



Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
UNIwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: aczerw@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 21.09.2018

Recenzja rozprawy doktorskiej
Mgr Barbary Filipowicz
pt. " **Nanostruktury ditlenku tytanu jako sorbenty radionuklidów z ciekłych odpadów promieniotwórczych**",
promotor: **Prof. dr hab. Aleksander Bilewicz**,
promotor pomocniczy: **Dr Monika Łyczko**

Rozprawa doktorska magister Barbary Filipowicz dotyczy zbadania właściwości sorpcyjnych nanostruktur ditlenku tytanu oraz opracowania nowej metody unieszkodliwiania odpadów podekontaminacyjnych. Podstawą tej metody jest fotokatalityczny rozkład kompleksów radionuklidów na nanostrukturach ditlenku tytanu z równoczesną adsorpcją uwolnionych radionuklidów. Praca została wykonana w Instytucie Chemii i Technologii Jądrowej w Pracowni pod kierunkiem profesora Aleksandra Bilewicza. Promotorem pomocniczym przedstawionej rozprawy jest dr Monika Łyczko. Przedstawiona praca doktorska jest tematycznie zgodna z „nurtem” prowadzonych w Instytucie od lat prac związanych z problematyką utylizacji i unieruchamiania radioizotopów będących produktami pracy reaktorów jądrowych oraz powstałych radionuklidów podczas produkcji izotopów. Celem pracy było określenie właściwości sorpcyjnych szeregu nanoform TiO_2 z uwzględnieniem sorpcji jonów Cs^+ , a także innych kationów jak Co^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} i Eu^{3+} . Dodatkowym celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania niektórych nanostruktur TiO_2 jako materiałów wielofunkcyjnych posiadających własności fotokatalitycznego rozkładu kompleksujących składników płynów podekontaminacyjnych przy jednoczesnej sorpcji uwolnionych z kompleksów radionuklidów. W końcowym etapie nanocząstki TiO_2 z zaadsorbowanymi radionuklidami są poddawane kalcynacji, w efekcie której otrzymuje się ceramikę trwale wiążącą radionuklidy.

W związku ze światowym rozwojem energetyki jądrowej oraz jej pochodnych gałęzi, radioizotopy są coraz to szerzej wprowadzane w rutynowe procedury w diagnostyce oraz terapii w medycynie. Radionuklidy są coraz szerzej stosowane w badaniach naukowych i przemyśle. Tak więc prace badawcze dotyczące opracowania nowych technologii związanych z dekontaminacją i składowaniem radioizotopów są jak najbardziej wskazane.

Rozprawa została przedstawiona w formie maszynopisu obejmującego 106 stron i zawierającego 41 rysunków oraz 11 tabel. Spis literatury zawiera 142 pozycje. Praca składa się z wprowadzenia oraz części teoretycznej (32 strony), części eksperymentalnej (46 stron), podsumowania i wniosków (3 strony) oraz spisu literatury.

W części teoretycznej autorka opisała procesy powstawania i uwalniania się radionuklidów w czasie eksploatacji reaktora jądrowego. Część z nich powstaje na drodze aktywacji w rdzeniu reaktora i wraz z produktami rozszczepienia przedostaje się do pierwotnego obiegu osadzając się na elementach konstrukcyjnych w postaci koloidalnych

cząstek metali i ich tlenków. W celu uchronienia się przed kumulacją zanieczyszczeń w procesie długoletniej eksploatacji elektrowni jądrowej należy skażone elementy poddawać systematycznej dekontaminacji. W celu zmniejszenia ilości odpadów dekontaminacyjnych wykorzystuje się metody polegające na odparowaniu, współstrącaniu oraz sorpcji, a następnie immobilizacji długożyciowych radionuklidów. W porównaniu z metodami wykorzystującymi duże objętości płynów w procesie dekontaminacji sorpcja jest korzystniejsza w usuwaniu skażeń. W nawiązaniu do tego faktu Doktorantka omówiła zjawisko sorpcji oraz dotychczas wykorzystywane sorbenty w energetyce jądrowej. Przy omawianiu procesów dekontaminacyjnych Autorka dużo miejsca poświęciła dekontaminacji chemicznej oraz stosowanym w tym procesie wymienniczom jonowym. Sporo uwagi poświęciła na opisanie sorpcyjnych i fotokatalitycznych właściwości nanoform ditlenku tytanu oraz omówiła możliwości ich zastosowania w procesie ultrafiltracji.

