

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Плаховой Татьяны Вячеславовны
на тему: «Особенности формирования и поведения в водных растворах
наночастиц диоксидов тория и церия - аналогов PuO_2 »
по специальностям
02.00.14 – «радиохимия»
и 02.00.21 – «химия твердого тела»

Актуальность темы и цель работы

Заметный в последние десятилетия интерес к возобновляемым источникам энергии не должен заслонять реальный энергетический сектор, который обеспечивает безопасное функционирование государства. Существенная часть этого сектора – атомная энергетика, работа которой критически зависит от развития и обслуживания ядерного топливного цикла. Основа разработок в области ядерного топлива – фундаментальные исследования по физике и химии актинидов. Соединения актинидов в наиболее устойчивой степени окисления +4 в водном растворе подвергаются гидролизу с образованием коллоидных частиц гидратированных оксидов. Миграция таких частиц как в пределах топливного цикла, так и выход за его пределы при захоронении отходов или загрязнении окружающей среды представляет серьезную проблему, решение которой должно основываться на результатах фундаментальных исследований в области химии актинидных наночастиц. Исследования такого рода крайне востребованы сегодня, однако очевидна и их сложность, обусловленная необходимостью иметь компетенции как в области наноматериалов, так и в радиохимии.

Учитывая опыт подобных исследований, имеющейся на кафедре радиохимии химического факультета МГУ, цель диссертационной работы – выявление закономерностей формирования и поведения в водных растворах нанокристаллических диоксидов состава MeO_2 , где в качестве металла

выступают Th, Ce и Pu, представляется не только актуальной, но и реально достижимой. При этом в число задач работы помимо чисто синтетических аспектов, входило изучение влияния размера наночастиц ThO_2 и CeO_2 на электронное состояние и локальное атомное окружение металла, а также на параметры решетки исследуемых оксидов; изучение влияния величины pH, размера наночастиц, условий их термической обработки на растворимость оксида церия с последующим термодинамическим описанием данного процесса, включая расчет произведения растворимости нанодисперсного CeO_2 .

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость

Содержание диссертационной работы изложено на 146 страницах машинописного текста, иллюстрировано 67-ю рисунками и 9-ю таблицами. Список цитируемой литературы содержит 171 наименование. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (глава 3-5), выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

Во введении обозначена актуальность диссертационной работы, ее новизна, область практического применения, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены положения, который автор выносит на защиту, отмечен личный вклад автора, а также даны сведения, относительно апробации работы и публикаций.

В первой главе (Литературный обзор) рассмотрены особенности поведения ионов Th^{4+} , Ce^{4+} и Pu^{4+} в водных растворах, в том числе реакции гидролиза, полимеризации и образования истинных коллоидных частиц, окислительно-восстановительные реакции. Приведен обзор основных подходов к описанию растворимости MeO_2 , проанализированы работы по изучению растворимости ThO_2 , CeO_2 и PuO_2 . Отдельно рассматриваются направленные методы синтеза наночастиц из водных растворов и фазовые

диаграммы соответствующих бинарных систем Me – O. Следует отметить комплексный характер обзора, включающего сведения по неорганической химии, химии твердого тела и термодинамике соединений указанных элементов. Термодинамические аспекты отражены, в частности, в форме принятых изображений ионных и гетерогенных равновесий (зависимостей концентрации отдельных форм от pH, диаграмм Пурбэ). Литературный обзор написан сжато, логично, он дает достаточный набор сведений, необходимых для понимания предмета работы. В заключение обзора литературы обобщен набор имеющихся сведений о предмете исследований, указаны малоисследованные или недостающие сведения с целью формулировки конкретных задач, поставленных в настоящей работе.

