

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Плаховой Татьяны Вячеславовны

«Особенности формирования и поведения в водных растворах наночастиц диоксидов тория и церия – аналогов PuO_2 », представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.14 – радиохимия и 02.00.21 – химия твёрдого тела

Актуальность

Изучение особенностей формирования и роста наночастиц (НЧ) металлов является одним из ключевых направлений исследований в нанотехнологиях. В связи с развитием атомной энергетики, методов изотопной диагностики и лечения онкологических заболеваний, разработкой новых методов защиты окружающей среды от радиоактивного загрязнения особую актуальность приобретает изучение закономерностей образования и роста НЧ актинидов.

Изучение процессов формирования НЧ диоксидов тория, церия и плутония и установление закономерностей поведения рассматриваемых НЧ в водных растворах, необходимо для получения прогнозных оценок распространения плутония в окружающей среде. Выбор объектов исследования, - НЧ церия и тория, - обусловлен тем, что церий часто используют как основной нерадиоактивный аналог плутония из-за структурных сходств и сопоставимого окислительно-восстановительного поведения, а развитие методов направленного синтеза НЧ ThO_2 имеет существенное значение в технологии ториевого топливного цикла.

Целями диссертационной работы Плаховой Т.В. является определение закономерностей формирования и поведения в водных растворах нанокристаллических диоксидов состава MeO_2 , где $\text{Me} = \text{Th}, \text{Ce}, \text{Pu}$.

Конкретные задачи, решаемые в диссертации:

1. Установление влияния условий химического осаждения ThO_2 , CeO_2 и PuO_2 (концентрации в исходной степени окисления металла; величины pH раствора, а также природы осадителя) на фазовый состав, степень кристалличности и морфологию образующихся НЧ.

2. Разработать методику контролируемого синтеза НЧ ThO_2 с использованием гидротермальной обработки и высокотемпературного отжига, а также определить основные механизмы роста НЧ диоксида тория.

3. Изучить влияние размера НЧ ThO_2 и CeO_2 на электронное состояние и локальное атомное окружение металла, а также на параметры решётки исследуемых оксидов.

4. Установить влияние величины pH, размера НЧ, условий их термической обработки на растворимость оксида церия с последующим термодинамическим описанием данного процесса, включая расчёт произведения растворимости нанодисперсного CeO_2 .

Наиболее существенные научные результаты, полученные лично соискателем

1. Выявлены основные связи между условиями химического осаждения гидратированных оксидов тория, церия и плутония, их фазовым составом и размером кристаллитов. В процессе химического осаждения ThO_2 из растворов солей основаниями, кристаллические наночастицы размером до 2,5 нм формируются только в условиях высоких концентраций исходного раствора Th(IV) и в среде 3М NaOH, в остальных случаях наблюдается образование рентгеноаморфных осадков с зародышами кристаллической фазы ThO_2 . При синтезе CeO_2 из раствора соли Ce(IV) образуются кристаллиты размером до 3,5 нм вне зависимости от концентрации исходной соли и

величины pH осаждения; увеличение концентрации исходного раствора соли Ce(III) приводит к увеличению размера частиц от 2 до 8 нм. При осаждении наночастиц из растворов Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI) образуются кристаллические наночастицы фазы PuO₂ размером ~2 нм, при этом осаждение из раствора Pu(VI) характеризуется более длительной кинетикой.

2. При осаждении частиц ThO₂, CeO₂ и PuO₂ из растворов четырёхвалентных солей основаниями в идентичных условиях обнаружено, что наночастицы CeO₂ и PuO₂ обладают более высокой степенью кристалличности по сравнению с образцами ThO₂, что объясняется различным гидролитическим поведением катионов Th⁴⁺, Ce⁴⁺ и Pu⁴⁺ в растворах.

3. Разработана методика получения монодисперсных образцов кристаллических наночастиц ThO₂ различного размера, основанная на термической обработке наночастиц, синтезированных из раствора соли Th(IV). Установлены основные закономерности роста кристаллитов ThO₂ в гидротермальных условиях и условиях отжига: увеличение температуры гидротермальной обработки наночастиц ThO₂ также приводит к их росту от 2 до 34 нм в зависимости от температуры, при этом время отжига слабо влияет на размер частиц.

