

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Наинг Мин Туна «Сорбция циркония и железа оксидами графена и получение графеновых оболочек для электросорбции», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Среди новых материалов, привлекающих внимание специалистов разного направления, находятся графены и продукты их окисления – оксиды графена (ОГ) и частично восстановленные оксиды графена (чвОГ). Если частицы графенов отличаются лишь размерами и числом слоев, то ОГ и чвОГ имеют множество разновидностей, отличающихся помимо размеров и числа слоев по составу и концентрации функциональных групп. Свойства трех групп материалов (графены, ОГ и чвОГ) также заметно разнятся: графены электропроводны и нерастворимы, ОГ являются диэлектриками и способны образовывать устойчивые дисперсии в воде и органических растворителях, чвОГ занимают промежуточное положение между графенами и ОГ, могут обладать электропроводностью и способностью диспергироваться.

Рассматриваемая диссертационная работа Наинг Мин Туна посвящена получению и исследованию некоторых свойств и изучению возможных путей применения в технологии редких металлов материалов двух классов – графена и оксидов графена. Графен в виде наноразмерных сферических оболочек испытан в процессе электросорбции, а оксид графена впервые детально исследован в процессах ионообменной сорбции солей двух элементов – циркония и железа.

Актуальность работы определяется разработкой новых способов синтеза графенов путем пиролиза метана (городского газа) на тонкодисперсных оксидах металлов, возможностью использования этих графенов для электросорбционных процессов, а также получением из графена оксидов графена – материалов с высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам металлов.

Новизна результатов исследований заключается в определении ранее не полученной зависимости «растворимости» (способности образовывать устойчивые дисперсии) оксидов графена в водных растворах от их кислотности; в использовании наноразмерных оксидов металлов и сферического оксида кремния для получения графеновых оболочек; в использовании оболочек, полученных на оксиде кремния для испытания электросорбции; демонстрации необычно высокой емкости оксидов

графена по ионам циркония, что может быть использовано для получения композитов диоксида циркония с графеном; проведении синтеза композитов оксида графена с суперпарамагнитными наночастицами магнетита.

Литературный обзор диссертации изложен в главе 1 и посвящен нескольким темам. В нем обобщены основные сведения о строении, свойствах и получении оксида графена, описаны опубликованные данные о сорбции ионов металлов на оксиде графена, показана возможность достижения на этом материале очень высоких значений сорбционной емкости. Охарактеризовано строение и сложное поведение оксихлорида циркония в водных растворах. Детально описаны и проанализированы химические методы получения оксида графена. Отдельно рассмотрены особенности процесса электросорбции и применение для него электродов из графена. В обзоре цитируется 156 публикаций.

В заключении по обзору литературы отмечен недостаток оксида графена как ионообменного сорбента – его высокая «растворимость» в воде, что препятствует разделению твердой и жидкой фаз, а также зависимость «растворимости» от кислотности раствора. Предположено, что обе проблемы могут быть решены путем придания сорбенту магнитных свойств. Отмечено также, что высокая концентрация функциональных групп позволяет рассчитывать на достижение оксидом графена высоких значений сорбционной емкости.

Выбор процесса ионообменной сорбции циркония в качестве модельного обоснован возможностью создания таким путем композитов ZrO_2 и оксида графена или графена, а испытание ионообменной сорбции солей Fe^{2+} и Fe^{3+} – синтезом сорбента с магнитными свойствами.

В главе 2 приведено описание методов эксперимента и анализа. Изложен достаточно оригинальный метод микроволнового окисления графенов; метод синтеза графеновых оболочек на оксидах металлов, полученных методом «мокрого сжигания»; методы определения «растворимости» и сорбционной емкости оксида графена, измерения удельной поверхности, электропроводности углеродных фаз и растворов, электронных микроснимков. Сочетание различных методов анализа позволяет говорить о достаточно полной характеристике методов получения и свойств материалов для формулирования и обоснования выводов.

Глава 3 посвящена измерениям «растворимости» 16 образцов оксида графена при различных значениях кислотности водных растворов. Представлены зависимости «растворимости» трех образцов оксида

графена с различной степенью окисления в диапазоне рН от 2 до 12. Показано, что «растворимость» плавно увеличивается при росте рН от 2 до 7, затем становится постоянной или слегка понижается. Характер зависимости отличается от свойственного углеродным нанотрубкам, у которых «растворимость» резко растет при повышении кислотности (рН 1 – 2). Предполагается, что зависимости для оксида графена связаны с формой частиц и наличием на частицах оксида графена фрагментов окисления.

В главе 4 описаны исследования с оксихлоридом циркония. Измерения, проведенные в течение 224 суток, показали, что водные растворы этого соединения при концентрации до 15 мг/мл неустойчивы и медленно меняют свою кислотность. При концентрации около 17.5 мг/мл и выше растворы опалесцируют.

Исследованиями ионообменной сорбции $ZrOCl_2$ из водных растворов установлено, что при определенных значениях соотношения сорбента и раствора могут быть достигнуты высокие значения равновесной сорбционной емкости (до 10–16 г ZrO_2 /г оксида графена). Это обусловлено полимерным характером ионов циркония и позволило сделать вывод о возможности получения сорбционным путем композитов ZrO_2 –оксид графена и ZrO_2 –графен.

