

**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  $\text{PuO}_2$ »**  
**по специальностям 02.00.14 – «радиохимия» и 02.00.21 – «химия твердого**  
**тела»**

Диссертация, написанная на 139 страницах, имеет традиционную структуру и состоит из введения, пяти глав (литературного обзора; экспериментальной части; описания формирования наночастиц диоксидов  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  в водных растворах; описанию влияния размера частиц на их фундаментальные свойства; поведению наночастиц в водных растворах), выводов и списка литературы.

Во введении диссертант обосновал проведение исследований по теме диссертации, поскольку данные о распространении загрязнений из локальных источников загрязнений имеют большое практическое значение. В литературном обзоре проведен круг исследований по анализу поведения четырехзарядных ионов церия, тория и плутония в водных средах, по способам получения наночастиц с заданным составом и размером и растворимостью наночастиц диоксидов церия, тория и плутония при различных температурах и кислотности среды. Описанные в «Экспериментальной части» методы получения оксидов и их обработки, характеристики полученных образцов и изучения растворимости оксидов, а также использованные методы обработки полученных результатов, позволяют судить о достоверности выводов диссертационной работы. Внимание, уделенное получению наноразмерных диоксидов церия, тория и плутония методами осаждения с последующей термической или гидротермальной обработкой вполне оправданно, поскольку вклад различных факторов в общие свойства изучаемых образцов может быть оценен только в случае

сопоставимости объектов исследования. В четвертой главе диссертант изучил влияние размерного фактора на особенности электронных свойств церия и тория и на изменение локального окружения в структуре диоксида, а также на изменение параметров элементарной ячейки кристаллической решетки диоксида тория.

Полученные в диссертационной работе обоснованные результаты по увеличению параметра «а» флюоритной решетки диоксида тория от 5.6 Å до 5.66 Å при последовательном уменьшении размера частиц от 34 нм до 2.5 нм. Диссертант обосновал это явление в рамках существующих моделей воздействия поверхностного слоя, состоящего, например, из гидроксидов, карбонатов и сорбированной воды. Значительный интерес представляют результаты исследований растворимости образцов диоксида церия до и после термической обработки при невысоких температурах. Обнаруженное уменьшение растворимости почти на порядок очень впечатляет и требует, на взгляд оппонента, дополнительного объяснения.

Говоря о диссертационной работе в целом, то в ней проведен анализ имеющихся данных, выполнен синтез исследуемых образцов, их исследование современными методами и приведено объяснение обнаруженных фактов, что говорит о логической целостности исследования.

**Актуальность** темы диссертации определяется необходимостью наличия достоверных данных по химическим свойствам радиоактивных веществ, которые позволяет прогнозировать поведение радиоактивных веществ в условиях, близких к естественным, и их миграцию. **Новизна** заключается в том, что в работе впервые определено влияние ряда параметров формирования наночастиц диоксидов церия, тория и плутония и способа их термической обработки на их размер, кристалличность и растворимость. Показано влияние размера частиц  $\text{ThO}_2$  на кристаллическую структуру (параметры решетки и локальное окружение атомов тория). Установлено влияние размера наночастиц  $\text{CeO}_2$  на делокализацию электронов атома на



поверхности частицы, а также влияние предварительной «мягкой» температурной обработки и pH среды на растворимость диоксида церия.

В рамках диссертационной работы проведен достаточно большой объем экспериментальной работы, выполненной на высоком уровне. **Надежность и достоверность** результатов и выводов диссертации не вызывает сомнений.

Автореферат диссертации адекватно и полно отражает ее содержание. По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей в высокорейтинговых журналах.

По содержанию диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Диссертант неоправданно использует в рукописи термин «оксид» для диоксида церия. Известно, что этот элемент может иметь разные степени окисления, поэтому необходима большая точность в терминах.
2. Диссертант использовал в качестве основной модель «отрицательного поверхностного натяжения» для объяснения увеличения параметров элементарной ячейки при уменьшении размера частиц. В этой модели основным мотивом, вызывающим увеличение параметров, является сорбция  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  на поверхности наночастицы. Следует ли из этого, что после удаления сорбированных веществ произойдет «схлопывание» параметров?
3. Диоксид церия является достаточно удобным аналогом для моделирования свойств диоксидов тория и плутония, однако свойства этих элементов несколько различаются. В частности, предлагаемая модель увеличения параметров решетки может различаться для  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ThO}_2$ . Наночастицы диоксида церия могут содержать на поверхности кислородно-дефицитную фазу (вплоть до  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), а для диоксида тория это явление не характерно.
4. В диссертационной работе изучено воздействие «мягкой» сушки диоксидов на их растворимость при разном показателе pH среды и показано, что это значительно уменьшает растворимость. Было бы очень желательно дать объяснение этому очень интересному факту. Казалось

- бы, такая температура не должна приводить к удалению с поверхности окси-гидроксидов или «залечиванию» дефектов на поверхности частиц.
5. Текст диссертации содержит некоторые ошибки и стилистические неточности. В частности, в реакции (1.1) не соблюдена стехиометрия по водороду. На рис.(1.10) не показано, в какой шкале приведена температура. Неудачна фраза «растворимые твердые вещества  $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$  сильно отличаются от одного автора к другому».
  6. В разделе 1.3.2 Литературного обзора приведена фраза о том, что «один и тот же исследуемый образец может одновременно содержать различные фазы в разных соотношениях». Исследуемый образец может содержать различные фазы, но в определенном соотношении. Может быть это связано с не очень удачным переводом.
  7. Диссертант использует термины «гидротермальный синтез» и «гидротермальная обработка» (в частности, в разделе 2.3.1 для описания процесса для  $\text{ThO}_2$ ). Видимо, более правильным является второй термин, поскольку обработке подвергали уже осажденный из нитрата диоксид.

Несмотря на сделанные замечания, в целом работа производит благоприятное впечатление. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальностям 02.00.14 – «радиохимия» 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:

доктор химических наук,  
заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института  
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии  
наук

ГАВРИЧЕВ Константин Сергеевич



27 ноября 2019 г.

Контактные данные:

тел.: +7(916)3306616, e-mail: gavrich@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация на соискание ученой степени доктора химических  
наук: 02.00.04 – «физическая химия»

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, ИОНХ РАН, Лаборатория  
термического анализа и калориметрии

Тел. ИОНХРАН: +7(495)9520787; e-mail: info@igic.ras.ru

Подпись руки *Гавричев К.С.*  
УДОСТОВЕРЯЮ  
Зав. протокольным  
отд. ИОНХ РАН

