантанидов; изучены свойства комплексных соединений иттербия, самария и европия в степени окисления +2 и +3. Полученные результаты позволили установить механизм процессов катодного восстановления лантанидов, оценить устойчивость двухвалентных соединений изученных РЗЭ, определить коэффициенты молярного поглощения (коэффициенты экстинкции) растворов комплексных хлоридных ионов РЗЭ (II) в разных по природе расплавах.

Общая характеристика диссертационной работы

Работа состоит из введения, 5-ти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Полученные результаты изложены на 186 страницах машинописного текста, содержат 75 рисунков и 29 таблиц. Каждая из глав диссертации заканчивается выводами, наиболее существенные результаты представлены в конце работы в форме заключения. Список использованной литературы включает 105 источников.

Диссертационная работа представляет собой логично выстроенное и завершенное исследование. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна полученных результатов и их практическая значимость. Во второй главе представлен обзор литературных источников, отражающий последние достижения в области изучения состава и свойств соединений редкоземельных элементов, кинетики электрохимических и химических процессов с их участием в разных по природе расплавах. Подробная методика подготовки солей, описание способов получения соединений дихлоридов иттербия, самария и европия, конструкция ячеек и методы электрохимических, спектроэлектрохимических исследований представлены во второй главе диссертации. В третьей главе на основе анализа результатов поляризационных исследований катодного восстановления трихлоридов изучаемых РЗЭ определен механизм процессов, рассчитаны коэффициенты диффузии комплексные ионов РЗЭ в степени окисления +2 и +3, условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы и константы скорости реакции окисления дихлоридов РЗЭ хлором. Результаты измерения окислительно-восстановительных потенциалов методом потенциометрии в широкой области температур при различном соотношении La(III)/La(II) , которые позволили рассчитать условные формальные О/В потенциалы и термодинамические параметры реакции окисления дихлоридов РЗЭ, описаны в главе 4. Глава 5 посвящена анализу электронных спектров поглощения ионов иттербия (II), самария (II) и европия (II), а также результатов исследования свойств расплавов, содержащих РЗЭ с помощью спектроэлектрохимического метода. В работе сформулированы направления использования полученных результатов и перспективы по дальнейшей разработке темы.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Обоснованность выбора методов исследования и достоверность полученных результатов

Для достижения цели исследования были использованы современные электрохимические (хронопотенциометрия, циклическая вольтамперометрия, потенциостатический и гальваностатический электролиз, циклическая вольтамперометрия, потенциометрия) и физические (спектрофотометрия поглощения, спектроскопия диффузионного отражения, спектроэлектрохимический анализ) методы, среднюю степень окисления определяли методом оксидиметрии. Чистоту электролита обеспечивали поэтапной очисткой с последующим хранением и работой в боксах с контролируемой инертной атмосферой.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку данные, полученные разными методами и на разных системах согласуются между собой и с информацией, представленной в литературе.

Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна работы не вызывает сомнений и заключается в получении новых данных о свойствах комплексных соединений лантанидов (иттербия, самария и европия) в хлоридных расплавах и механизме электрохимических процессов с их участием.

На основе поляризационных исследований установлено, что восстановление комплексных ионов исследованных РЗЭ в степени окисления +3 на вольфрамовом катоде протекает стадийно: на первой стадии ионы РЗЭ(III) восстанавливаются до РЗЭ(II), а на второй – до металла. Показано, что увеличение среднего ионного радиуса катиона соли-растворителя при переходе от эквимольной смеси NaCl-KCl (1023K) к эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl (823 K) приводит к смещению поляризационных кривых в область отрицательных потенциалов.

Впервые установлено, что восстановление трихлоридов иттербия и самария до соответствующих дихлоридов являются обратимыми процессами, а восстановление трихлорида европия – квазиобратимый процесс.

На основе анализа результатов циклической вольтамперометрии получены зависимости коэффициентов диффузии ионов La(II) и La(III) от температуры. Температурные зависимости условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов в двух фоновых расплавах, найденные по результатам ЦВА и потенциометрии сопоставимы.

По результатам расчета термодинамических характеристик (формальной энергии Гиббса, энтальпии и условной константы скорости) реакций окисления дихлоридов

иттербия, самария и европия хлором доказана устойчивость трихлоридов РЗЭ в двух фоновых расплавах, установлено, что увеличение среднего катионного радиуса соли растворителя и снижение температуры приводит к повышению устойчивости комплексных ионов La(III).

Впервые получены электронные спектры поглощения для расплавов, содержащих дихлориды иттербия, самария и европия, в широком интервале их концентраций и температур, рассчитаны коэффициенты экстинкции комплексных ионов РЗЭ (II). Установлено, что при увеличении концентрации РЗЭ максимумы спектров поглощения смещаются в длинноволновую область, при этом однозначного влияния природы соли растворителя и температуры на оптические свойства расплавов не установлено.

Впервые исследованы оптические свойства замороженных плавов, содержащих дихлориды и трихлориды иттербия, самария и европия.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе Тропина О.А. закономерности катодных процессов восстановления лантанидов в хлоридных расплавах, данные по зависимости транспортных характеристик комплексных ионов La(II) и La(III) и термодинамических характеристик реакции разложения дихлоридов РЗЭ от температуры вносят вклад в развитие теории селективного разделения ОЯТ с целью получения РЗЭ, а также и могут быть использованы в качестве справочных данных.

