

Отзыв

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

Открытие графенов российскими учеными А.К. Геймом и К.С. Новоселовым, которые в 2010 г. были удостоены Нобелевской премии, пробудило интерес к этим веществам с необычными свойствами и послужило толчком к большому числу разнообразных исследований и разработок.

Одним из многих направлений таких исследований является ионообменная сорбция и электросорбция. Обладая большой удельной поверхностью и способностью присоединять разнообразные функциональные группы, графены в виде их производных – так называемых оксидов графена (графенов с различными кислородными функциональными группами) – обладают исключительно высокой сорбционной емкостью, превосходящей показатели обычных ионообменных сорбентов. В то же время сравнительно высокая электропроводность самих графенов позволяет использовать их в такой новой области, как электросорбция – безреагентном процессе извлечения и концентрирования ионов.

Исследованию этих двух новых направлений в гидрометаллургии редких металлов, изучению поведения и свойств графена и оксидов графена (ОГ) посвящена рассматриваемая диссертация Наинг Мин Туна.

Задачи своей работы диссертант сформулировал следующим образом: изучить влияние величины рН на «растворимость» (способность образовывать устойчивые водные дисперсии) оксидов графена; исследовать взаимодействие оксидов графена с водными растворами гидроксихлорида циркония и солей железа; получить магнитные сорбенты на основе оксидов графена, что позволяет упростить разделение твердой и жидкой фаз при сорбции; разработать новые методы получения графенов с использованием пиролиза метана на оксидах некоторых редких металлов и провести на этих графенах электросорбцию из растворов гидроксихлорида циркония.

Особо выделяется задача получения методом пиролиза метана на частицах SiO_2 полых углеродных сфер и испытание их для электросорбции из модельных растворов NaCl .

Синтез графена новым способом – пиролизом метана на оксидах металлов, испытание полученного таким путем графена в качестве электросорбента, впервые проведенное измерение равновесной «растворимости» оксидов графена в зависимости от кислотности водных растворов, детальное исследование ионообменной сорбции на оксидах графена свидетельствуют о **новизне** и **актуальности** проведенных исследований, а достижение необычно высоких значений емкости при сорбции циркония и железа на оксидах графена, возможность создания магнитных сорбентов для упрощения разделения твердой и жидкой фаз – о перспективности для практики дальнейших разработок в этом направлении и их потенциальной **практической значимости**.

В обзоре литературы (глава 1) рассмотрены такие вопросы, как строение, состав, поведение в водных растворах оксидов графена, ионообменная сорбция на оксидах графена. Отдельно рассмотрены свойства гидроксихлорида циркония, а также особенности электросорбции графитовыми и графеновыми электродами. В заключении к обзору литературы сделан акцент на применении оксида графена для сорбции и графена для электросорбции из водных растворов.

Обзор далеко не исчерпывает очень большого числа публикаций по названным темам (тысячи статей), однако отражает основные достижения в определенных областях и ориентирует на направления собственных исследований диссертанта.

Глава 2 содержит описание методов экспериментов, измерений и анализов. Описаны, в частности, использованные в работе способы получения графенов и оксидов графена, а также тонкодисперсных оксидов металлов, служивших матрицами для получения графеновых оболочек из метана. Можно отметить широту подхода к синтезу графена пиролизом, хотя далеко не все полученные таким образом образцы были использованы для дальнейших разработок. Автор широко применял микроволновое окисление графенов. Использованные методы анализа можно считать надежными и достаточными для характеристики получаемых образцов.

В главе 3 изложены результаты исследования влияния величины кислотности водных растворов на диспергируемость («растворимость») оксидов графена. Впервые количественно показано, что увеличение рН в диапазоне от 2 до 7 приводит к росту концентрации оксидов графена в растворе, причем предельные концентрации зависят от степени окисления оксидов графена. Отмечено отличие поведения окисленных графенов от поведения окисленных углеродных нанотрубок и предложено объяснение наблюдаемого явления.

Следует отметить, что автор не обратил внимание на колебания «растворимости» в области высоких значений рН.

Глава 4 содержит результаты изучения ионообменной сорбции гидроксихлорида циркония на оксидах графена, а также не связанные с основным содержанием диссертации данные по поведению водных растворов гидроксихлорида циркония. Впервые установлено, что при определенных соотношениях реагентов равновесная емкость может достигать необычно высоких величин, что объяснено особенностями строения ионов циркония и их взаимодействия с оксидами графена. Предположена возможность получения композитов диоксида циркония с графеном, однако в работе она не была реализована.

Особенности поведения растворов гидроксихлорида циркония при выдерживании длительное время были изучены еще в 1950-е – 1960-е годы, в диссертации они лишь несколько уточнены.

