

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Доктора технических наук, доцента Потапова Алексея Михайловича на диссертацию Тропина Олега Алексеевича «Образование соединений РЗЭ(II) (РЗЭ = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Редкоземельные металлы (РЗМ) высокой чистоты широко используются в настоящее время в различных областях современной техники. Электролиз расплавленных электролитов является перспективным методом получения высокочистых редкоземельных металлов. Еще одной важной задачей, относящейся к РЗМ и расплавленным солям, является переработка отработавшего ядерного топлива, поскольку лантаниды, которые присутствуют в отработавшем ядерном топливе, являются наиболее трудноотделимыми от актинидов продуктами деления из-за их схожих химических и электрохимических свойств. Необходимо учитывать, что некоторые лантаниды обладают большими сечениями захвата нейтронов и являются нейтронными ядами; поэтому отделение их от актинидов является важной задачей в процессе переработки ядерного топлива.

Следовательно, изучение электрохимического поведения ионов лантаноидов в расплавах хлоридов щелочных металлов является **актуальным** для получения данных, необходимых для оптимизации производства лантанидов электролизом и совершенствования процессов пироэлектрохимической переработки отработавшего ядерного топлива. Таким образом, тема диссертационной работы О.А. Тропина, посвященная исследованию поведения в хлоридных расплавах ионов РЗМ низшей степени окисления **является актуальной**.

Автором работы выполнен достаточно обширный литературный обзор по применению и получению редкоземельных металлов. В литературном обзоре рассмотрено электрохимическое поведение РЗМ в расплавах хлоридов щелочных металлов, приведена информация об электролитическом выделении рассматриваемых металлов на активных электродах в различных хлоридных расплавах, приводятся обзор оптических свойств хлоридных

комплексов РЗМ в расплавленных хлоридах щелочных металлах и кристаллах. Автор справедливо подчеркивает, что информация о соединениях РЗМ в степени окисления +2, имеющаяся в литературе, носит отрывочный и, в ряде случаев, противоречивый характер.

Для решения поставленных в диссертационной работе задач Тропин О.А. **обоснованно** выбрал ряд разнообразных хорошо зарекомендовавших себя методик, а также применил ряд нестандартных подходов для изучения оптических свойств комплексных соединений РЗМ в расплавленных хлоридных средах. Так, с помощью метода катодной поляризации определил стадийность восстановления хлоридных комплексов иттербия, самария и европия до металла на вольфрамовом рабочем электроде. Автором исследовано электрохимическое поведение РЗМ в расплавах хлоридов щелочных металлов как стационарными, так и нестационарными методами. В работе зарегистрированы электронные спектры поглощения хлоридных комплексов РЗМ в степени окисления +2; при этом помимо непосредственно спектроскопических измерений были выполнены и спектроэлектрохимические, позволяющие получать ионы РЗМ(II) в расплаве *in situ*. Впервые зарегистрированы спектры диффузного отражения закристаллизовавшихся солевых пластов. Для анализа на содержание РЗМ автор использовал спектрофотометрию, для определения средней степени окисления ионов РЗМ в расплавах – оксидиметрию.

Использованные Тропиным О.А. экспериментальные методики и оборудование соответствуют современному уровню проведения исследований в данной области и позволяют получать **достоверные** и надёжные экспериментальные результаты. **Достоверность** подтверждают значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов, полученные стационарными методами, которые хорошо согласуются с имеющимися в литературе для аналогичных систем. Максимумы электронных спектров поглощения лежат в области близкой к вакуумной ультрафиолетовой, что было ранее предсказано рядом авторов в литературе при исследовании ионов РЗМ в степени окисления +2 в различных кристаллах.

Полученные результаты опубликованы в 14 научных работах, в том числе в 7 научных статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные библиографические базы Scopus и Web of Science, и тезисах 7 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Основные результаты исследований изложены в третьей, четвертой и пятой главах диссертации.

