

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
Бахия Тамуны на тему: «Углеродные материалы для извлечения
радионуклидов и органических веществ из техногенных и природных
растворов»,
по специальностям 1.4.13. Радиохимия и 1.4.15. Химия твердого тела

Диссертационная работа Бахия Тамуны посвящена поиску синтетических подходов к получению новых углеродных материалов для высокоемкой, селективной и масштабируемой сорбции широкого класса аналитов различной химической природы, изучению функциональных характеристик полученных материалов, также вопросам изучения влияния химической предыстории получения углеродных материалов и на эффективность сорбции радионуклидов, органических загрязнителей и емкостной деионизации водных растворов. Кроме того, существенная часть работы посвящена разработке углеродных аэрогелей как электродов для емкостной деионизации водных растворов. Выбранное направление, без сомнения, является высоко актуальным, востребованным и конкурентным в современной науке и технологии.

Цель диссертационной работы заключалась в поиске углеродных материалов с заданными характеристиками для извлечения радионуклидов, органических загрязнителей и емкостной деионизации водных растворов. Важно отметить, что выбранная цель работы является весьма трудоемкой, потребовавшей от соискательницы проведения обширных исследований. Особое внимание в работе уделено сопоставлению получаемых результатов с текущим мировым уровнем. Углеродные материалы являются перспективными в силу своей развитой поверхности, химической и термической стабильности, высокой прочностью, способностью быть диспергированным как в полярных, так и неполярных средах в зависимости от химического состава углеродного материала, биосовместимостью, дешевизной и доступностью исходного сырья. Бахия Тамуна в рамках выполнения диссертации предложила оригинальный подход контроля физико-химических свойств углеродных материалов с использованием различных методов синтеза, что позволило получить не только специфичную, но и высокоемкую сорбцию от исследуемых адсорбатов. В работе изучаются графеноподобные материалы, полученные из различных углеродных предшественников. Используются как коллоидные, так и твердотельные сорбционные системы. Для создания каждой из сорбционных систем проведен комплексный подход, включающий выбор оптимальных условий синтеза сорбентов (состав и морфологию углеродных наноструктур и композитов на их основе, их способность к сорбции в зависимости от природы адсорбата и т.д.), так и разработку метода сорбционного извлечения (сорбция/электросорбция, селективность сорбента, толщина электродов в случае электросорбции, варьирование состава раствора, из которого будет проходить сорбция) для повышения эффективности сорбции. На основе полученных данных разработаны методики получения сорбентов с улучшенными функциональными

характеристиками, которые были успешно апробированы в анализе реальных объектов (нефти и нефтепродуктов).

Высокая практическая значимость работы заключается в возможности использования результатов автора диссертации для разработки и производства высокоэффективных сорбентов для катионных форм радионуклидов, их экстрагентов, нефти и нефтепродуктов а также деионизации водных растворов. В частности, в работе продемонстрировано, что совокупность методических разработок автора и его коллег позволяет получить углеродные сорбенты с рекордными значениями по сорбционной емкости. Так для активированного углеродного материала с большим количеством карбоксильных групп, ёмкость для U(VI) составила 7040 ± 520 мкмоль/г при pH 5,1. Кроме того, коэффициенты распределения широко используемого экстрагента радионуклидов трибутилфосфата на поверхности активированных материалов на основе оксида графена и биочара составили 22500 ± 1400 и 22400 ± 1500 мл/г соответственно. При этом сорбции катионов радионуклидов в этих условиях не наблюдается, что было показано на примере Am(III) и является практически значимым результатом для очистки технологических растворов от экстрагента. В то время как высокопористые композитные аэрогели из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок позволили достичь рекордного значения электросорбционной емкости, равного 67 мг/г. Кроме того, обладает оригинальностью предложение соискателя использовать регенерацию углеродных материалов после сорбции органических веществ. Отдельно стоит выделить, что совместно с Тамбовским государственным технологическим университетом осуществляется внедрение разработанных высокопористых углеродных материалов и установок по емкостной мембранной деионизации в технологические процессы при решении вопросов очистки промышленных стоков и морской воды в компании АО «Газпромнефть».

Высокая достоверность результатов и сделанных выводов не вызывает сомнения. Достоверность полученных экспериментальных и теоретических результатов обеспечена за счет применения современных инструментальных и физико-химических методов характеристики материалов и анализа содержания радионуклидов и органических веществ: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия в области протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения, растровая и просвечивающая электронные микроскопии, низкотемпературная адсорбция азота, термогравиметрия, использование методов численного моделирования, критическим анализом полученных результатов и пр.

На мой взгляд, все основные научные результаты диссертации в полной мере изложены в 6 опубликованных научных статьях в ведущих международных рецензируемых журналах, а также авторское право защищено 2 патентами Российской Федерации. Результаты работы были также представлены на многочисленных профильных научных конференциях.

Кандидатская диссертация состоит из краткого введения, списка сокращений,

основной терминологии в области углеродных материалов, обширного и критического литературного обзора, подробной и детальной экспериментальной части, непосредственно результатов работы и их глубокого обсуждения, заключения, выводов, библиографии и благодарностей. Работа изложена одним томом объемом 160 страниц, содержит 119 рисунков, 25 таблиц и 218 ссылок на литературные источники.