Po zapoznaniu się z częścią literaturową stwierdzam, że została opracowana przez Doktorantkę dobrze pod względem tematycznym i merytorycznym. Na podstawie kompetentnie przedstawionego materiału widać, że mgr Barbara Filipowicz jest mocno zaangażowana w tematykę prezentowaną w rozprawie. Podsumowując część literaturową rozprawy stwierdzam, że zebrane informacje oraz przeprowadzone podsumowania i analizy są istotne dla całości pracy doktorskiej i są one niezbędne do opisanie wyników i przeprowadzenia dyskusji w następnych rozdziałach, a więc stanowią integralną część rozprawy.

Część doświadczalna rozprawy została przez Doktorantkę zapoczątkowana omówieniem stosowanych w pracy technik pomiarowych, do których należą: skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa (SEM i TEM), proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD), badanie powierzchni rzeczywistej - metoda BET i wielkości porów - metoda BJH oraz spektrometria gamma. Opisane zostały metody i aparatura stosowane w realizacji pracy. W następnej partii części eksperymentalnej Doktorantka omówiła metodykę wyznaczania niektórych parametrów fizykochemicznych takich jak np. aktywność radiochemiczna oraz współczynnik podziału. Omówiła także metodykę przeprowadzanych doświadczeń z uwzględnieniem opisów syntez amorficznego oraz nanostrukturalnego ditlenku tytanu oraz badań otrzymanych struktur.

W ramach części doświadczalnej rozprawy Doktorantka wykazała, że wszystkie zsyntetyzowane nanostruktury ditlenku tytanu wykazujące wysoką odporność chemiczną, posiadają dobrze rozwinięte powierzchnie – nawet trzy razy większe w porównaniu do innych otrzymanych nanostruktur. Uzyskane wartości powierzchni właściwej (m^2/g) otrzymanych materiałów są kilkakrotnie większe w porównaniu z handlowo dostępnymi nanocząstkami TiO_2 . Oprócz wyraźnie większej powierzchni właściwej, nanorurki posiadają również pory o większej objętości. Wszystkie zsyntetyzowane nanostruktury wykazały stosunkowo dużą pojemność sorpcyjną, porównywalną z pojemnością dla innych jonitów nieorganicznych i dobre powinowactwo sorpcyjne względem wszystkich badanych radionuklidów. Z uzyskanych wartości współczynników podziału dla nanorurek TiO_2 okazało się, że dla cezu współczynnik ten jest znacznie niższy niż dla innych radionuklidów. Należy zaznaczyć, że dla nanorurek także w stosunku do jonów cezowych zaobserwowano spowolnienie sorpcji, które jest tłumaczone tym, że proces ten zachodzi także w głębi nanorurek.

Na pozostałych nanomateriałach jony cezowe ulegają nieco szybszej sorpcji. Podobnie większą szybkość sorpcji wykazują pozostałe jony (Sr^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Eu^{2+}) i jest to prawdopodobnie spowodowane tylko powierzchniowym procesem adsorpcji tych kationów.

Unikałbym sformułowania „szybka (wolna) kinetyka „. W zastępstwie zastosowałabym takie zwroty jak „szybka (wolna) reakcja albo szybki (wolny) proces,, lub porównywałbym stałe szybkości reakcji.