В третьей главе приведены результаты хронопотенциометрических измерений, их анализ и обсуждение. Рабочим электродом являлся вольфрам, растворителями – эвтектическая смесь хлоридов натрия, калия и цезия и эквимольная смесь хлоридов натрия и калия. Для всех трех рассмотренных РЗМ (Yb, Sm, Eu) на поляризационных кривых ожидаемо наблюдались две области стабилизации потенциалов, что свидетельствует о двухстадийном процессе восстановления исследованных РЗМ. Разница в потенциалах восстановления для РЗМ и щелочных металлов на вольфрамовом электроде составила порядка 50 мВ. С помощью циклической вольтамперометрии Тропиным О.А. исследован процесс перезаряда РЗМ(III) $\rightarrow$ РЗМ(II) в расплавах NaCl–KCl (973–1123 К) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (823–1123 К). Для ионов иттербия и самария процесс восстановления является обратимым, для европия, по мнению автора, при температурах выше 823 К процесс восстановления становится квазиобратимым, вследствие термического разложения комплексных хлоридных ионов Eu(III). Автором рассчитан ряд электрохимических и термодинамических характеристик соединений исследованных РЗМ. Для значений условных формальных окислительных потенциалов и коэффициентов диффузии проведено сравнение с литературными данными. Выполнено сравнение изменения условной формальной энергии Гиббса для реакции образования трихлорида в расплаве полученной в работе с расчетными значениями.

В четвертой главе исследовано восстановление ионов РЗМ(III), определены значения условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для ионов РЗМ (Yb, Sm, Eu) в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl в широком интервале температур, проведено

сравнение с литературными данными и результатами, полученными в главе 3. Найдено, что значения, полученные с помощью стационарных методов лучше соответствуют литературным данным. В данной главе автором также рассчитан ряд термодинамических величин хлоридов РЗМ, растворённых в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

В главе пять автором приводятся электронные спектры поглощения для ионов иттербия, самария и европия в степени окисления +2 в четырех различных расплавах: NaCl–KCl (при 1023 K), 6NaCl–5KCl–9CsCl (при 823–1023 K), 3LiCl–2KCl (при 723–1023 K) и 7LiCl–2KCl–3CsCl (при 623–1023 K). Подобное комплексное исследование спектроскопических характеристик ионов РЗМ в степени окисления +2 в расплавах выполнено **впервые**. Спектры получены посредством прямых спектроскопических измерений, а также методом спектроэлектрохимии. Для каждого спектра рассчитаны соответствующие коэффициенты экстинкции. Автор не выявил явного влияния катионного состава расплава и температуры на положения максимумов в электронных спектрах поглощения, но отмечает влияние концентрации хромофора на положение максимума спектра, с увеличением концентрации хромофора в расплаве максимум спектра смещается в длинноволновую область. Также в данной главе рассмотрено влияние термического разложения на среднюю степень окисления РЗМ, справедливо отмечено уменьшение средней степени окисления РЗМ при увеличении температуры расплава. Помимо спектров расплавленных электролитов приводятся диффузные спектры отражения кристаллизованных плавов, содержащих РЗМ в степени окисления +3 и +2.

В целом, следует ещё раз подчеркнуть **комплексный характер работы**. Расплавы ди- и трихлоридов Yb, Sm и Eu изучены несколькими электрохимическими и несколькими спектроскопическими методами в сочетании с необходимыми аналитическими методами.

Поэтому полученные автором результаты **достоверны**. Выводы и заключения, сделанные автором по работе, в целом вполне **обоснованы** и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам.

Диссертация написана хорошим научным языком, содержит

необходимое количество хорошо оформленных иллюстраций. Последовательность изложения материала в диссертационной работе вполне логична.

При знакомстве с работой возникли следующие замечания:

1. В главах по электрохимии приводятся необходимые формулы для расчёта потенциала полуволны (3.11), коэффициентов диффузии и другие. Все они выполняются для концентраций, выраженных в мольных долях или мольных %. Однако все экспериментальные данные приведены в весовых %.
2. На протяжении диссертации говорится о шестикоординированных комплексах LnCl_6^{3-} . Но не приводится никакого обоснования существования таких комплексов.