4. При уменьшении размера частиц ThO₂ до 2,5 нм наблюдается значительное изменение в пост-краевой области спектра рентгеновского поглощения, ассоциированное с уменьшением координационного числа Th – Th. При аналогичном уменьшении размера частиц CeO₂ происходят изменения в области максимума поглощения спектра, связанные с делокализацией электронов на поверхности наночастиц малого размера. Также в работе показано, что с уменьшением размера наночастиц ThO₂ в диапазоне 34 – 2 нм происходит увеличение параметра элементарной ячейки до 5,66 Å.

5. Установлено, что растворимость наночастиц CeO₂ зависит от их термической предобработки: высушивание образцов приводит к снижению растворимости в условиях подвижного равновесия. Для описания процесса растворения CeO₂ предложена и экспериментально доказана модель восстановительного растворения, исходя из этой модели рассчитано произведение растворимости свежееосаждённого CeO₂ ($\lg K_{sp} = -59,3 \pm 0,3$).

Оценка новизны научных результатов

1. Впервые показано, что образующиеся при химическом осаждении наночастицы CeO₂ обладают более высокой степенью кристалличности по сравнению с ThO₂.

2. Установлено, что в результате осаждения из растворов Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI) образуются одинаковые по размеру и кристалличности наночастицы PuO₂, однако процесс осаждения из раствора Pu(VI) происходит более медленно.

3. Показано и впервые объяснено влияние размера частиц ThO₂ на структурные характеристики. Уменьшение размера кристаллитов до 2 нм ведёт к существенному разупорядочению и уменьшению значения координационного числа Th – Th, а также приводит к увеличению параметра ячейки ThO₂ до 5,66 Å.

4. Обнаружено влияние размера частиц CeO₂ на электронное состояние атомов церия – при уменьшении размера кристаллитов до 2 нм происходит делокализация электронов атома на поверхности частицы, при этом показано отсутствие Ce(III) в структуре наночастиц. Установлено, что электронное состояние атомов Ce в частицах CeO₂ чувствительно к степени гидратации поверхности.

5. Установлен факт понижения концентрации церия в растворе в условиях подвижного равновесия при растворении высушенных наночастиц CeO₂, по сравнению с растворением свежееосаждённых осадков. Впервые из экспериментальных данных с использованием модели восстановительного растворения рассчитано произведение растворимости свежееосаждённых наночастиц CeO₂, которое составило $\lg K_{sp} = -59,3 \pm 0,3$.

Также научная новизна диссертации Т.В. Плаховой обеспечивается:

- разработкой новой методики контролируемого синтеза НЧ ThO_2 с использованием гидротермальной обработки и высокотемпературного отжига;
- соответствием полученных результатов мировому уровню исследований в области разработки методов синтеза и изучения свойств наночастиц ThO_2 , CeO_2 и PuO_2 .

Значение полученных результатов для теории и практики

1. Полученные сведения об особенностях образования наночастиц PuO_2 и его аналогов ThO_2 и CeO_2 , могут быть использованы в существующих моделях поведения актинидов, как в окружающей среде, так и в различных технологических процессах.
2. Разработана методика направленного синтеза монодисперсных образцов кристаллических наночастиц ThO_2 размером от 2 до 34 нм.
3. Установлена связь между условиями синтеза наночастиц ThO_2 , их структурой и свойствами, что может найти применение при развитии уран-ториевого топливного цикла.
4. Данные по влиянию размера частиц CeO_2 и их термической обработки на электронное состояние атомов церия в структуре оксида, а также информация о растворимости наночастиц CeO_2 различного размера могут значительно расширить перспективы применения CeO_2 в составе катализаторов или лечебных препаратов, обладающих антиоксидантными и радиопротекторными свойствами.