Во второй главе (Экспериментальная часть) работы содержит подробное описание методик синтеза гидратированных частиц ThO_2 , CeO_2 , PuO_2 из водных растворов, методов диагностики их фазового состава, размера, структурных особенностей, в частности, спектроскопии рентгеновского поглощения, а также информацию о проведении экспериментов по растворимости наночастиц. В целом, в работе использован очень широкий круг самых современных методов исследования твердого тела, а также гетерогенных систем, в том числе, радиохимических методов, например, измерение активности Pu в маточном растворе в процессе осаждения методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии. Применение комплекса современных физико-химических методов придает исследованию необходимую информативность и высокий уровень достоверности, позволяя с доверием отнестись к полученным результатам. Особенно приятно отметить, что исследование гетерогенных равновесий раствор-осадок проводилось в контролируемых окислительно-восстановительных условиях.

В третьей главе описаны результаты, полученные автором при изучении формирования наночастиц диоксидов церия, тория и плутония в водных растворах. Рассмотрено влияние таких факторов, как природа

исходной соли, ее концентрация, природа осадителя, а также величины pH осаждения на размер, кристалличность и морфологию наночастиц, синтезированных осаждением из раствора. В качестве основных методов характеристики твердой фазы в данной работе были рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия, в том числе в варианте высокого разрешения (ПЭМВР), малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Был сделан вывод о том, что образование фазы кристаллических частиц размером от 2 нм, имеющих выраженную структуру флюорита, происходит только в системах CeO_2 и PuO_2 . Показано, что в ходе осаждения оксида тория в большинстве случаев образуются менее кристаллические торий-содержащие осадки, из дифрактограмм которых не удастся четко идентифицировать фазовый состав. Однако на основании ПЭМВР, электронной дифракции и спектроскопии КР был сделан вывод, что они состоят из небольших (<2 нм) кристаллических зародышей фазы ThO_2 и аморфной составляющей.

В главе 4 обсуждается влияние размера частиц осадков на фундаментальные свойства гидратированных оксидов, к которым автор относит ближайшее окружение атомов металла и размер элементарной ячейки. Автором убедительно показано, что увеличение объема ячейки связано с большим вкладом поверхности на которой происходит адсорбция водяных паров и углекислого газа. Это представляется важным, поскольку увеличение объема ячейки означает уменьшение энергии решетки, что, в свою очередь, ведет к увеличению растворимости осадка.

В главе 5 осуждается поведение синтезированных осадков наночастиц в водных растворах с акцентом на процессы растворения, проводимого в том числе и в окислительно-восстановительных условиях. Определены значения ζ -потенциала частиц осадков диоксидов в зависимости от pH, а также растворимость при различных условиях. Подобные результаты составляют основу для прогнозирования поведения наночастиц в окружающей среде. В заключении представлено термодинамическое моделирование для

нанокристаллического диоксида церия, которое позволяет оценить произведение растворимости в кислой области при восстановительном растворении диоксида.

Выводы отражают существо проделанной работы, в полной мере обоснованы и логичным образом вытекают из представленного экспериментального материала. Автореферат диссертации соответствует тексту самой диссертационной работы и дает полное представление о представленном к защите исследовании.

В целом, диссертационная работа Плаховой Т.В. представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной теме с использованием самого современного набора теоретических представлений и методов физико-химического анализа. Грамотное целеполагание, внутренняя логика работы в соотнесении с полнотой и достоверностью сделанных выводов позволяют высоко оценить как квалификацию автора, так и научную новизну/практическую значимость представленного исследования.

К научным достижениям работы следует отнести то, что впервые показано, что осажденные из раствора наночастицы CeO_2 и PuO_2 обладают более высокой степенью кристалличности по сравнению с ThO_2 . Очень ценным для химии соединений плутония (и актинидов, в более широком смысле) является результат, показывающий, что при осаждении из растворов соединений Pu(III) , Pu(IV) , Pu(V) и Pu(VI) образуются одинаковые по размеру и кристалличности наночастицы PuO_2 , причем наиболее медленно происходит восстановительное осаждение из растворов Pu(VI) . Автором получен ряд убедительных результатов, свидетельствующих о значительной реконструкции кристаллической структуры в приповерхностных слоях наночастиц диоксидов. Предложено убедительное объяснение таких изменений в связи с гидратацией поверхности и адсорбции на ней, в частности, углекислого газа. Различная растворимость свежесозажденного и дегидратированного диоксида церия трактована именно в рамках картины модификации поверхности наночастиц и реконструкции их структуры.