Диссертационная работа и автореферат Бахия Тамуны написаны грамотным и понятным научным языком, логика изложения ясная и позволяет легко погрузиться в проблематику, над которой работала соискательница. Иллюстрационный материал тщательно проработан и весьма нагляден. Литературный обзор информативен и дает исчерпывающее представление об актуальных проблемах при создании углеродных материалов для извлечения радионуклидов, органических загрязнителей и емкостной деионизации водных растворов. Постановка цели и задач работы логично вытекает из сделанных на основании литературного обзора заключений в конце каждого раздела. Результаты изложены лаконично, логично и последовательно. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Основные научные положения (выводы), сделанные в диссертации Бахия Тамуны и выносимые на защиту, являются оригинальными, имеют явную новизну, обоснованность и заключаются в следующем:

1. Разработаны методы активации углеродных прекурсоров (ВОГ, биочар) для получения материалов, сорбирующих органические вещества из азотнокислых растворов. Коэффициент распределения ТБФ в 0,5М HNO₃ для синтезированных материалов составили 22500±1400 и 22400±1500 мл/г для а-ВОГ и а-биочар соответственно. Сорбции катионов радионуклидов в этих условиях не наблюдается, что было показано на примере Am(III).

2. Предложена схема регенерации углеродных материалов после сорбции органических веществ.

3. Установлено, что окисление углеродных прекурсоров (а-ВОГ, а-биочар) персульфатом аммония позволяет получить материалы с высоким содержанием карбоксильных групп и высокими значениям удельной площади поверхности, при этом увеличение длительности окисления повышает степень окисленности итогового материала. Показано, что сорбция U(VI) на синтезированных материалах определяется степенью окисленности материала. Максимальная сорбционная емкость зафиксирована для образца а-биочар_2 и составляет 7040±520 мкмоль/г. Показано, что основными функциональными группами, ответственными за сорбцию U(VI), являются карбоксильные группы.

4. Было показано, что сорбция катионов радионуклидов из модельного раствора, имитирующего природную воду, на синтезированных углеродных материалах увеличивается в следующей последовательности: Pu⁴⁺ > Am³⁺ > Ra²⁺ > NpO₂⁺ > Cs⁺.

5. Были синтезированы аэрогели из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок (с пористостью более 99% и плотностью не более 0,02 г/см³), которые позволили достичь рекордного значения электросорбционной

емкости, равного 67 мг/г для статического режима.

6. Было показано, что основными ограничениями в динамике процесса деионизации являются процессы электродиффузионного переноса в объеме электродов из-за наличия микропор. Установлено, что в процессе емкостной мембранной деионизации работает лишь небольшая часть мезопор, расположенных на поверхности электродов, находящихся ближе всего к потоку.

В качестве замечаний к данной работе можно отметить следующие:

1. В работе наблюдается эффект отсутствия явной зависимости величины сорбционной емкости высокозарядных радионуклидов к содержанию карбоксильных групп, в то время как содержание карбоксильных групп в углеродном материале является важным качеством для эффективной сорбции низкозарядных катионов. Изучался ли этот аспект в работе? Какие ограничения накладывает химическая природа катиона на механизм сорбции углеродным материалом и величину сорбционной емкости?
2. В работе отмечается проблема эффективной регенерации углеродного сорбента из-за уменьшения удельной площади поверхности в ходе регенерации после сорбции трибутилфосфата. При этом продемонстрировано эффективное улучшение площади поверхности сорбента путем активации с использованием КОН на стадии его синтеза. Рассматривал ли автор данный подход к увеличению площади поверхности и понижению степени окисленности углеродного материала для его повторной регенерации углеродного материала?
3. Три последовательных цикла электросорбции-десорбции мембранной емкостной деионизации на углеродных электродах позволили выявить оптимальные условия емкостной деионизации воды, однако не позволяют в полной мере охарактеризовать разработанный сорбент. Проведение более длительного циклирования позволило бы выявить оптимальные качества разрабатываемых сорбентов в процессе эксплуатации и перспективы их практического использования.

Указанные замечания не являются принципиальными, не затрагивают сути и основных выводов работы, и не снижают общую положительную оценку от рецензируемой работы.

Диссертация «Углеродные материалы для извлечения радионуклидов и органических веществ из техногенных и природных растворов» полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальностям 1.4.13. Радиохимия и 1.4.15. Химия твердого тела (Химические науки), а именно следующим ее направлениям: для 1.4.13. экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии; химия ядерного топлива; научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами; для 1.4.15. разработка и создание методов синтеза твердофазных

соединений и материалов; изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; структура и свойства поверхности и границ раздела фаз., 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 требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Бахия Тамуна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 1.4.13 Радиохимия и 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории биоаналитических методов и оптических сенсорных систем кафедры аналитической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова»

Капитанова Олеся Олеговна Капитанова 02.12.2024 г.