Синтезу и применению в различных областях науки и техники сорбентов с магнитными свойствами на основе углеродных материалов посвящены сотни статей. В главе 5 диссертации автор избрал свой путь получения таких сорбентов на основе магнитных и суперпарамагнитных наночастиц магнетита и оксида графена. Найдены условия достижения высоких емкостей при ионообменной сорбции солей железа и показана принципиальная возможность создания магнитного сорбента.

В главе 6 изложены результаты исследования экзотермических окислительно-восстановительных реакций («мокрое сжигание») для получения тонкодисперсных оксидов циркония, иттрия и алюминия с низкими значениями насыпной плотности, а также довольно широкого исследования пиролиза метана на оксидах при 700 – 800 °С. Показано, что скорость увеличения толщины углеродного слоя на оксидах уменьшается во времени, а электропроводность четырех образцов оксидов, покрытых

оболочками, довольно велика и растет с повышением давления. Метод позволяет получать электропроводные материалы для проведения электросорбции. Кроме того, в случае оксида магния он позволяет получать углеродное покрытие с большой удельной поверхностью.

Интересны некоторые электронные микроснимки использованных оксидов, например диоксида титана, частицы которого состоят из соединенных микротрубок.

Развитие работ по пиролизу метана на оксидах описано в главе 7 на примере сферических частиц SiO_2 . Растворение оксидной матрицы позволило получать наносферические графеновые оболочки диаметром 50 – 70 нм с толщиной стенок 6 – 8 нм, низкой насыпной плотностью и высокой электропроводностью для изготовления электродов и испытания электросорбции NaCl . Величина емкости оказалась небольшой и достигала только 10-11 мг/г.

В заключительной главе экспериментальной части диссертации впервые описана электросорбция циркония из водных растворов гидроксихлорида циркония и показано, что емкость может превышать 50 мг Zr /г углерода.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об **обоснованности** и аргументированности сделанных автором выводов.

Диссертационная работа имеет определенную **значимость** для науки и в перспективе для практического применения. Научная значимость определяется впервые полученными результатами исследований поведения оксидов графена в водных растворах при изменении кислотности, при их взаимодействии с растворами гидроксихлорида циркония и солей железа, а также поведения графенов при электросорбции для безреагентного концентрирования ионов металлов. Магнитные сорбенты на основе оксидов графена могут найти применение в гидрометаллургических процессах.

Содержание диссертации Наинг Мин Туна соответствует специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Автореферат изложен на 16 страницах и полностью отражает содержание диссертации, личный вклад автора, новизну и значимость работы.

К работе имеется ряд вопросов и замечаний, которые, однако, не влияют на общее положительное заключение.

1. В экспериментальной части говорится об образцах ОГ-1 – ОГ-16. Однако остается непонятно, в чем принципиальное различие между ними: были ли использованы различные методы синтеза или же различный источник графита? Также остается неясным, как были получены значения удельной площади поверхности ($1003 \text{ м}^2/\text{г}$; $1406 \text{ м}^2/\text{г}$; $1660 \text{ м}^2/\text{г}$ и $1906 \text{ м}^2/\text{г}$...), поскольку определение площади ОГ является непростой задачей ввиду слипания его слоев в процессе сушки и измерения.

2. Осталось непонятной причина выбора гидроксихлорида циркония в качестве объекта исследований в данной работе.

3. Непонятна цель использования термина «растворимость» применительно к ОГ. Не является ли это заменой понятия «образование устойчивой коллоидной суспензии»? Также непонятен выбор условия определения «растворимости». В диссертации написано, что «Дисперсию озвучивали с помощью рожкового диспергатора УЗГ 13-0.1/22 в течение 1 мин. и центрифугировали в течение 15 мин. (центрифуга ЗС-6, 1100 г, диаметр ротора 37.5 см). Полученную дисперсию отделяли от осадка и взвешивали (стр. 32)». Почему именно такие условия были выбраны?

4. Как можно объяснить тот факт, что «растворимость» ОГ увеличивается при повышении pH? Можно ли определить, коррелирует ли величина «растворимости» с дзета-потенциалом ОГ, хотя бы на основании литературных данных? Учитывался ли тот факт, что в щелочных растворах ОГ со временем начинает разлагаться с выделением CO_2 [Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model. Ayrat M. Dimiev, Lawrence B. Allemany, and James M. Tour, ACS Nano 2013]?

Диссертация Наинг Мин Туна является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача получения и использования графенов и оксидов графена для концентрирования и извлечения циркония из водных растворов, что имеет значение для развития технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Работа обладает внутренним единством и отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 824 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.

Автор работы, Наинг Мин Тун, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Заведующий кафедрой радиохимии
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»,
химический факультет МГУ,
доктор химических наук,
доцент

С.Н. Калмыков

1.09.2015

Адрес:

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119234 Москва, Ленинские горы, 1,3

Телефон: (495) 939-3202

E-mail: stepan@radio.chem.msu.ru

Подпись С.Н. Калмыкова удостоверяю