Практическая ценность результатов данной работы, как представляется оппоненту, имеет три аспекта: во-первых, развитие соответствующих представлений о миграции оксидных частиц актинидов в радиоэкологии и технологиях ядерного цикла; во-вторых, обогащение новыми методиками и наблюдениями неорганическую химию и химию твердого тела соединений на основе лантанидов и актинидов; в-третьих, имея в виду некоторую самостоятельность диоксида церия, направленность на церий-содержащие материалы с биологической функцией, например, антиоксиданты и радиопротекторы.

Сильная сторона диссертационной работы Плаховой Т.В. видится в сочетании использования современных локальных методов исследования вещества (спектроскопия, микроскопия) с классической термодинамикой растворов с осадком. Именно это обусловило успешное выполнение запланированных научных и практических задач. Оппонент полагает, что результаты работы, в частности, приемы и результаты термодинамического моделирования (различные формы представления ионных равновесий в растворах и гетерогенных равновесий в растворах с осадком) было целесообразно использовать в учебном процессе. Такого рода учебный материал содержателен и востребован студентами разных курсов.

Диссертационная работа Плаховой Т.В. прошла необходимую апробацию в научном сообществе. Результаты исследований, выносимые на защиту, отражены в 5 статьях, в журналах с импакт-факторами от 4.052 до 6.97, индексируемых в WoS и Scopus, а также представлены в виде устных и стендовых докладов на 16 российских и международных конференциях.

Общие замечания

При чтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. В работе достаточно подробно обсуждается эффект «расширения» кристаллической решетки наночастиц диоксидов вблизи поверхности. Автор

вполне обоснованно связывает этот эффект, получивший подтверждение для диоксидов церия и тория и в работах других исследований, с гидратацией поверхности и адсорбцией поверхностью наночастицы углекислого газа. Несмотря на то, что в работе на стр.105, 106 приведены рис.4.14 , 4.15, представляющие данные термического анализа осажденных диоксидов – термогравиметрии с синхронной записью масс-спектров, автором не сделано попытки оценить сколько молекул воды (или CO_2) приходится на формульную единицу MO_2 . Кроме того, из текста работы не вполне понятно имеет ли место адсорбция поверхностью наночастиц других ионов из раствора.

2. При разработки термодинамической модели растворения диоксида церия в воде с учетом окислительно-восстановительных условий (стр.121, рис.5.9 б) автор выделил два различных с точки зрения восстановительного растворения участка, для которых наклоны прямых в координатах $p_e - p_H$ различны. В качестве окислителя выступает Ce^{+4} , восстанавливаясь до Ce^{+3} . Что является восстановителем (т.е. какова вторая окислительно-восстановительная полуреакция)? И почему происходит смена окислительно-восстановительных условий при $p_H=4.5$? К сожалению, пояснений на этот счет достаточно мало в соответствующей главе, также достаточно мало информации на этот счет и в экспериментальной части.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 02.00.14 – «радиохимия» (по химическим наукам) и 02.00.21 – «химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно

приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Плахова Татьяна Вячеславовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.14 – «радиохимия» и 02.00.21 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:
кандидат химических наук,
доцент кафедры неорганической химии
химического факультета

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова»

Путляев Валерий Иванович



26.11.2019

Контактные данные:

тел.: 7(903)6661936, e-mail: valery.putlayev@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,
химический факультет, кафедра неорганической химии, к.449

Тел.: 7(495) 939-24-69; e-mail: putl@inorg.chem.msu.ru

