

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Гербера Евгения Александровича

**на тему: «Особенности структуры и состава частиц диоксида плутония
при формировании из водных растворов»**

по специальности

02.00.14 – «радиохимия»

Актуальность темы и цель работы

Ядерная энергетика вносит существенный вклад во всю энергетическую отрасль. Знания о поведении актинидов являются критически важными для всех основных стадий ядерного топливного цикла. Отдельно стоит выделить процессы извлечения отработанного топлива и захоронения радиоактивных отходов. Катионы актинидов в степени окисления +4 активно подвергаются гидролизу, в результате которого образуются коллоидные частицы. Такие частицы могут активно мигрировать в окружающей среде при захоронении отходов или из мест загрязнения окружающей среды, что является актуальной и важной проблемой радиохимии. В виду большого количества факторов, влияющих на поведение данных частиц в окружающей среде, данная проблема приобретает сложный, многоаспектный характер.

Таким образом, цель диссертационной работы - установление локальной структуры, морфологии и состава частиц диоксида плутония и его аналогов (U, Ce) при формировании из водных растворов в различных условиях, безусловно, является актуальной. При этом в число задач, помимо синтеза частиц диоксидов, также входит установление их локальной

структуры, морфологии и стехиометрии, а также тщательное изучение коллоидных суспензий диоксидов плутония и церия.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость

Содержание диссертации изложено на 129 страницах текста, при этом работа имеет следующую структуру: введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальная часть (глава 2), обсуждение результатов (главы 3-5), выводы, список цитируемой литературы и приложение. Список цитируемой литературы насчитывает 155 наименований. Работа содержит 14 таблиц и 56 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи, определены научная новизна и практическая значимость работы, перечислены положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы (глава 1) рассмотрены особенности поведения ионов Pu^{4+} , U^{4+} и Ce^{4+} в водных растворах, отдельное внимание посвящено процессам гидролиза, олигомеризации и полимеризации, приводящее к образованию коллоидных растворов и наночастиц. Также описываются окислительно-восстановительные переходы для плутония, урана и церия. Отдельная часть посвящена методам исследования наночастиц, в котором отдельное внимание уделено современным методам, использующих рентгеновское излучение (HEXS, HERFD-XANES, EXAFS). Таким образом, литературный обзор включает в себя большое количество сведений по неорганической химии, а также термодинамике соединений плутония, урана и церия. Термодинамические аспекты отражены в виде зависимостей концентраций отдельных форм от pH, диаграмм Пурбэ и изотерм растворимости. В целом литературный обзор написан информативно и логично, даёт набор сведений, необходимых для понимания предмета работы. В заключении обзора литературы в сжатом виде описано актуальное

2-3 нм и структурой PuO_2 , в которых отсутствует плутоний в степенях окисления, отличных от Pu(IV) . При этом было установлено на основании методов HERFD-XANES и EXAFS, что при осаждении наночастиц из раствора соли Pu(VI) реакция протекает через образование промежуточного соединения, которое содержит Pu(V) . Изучение коллоидного раствора диоксида плутония, устойчивого в кислых условиях, показало, что он представляет собой смесь наночастиц PuO_2 и раствора, который содержит Pu(IV) , Pu(III) и Pu(VI) .

В четвертой главе обсуждения результатов описано формирования наночастиц диоксида урана из водного раствора солей U(IV) различной концентрации. Для характеристики образующихся наночастиц были использованы те же методы, что и в главе 3. Было показано, что в восстановительных условиях при pH от 8 до 12 образуются наночастицы UO_2 , аналогичные частицам PuO_2 по размеру, фазовому составу и структуре. Единственной обнаруженной степенью окисления в наночастицах является U(IV) . Необходимо отметить, что в отличие от наночастиц PuO_2 , наночастицы UO_2 склонны к деградации при облучении синхротронным рентгеновским излучением, а также с течением времени, что приводит к появлению вкладов U(V) и U(VI) , а также к увеличению размера частиц до 6 нм.

В пятой главе обсуждения результатов подробно описываются результаты, полученные при осаждении наночастиц диоксида церия, а также при изучении его коллоидного раствора. Было установлено, что в широком диапазоне pH образуются наночастицы CeO_2 , морфология, фазовый состав и структура которых аналогичны частицам PuO_2 и CeO_2 , при этом Ce(III) в данных частицах отсутствует. Коллоидный раствор диоксида церия состоит из наночастиц CeO_2 и раствора Ce(III) . Таким образом, было показано, что в широком диапазоне pH для плутония и его аналогов – урана и церия – характерно образование очень схожих частиц MO_2 ($\text{M} = \text{Pu}, \text{U}, \text{Ce}$).

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

В целом, диссертационная работа Гербера Е.А. представляет собой законченное научное исследование на актуальную тему, в котором используется большой набор современных методов исследования и современных теоретических представлений. Грамотно поставленные цели и задачи, внутренняя логика работы, а также полнота и достоверность сделанных выводов позволяет высоко оценить как квалификацию автора, так и научную новизну, и практическую значимость представленного исследования.

К научным достижениям работы следует отнести то, что впервые было показано, что осажденные из раствора наночастицы PuO_2 , UO_2 и CeO_2 содержат исключительно M(IV) , при этом осаждение наночастиц из раствора Pu(VI) протекает через образование промежуточной фазы, содержащей Pu(V) . Было убедительно доказано, что коллоидные растворы диоксидов плутония и церия содержат наночастицы MO_2 и раствор, в котором присутствуют различные степени окисления (Pu(III) , Pu(IV) , Pu(VI) или Ce(III)).

Отдельно следует отметить практическую ценность данной работы: полученные сведения о морфологии, локальной структуре и валентном состоянии плутония и урана в наночастицах должны оказать положительное влияние на развитие существующих моделей миграции актинидов в окружающей среде, эти сведения должны быть учтены при оценке безопасности существующих способов захоронения радиоактивных отходов. Сведения о свойствах наночастиц UO_2 могут быть использованы для применения в технологии уранового ядерного топливного цикла.

Важным достоинством диссертационной работы Гербера Е.А. является использование комбинации различных методов физико-химического анализа, как лабораторных, так и использующих синхротронное излучение. Благодаря этому удалось получить достоверные и интересные результаты, относящиеся к особенностям структуры оксидных частиц, которые активно обсуждаются в научной периодике.

Диссертационная работа Гербера Е.А. прошла необходимую апробацию в научном сообществе. Результаты выносимых на защиту исследований отражены в 4 статьях, при этом, согласно реферативным базам данных WoS и Scopus, импакт-фактор журналов находится в диапазоне от 6,569 до 15,336. Результаты работы были также представлены на 9 российских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

Общие замечания

При чтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) Окислительно-восстановительные превращения плутония в различных степенях окисления, подробно описанные в литературном обзоре, можно было бы наглядно представить в виде диаграммы Фроста. Это облегчило бы понимание условий превращения соединений плутония в растворе, в частности, диспропорционирование плутония в степени окисления +4.
- 2) В работе отмечен интересный факт: независимо от pH из раствора осаждаются частицы диоксида плутония с кристаллитами примерно одинакового размера (2.5 нм). Означает ли это, что такие осадки достаточно устойчивы в отношении процессов агрегации частиц?

Тем не менее, указанные замечания совершенно не умаляют значимости представленной диссертационной работы. Диссертация отвечает

требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова, предъявляемых к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.14 – «радиохимия» (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 Гербер Евгений Александрович, безусловно, заслуживает присуждение ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия»

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



18.04.2022

Контактные данные:

Тел.: _____

e-mail: _____