Несомненный практический интерес представляет разработанная автором методика получения дихлоридов иттербия, самария и европия с помощью восстановления трихлоридов соответствующим металлом непосредственно в солевом расплаве. Апробированные автором методики получения и исследования электрохимических и оптических свойств дихлоридов иттербия, самария и европия могут быть использованы для изучения поведения и свойств других РЗЭ.

Достоверность результатов

Результаты, полученные в диссертационной работе Тропина О.А., сделанные выводы и заключения обоснованы и не противоречат фундаментальным представлениям в области физической химии редкоземельных металлов и электрохимической кинетики электродных процессов в расплавленных средах, согласуются с результатами других авторов и развивают представления о возможностях получения лантанидов при переработке ОЯТ.

Результаты работы достаточно полно представлены в печати. Опубликовано 14 научных работ, в том числе 7 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, а также 7 тезисов докладов в сборниках международных и всероссийских конференций. Основные результаты работы апробированы на научных конференциях: IV, VI и VII международные молодежные научные конференции «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург 2017, 2019, 2020); совместная конференция электрохимических обществ США и Мексики (Канкун, Мексика 2018); VI международная конференция по химии и химической технологии (Ереван, Армения 2019).

Диссертация по содержанию и качеству соответствует опубликованным в печати работам. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация соответствует заявленной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и отрасли химических наук.

Замечания по работе:

В целом работа написана грамотно и оформлена хорошо. Однако в тексте встречаются повторы, а выводы по главам 4 и 5 изложены на 3 и 5 страницах, соответственно, то есть фактически повторяют анализ результатов, все это привело к существенному увеличению объема диссертации. Имеются опечатки: на рис. 2.4 и 2.5 перепутаны обозначения 3 и 4; в уравнениях 3.13, 3.14, 3.15 перед слагаемым с логарифмом должен быть знак минус; в уравнениях температурных зависимостей 3.36, 3.37, 3.48 и 3.49 пропущен знак минус; не верно указаны номера разделов на стр. 89, 141 и 142; нарушена нумерация уравнений в главе 5. Надо отметить странное и неудобное оформление таблиц 4.1-4.12, 5.1 – 5.2 в результате чего названия столбцов оказались полностью перевернуты и сложны для чтения. В тексте встречаются стилистические ошибки (стр. 92, 93) и неудачные выражения: «снимали потенциал», «выявить лимитирующую стадию скорости их (электродных процессов) течения», «обработка суммы экспериментальных данных», «оценка термодинамических характеристик раствора трихлорида иттербия в исследуемых средах для реакции...».

Вопросы по работе:

1. При изучении процесса восстановления трихлоридов РЗЭ рабочим электродом была проволока вольфрама, закрученная в спираль, циклические вольтамперограммы снимали на торцевом вольфрамовом электроде, а при проведении

хронопотенциометрических измерений рабочий электрод имел форму стержня. С чем связано использование разных по форме и площади поверхности электродов?

2. Из текста работы не понятно, на основании чего сделан вывод, что процесс восстановления Yb(II) до Yb(0) накладывается на восстановление щелочного металла, если данные по величине потенциала восстановления Yb(II) до Yb(0) на инертных электродах в литературе, как отмечает автор, отсутствуют?
3. При анализе поляризационной кривой на рис. 3.10 (стр. 59) отмечено наличие небольшого участка стабилизации потенциалов в области $-(2,3-2,4)\text{В}$, который по мнению автора, характерен для реакции восстановления Eu(III) до Eu(0) . При этом нет данных о статистическом анализе результатов измерений потенциалов, поэтому не понятно, насколько размер площадки сопоставим с ошибкой измерения.
4. Одним из критериев обратимости электродного процесса и применимости уравнения Рэндлса-Шевчика является экстраполяция зависимости тока пика от корня из скорости развертки потенциала в начало координат. Из рис. 3.16, 3.17, 3.24 и 3.25 не ясно, проходят ли линейные зависимости через начало координат? Желательно было бы на поле графиков привести уравнения линии тренда.
5. Автором убедительно показано, что процесс восстановления комплексного иона трехвалентного европия является квазиобратимым. Насколько правомерно в этом случае использование уравнения Рэндлса-Шевчика для определения коэффициента диффузии?
6. Каким образом определяли переходное время и какова была его величина? По-видимому, существенная разница в значениях коэффициентов диффузии, найденных по результатам ЦВА и метода хронопотенциометрии, связана с большой ошибкой в определении переходного времени.

Высказанные замечания не снижают хорошего впечатления от работы и полученных результатов.

Заключение по работе

Диссертационная работа Тропина Олега Алексеевича «Образование соединений РЗЭ(II) ($\text{РЗЭ} = \text{Yb, Sm, Eu}$) в расплавах хлоридов щелочных металлов» является научно-квалификационной работой, в которой на основе результатов фундаментальных исследований получены новые данные о механизме электрохимического восстановления, транспортных, оптических свойствах и устойчивости трихлоридов иттербия, самария и европия в широком диапазоне концентраций и температур, вносит значительный вклад в решение проблемы получения редкоземельных элементов и их соединений.