Глава 5 посвящена получению магнитных сорбентов оксида графена с суперпарамагнитными наночастицами Fe_3O_4 методом ионообменной сорбции. Для этого была изучена сорбция $FeSO_4$ и $Fe(NO_3)_3$, определено время достижения равновесия и измерена сорбционная емкость на нескольких образцах оксида графена.

Полученные результаты позволили сформулировать некоторые общие закономерности сорбции солей Fe(II) и Fe(III) на оксиде графена. Установлено, в частности, что повышение величины рН в условиях отсутствия гидролитического осаждения приводит к росту сорбционной емкости, которая при $pH > 3$ может достигать 2500–2700 мг Fe_2O_3 /г оксида графена даже при небольших (менее 1.8 г/л) концентрациях солей Fe. В конечном счете автору удалось найти условия получения из растворов $FeCl_3$ и $FeSO_4$ магнитного сорбента на основе оксида графена.

В главе 6 описаны эксперименты по синтезу оксидов Zr, Y, Zr-Y и Al с низкой насыпной плотностью методом «мокрого сжигания» нитратов этих металлов с глицином. Изучена текстура полученных продуктов. Эти оксиды, а также полученный плазменным методом нанопорошок SiO_2 , реактивный TiO_2 и MgO были использованы в качестве матрицы для получения графеновых и графитовых оболочек пиролизом метана.

Изучено влияние расхода метана, температуры и длительности процесса на прирост массы углерода и величину удельной поверхности полученных пиролизом графеновых и графитовых оболочек на оксидах. Показано, что нарастание углеродной оболочки на оксидах замедляется во времени. Найдены условия получения на MgO углеродного покрытия с удельной поверхностью более 1300 м²/г.

Проведены измерения электропроводности пяти образцов оксидов металлов с углеродным покрытием и показано, что ее значения во всех случаях, кроме Al₂O₃, достаточно велики. Это позволило предложить метод получения графеновых оболочек для исследования электросорбции.

Образцы, полученные пиролизом метана на SiO₂, были исследованы более детально, чему посвящена глава 7 диссертации. Исходные частицы сферической формы имели средний диаметр 50–70 нм, причем после проведения пиролиза и растворения SiO₂ внутренний диаметр углеродной оболочки оставался таким же, как у исходной частицы SiO₂. Толщина оболочек в зависимости от температуры пиролиза варьировала от 0.5 до 8.9 нм. Следует отметить, что оболочки даже при столь малой их толщине, судя по приведенным микроснимкам, оставались целыми и не фрагментировались.

Эти углеродные наносферы с помощью УЗ-воздействия удалось впервые перевести в водные дисперсии с помощью ПАВ Triton X-100. При этом было показано, что «растворимость» наносфер зависит от их условной начальной концентрации и длительности озвучивания.

Испытанием изготовленных из наносфер простейших электродов на примере электросорбции NaCl впервые показано, что их емкость достигает 10-11 мг/г. При этом десорбция при отключении тока протекает быстрее сорбции.

В работе впервые было проведено испытание электросорбции на графеновых электродах из растворов ZrOCl₂. Максимально достигнутая емкость составила 96 мг ZrO₂/г. Исследования по электросорбции являются лишь начальным этапом и могут быть продолжены при усовершенствовании конструкции электродов и способа их обтекания раствором.

Представляется, что выводы по работе достаточно обоснованы и подтверждены экспериментально.

Значимость работы для науки и производства определяется тем, что в ней изучены высокоемкие сорбенты нового типа на основе оксида графена с магнитными свойствами, а также получены и испытаны электросорбенты на основе графена для применения в технологии редких металлов с целью

концентрирования основных компонентов и удаления вредных примесей из производственных растворов.

Магнитные сорбенты на основе оксида графена могут также найти применение в медицине для доставки лекарств к больным органам, для магнитно-резонансной томографии и др.

По работе имеются следующие замечания:

1.Примитивная обработка результатов измерений: на большинстве графиков точки соединены просто от-руки.

2. Ничего не сказано про гидролиз солей железа, использованных в работе.

3.В работе несколько раз указывается, что для получения углеродных покрытий использовался «бытовой газ». Последний, как известно, всегда содержит небольшую, но вполне определённую примесь меркаптана. Использовать такой газ без очистки в химических экспериментах некорректно.

4. Для доказательства образования графеновых слоёв обычно используют наряду с другими методами рентгенофазовый анализ и КР-спектроскопию. Этого в работе, к сожалению, нет.

В целом проведено интересное, многоплановое исследование и получен ряд оригинальных результатов. Работа отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.) с учетом соответствия паспорту специальности ВАК 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части физико-химических основ синтеза материалов на основе редких металлов и производства изделий из них.

Считаю, что Наинг Мин Тун заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Заведующий Лаборатории Химии наноматериалов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
119991, г. Москва, Ленинский просп., 31
+7(495) 954-71-36; gubin@igic.ras.ru

Докт.хим.наук, проф.

(С.П.Губин)

01.09.2015г.