Например, стр. 65 *“Ионы иттербия (III) в хлоридных расплавах образуют шестикоординированные комплексы YbCl_6^{3-} .”*

Стр. 75. *“Ионы самария (III) в хлоридных расплавах образуют шестикоординированные комплексы SmCl_6^{3-} .”*

Стр. 84. *“Ионы европия (III) в хлоридных расплавах образуют шестикоординированные комплексы EuCl_6^{3-} .”*

Вопросы по содержанию работы:

1. На чём основывается вывод о шестикоординированных октаэдрических комплексах ?

Стр. 127. *“Данные тики соответствуют единственному электронному $f-f$ переходу $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ в комплексном ионе YbCl_6^{3-} ...”. Этого обоснования недостаточно. Есть, например, множество публикаций по эльпасолитам:*

Tanner P.A. Electronic spectra of Yb^{3+} in elpasolite lattices. Mol.Phys. (1986) 58 № 2, pp. 317-328.

Барбанель Ю.А. Координационная химия f -элементов в расплавах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 144 с.

2. Поясните, почему коэффициенты диффузии двухвалентных ионов меньше коэффициентов диффузии трёхвалентных ионов?
3. Наблюдали ли изобестическую точку в наборах спектров, зарегистрированных в процессе электрохимического восстановления

ионов РЗЭ(III), глава 5 ?

4. Уравнения (3.6) и (3.7) (стр.67) записаны так, как будто ионы Yb^{2+} образуют шестикоординированные комплексы. Это очень сомнительно. Какие у Вас есть доказательства ?
То же про Sm^{2+} (уравнения 3.29, 3.30 на стр.76-77).
То же про Eu^{2+} (уравнения 3.41, 3.42 на стр.86).
5. Стр. 122. “с увеличением концентрации ионов $Yb(II)$ положение максимума в ЭСП для исследованных расплавов смещалось примерно на 20 нм в сторону больших значений длин волн.” Поясните, почему вообще концентрация влияет на положение максимума. Не указывает ли это на нарушение закона Бэра? - Этот же вопрос для самария, стр.129.
6. В электронных спектрах поглощения расплавов, содержащих ионы $Eu(II)$, присутствует один максимум (рис. 5.11), а в спектрах, зарегистрированных в процессе термического разложения трихлорида европия – два максимума (рис. 5.17). Чем может быть обусловлен второй пик в спектрах?
Почему не сделаны вообще никакие попытки интерпретации спектров диффузного отражения?
7. В разделе 2.3 автор отмечает возможную низкую растворимость дихлоридов самария и иттербия. Подтверждается ли это литературными данными? Могла ли ограниченная растворимость повлиять на результаты последующих спектроскопических и электрохимических измерений?

Заключение

Диссертационная работа Тропина Олега Алексеевича на тему «Образование соединений РЗЭ(II) ($РЗЭ = Yb, Sm, Eu$) в расплавах хлоридов щелочных металлов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне. Достижение поставленной в диссертационном исследовании цели сопряжено с решением задач, имеющих теоретическое и прикладное значение. Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Автореферат диссертации О.А. Тропина полностью соответствует

тексту диссертации, отражает ее основное содержание, имеет логически грамотное построение и последовательность изложения результатов исследования. По результатам диссертационного исследования автором опубликовано достаточное количество научных работ.

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

Считаю, что диссертационная работа «Образование соединений РЗЭ(II) (РЗЭ = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов» по объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а её автор, Тропин Олег Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, доцент,
ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского
отделения Российской академии наук», г. Екатеринбург,
ведущий научный сотрудник лаборатории коррозии
Потапов Алексей Михайлович

Подпись



Дата 20 мая 2025

Подпись Потапова А.М.
Учёный секретарь ИВТО

к.х.н. А.О. Кодиnceва

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт
высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской
академии наук»,
620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20.
Тел.: +7 (343) 374-50-89
Адрес электронной почты: a.potapov_50@mail.ru