Общие замечания

1. В качестве критерия годности вновь синтезированных наночастиц диоксидов церия, тория и плутония автор предлагает рассматривать размер образованных наночастиц. Это не совсем точно, поскольку гидрозоли НЧ, формирующиеся в результате синтеза, являются полидисперсными. Как правило, гидрозоли НЧ характеризуются функцией распределения по размерам, которая приведена на вставке в рисунке 1, б. К сожалению, информация о виде распределения, с помощью которого аппроксимировали полученную функцию распределения наночастиц по размерам (ФРЧ), а также о рассчитанных параметрах распределения, в тексте автореферата диссертации Т.В. Плаховой не приведена.
2. Важнейшей характеристикой НЧ является её форма, которая может определять ряд свойств НЧ (например, положение полосы плазмонного резонанса и проч.). Анализ формы вновь синтезированных НЧ диоксидов церия, тория и плутония в автореферате не приводится.
3. Желательно более внимательно рассмотреть изменения спектральной формы наблюдаемых дифракционных максимумов на рентгенограммах НЧ диоксида тория (рисунок 1, а). Вывод об образовании рентгеноаморфных осадков при понижении концентрации кристаллообразующего агента нуждается в дополнительном обосновании. Более реалистичным выглядит предположение об образовании двух видов «зародышей» кристаллической фазы, природа которых может быть связана с образованием двух видов кристаллов, принадлежащих к одной сингонии, но имеющих различные межплоскостные расстояния. Подтверждением этому может служить рисунок 1, б, на котором отчётливо зафиксирован рост наночастицы диоксида тория из нескольких зародышей, происходящий, возможно, по механизму двойникования. При этом не исключено, что величина межплоскостных расстояний в разных зародышах кристаллической фазы, показанных на рисунке 1, б, может быть различной. К сожалению, такой анализ данных, приведённых на рисунке 1, б, не осуществлён. Таким образом, можно объяснить наблюдаемые изменения спектральной формы дифракционных максимумов на рентгенограммах торий-содержащих осадков (рисунок 1, а).

4. При анализе спектров комбинационного рассеяния (КР), полученных при изучении образцов кристаллических наночастиц диоксида тория, асимметричность обнаруженного уширения полосы 460 см^{-1} может быть также связано с появлением новой полосы КР в области $325 - 350\text{ см}^{-1}$. Желательно более детально проанализировать природу обнаруженного автором коротковолнового сдвига максимума полосы 460 см^{-1} , величина которого достигает аномально высоких значений (от $10 - 15$ до $\sim 30\text{ см}^{-1}$).

5. Желательно рассмотреть полученные данные по кинетике роста нанокристаллов ThO_2 , CeO_2 и PuO_2 в рамках модели Аврами-Колмогорова.

Оценка языка и стиля автореферата.

1. Название автореферата диссертационной работы соответствует его содержанию. Количество иллюстраций достаточно для раскрытия существа полученных результатов.
2. В разделе автореферата «Актуальность исследования» не указаны параметры решётки CeO_2 , ThO_2 и PuO_2 .
3. Текст автореферата содержит ряд мелких стилистических и орфографических ошибок: например, не расшифровано обозначение ЭД.

Заключение

Диссертация Плаховой Т.В. «Особенности формирования и поведения в водных растворах наночастиц диоксидов тория и церия – аналогов PuO_2 » представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные автором, имеют существенное значение при создании новых видов ядерного топлива, разработке новых методов захоронения радиоактивных отходов, реабилитации загрязнённых радионуклидами территорий. Выводы, результаты и рекомендации достаточно обоснованы. Судя по автореферату, диссертационная работа Плаховой Т.В. отвечает требованиям п.п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.14 – радиохимия и 02.00.21 – химия твердого тела.

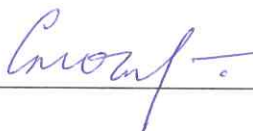
Отзыв на автореферат диссертации Плаховой Т.В. обсуждён на заседании кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева «03» декабря 2019 г., протокол № 4.

ФИО автора отзыва	Смолянский Александр Сергеевич
Учёная степень	кандидат химических наук
Учёное звание	доцент
Должность	доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева
Структурное подразделение организации	кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии Института материалов современной энергетики и нанотехнологий
Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Адрес организации	125047 Москва, Миусская площадь, д. 9
Интернет-сайт организации	https://muctr.ru/
E-mail автора отзыва	assafci@gmail.com

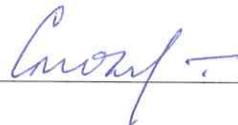
Телефон автора отзыва

8 (495) 948-91-08

«03» декабря 2019 г.



А.С. Смолянский

«Подпись Смолянского Александра Сергеевича  заверяю»

Учёный секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева




М.П.

Н.К. Калинина