Sądzę, że wykonanie pomiarów sorpcji badanych jonów na badanych materiałach w zależności od temperatury wniosły by nowe dane, które mogłyby utwierdzić Autorkę o słuszności swoich przypuszczeń. Można przypuszczać, że temperatura miałaby większy wpływ na proces sorpcji na powierzchni materiału niż wewnątrz jego porów.

Ponadto proponuję analizę uzyskanych rezultatów względem wartości promieni jonowych badanych jonów lub ich hydratów, wśród których jony cezowe wydają się być największe.

Wyniki badań Pani Filipowicz wykazały, że właściwości sorpcyjne nanocząstek tlenku tytanu(IV) w postaci: nanorurek, nanoprzewodów, nanowłókien i nanowstążek można wykorzystać w procesach dekontaminacji skażeń radionuklidami. Autorka wykazała w pracy, że nanorurki w odróżnieniu od innych form ditlenku tytanu wykazują silne właściwości fotokatalityczne prowadzące do rozkładu na ich powierzchni kompleksów cytrynianowych, szczawianowych oraz kompleksów EDTA z kationami Co^{2+} , Zn^{2+} , Eu^{3+} . Materiał ten w połączonym procesie fotokatalizy i sorpcji może powodować odseparowanie promieniotwórczych produktów rozszczepienia i aktywowanych produktów korozji z płynów podekontaminacyjnych, co nie tylko umożliwi regenerację stosowanych roztworów, ale także zmniejszy znacznie objętości powstałych odpadów promieniotwórczych.

Jest to moim zdaniem najważniejszy rezultat recenzowanej przeze mnie rozprawy doktorskiej Pani Barbary Filipowicz.

Następnym etapem badań Doktorantki były prace nad wykorzystaniem metody membranowej do separacji nanomateriału z zaadsorbowanymi radionuklidami z roztworu podekontaminacyjnego poddanemu wcześniej działaniu fotoreaktora. Opracowana procedura polega na tym, że po fotokatalitycznym rozkładzie kompleksów radionuklidów w kolejnych kilku cyklach ultrafiltracji z dodatkiem nanorurek TiO_2 następuje pełne oczyszczenie roztworu ze wszystkich radionuklidów. W opracowanym przez Autorkę końcowym etapie wybrane warunki kalcynacji pozwoliły na trwałe związanie radionuklidów w nanocząstkach TiO_2 . Produkt ten zajmujący niewielką objętość w sposób bezpieczny może być poddany długotrwałemu przechowywaniu – składowaniu

Przeprowadzone w pracy doktorskiej mgr Barbary Filipowicz badania związane z wykorzystaniem nowych nanostruktur TiO_2 do separacji radionuklidów z odpadów promieniotwórczych mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle jądrowym. Opracowana metoda wydzielania izotopów promieniotwórczych z płynów dekontaminacyjnych o znacznej objętości może zostać szeroko wykorzystana nie tylko przez instytucje zajmujące się unieszkodliwianiem odpadów promieniotwórczych, ale także w składowiskach odpadów promieniotwórczych np. w Różanie. Metodę tę można również zastosować w laboratoriach analitycznych stosujących znaczniki promieniotwórcze. Badania wykazały możliwość unieruchamiania radionuklidów w małej objętości nanomateriału, który po wysokotemperaturowej przeróbce przekształca się w trwały, łatwo składowany odpad promieniotwórczy, a oczyszczone roztwory dekontaminacyjne będą mogły być ponownie wykorzystane.

Reasumując:

Mgr Barbara Filipowicz przedstawiła wartościową pracę, w której zostały szczegółowo opracowane zasady dekontaminacji skażeń radionuklidami mającej znaczenie

nie tylko aplikacyjne, ale także podstawowe. Za przedstawionymi rezultatami, kryje się czasochłonna praca wymagająca dużej cierpliwości i dokładności eksperymentatora. O zaangażowaniu Doktorantki z zagadnienia związane z procesami utylizacji skażeń promieniotwórczych świadczy współautorstwo w trzech artykułach opublikowanych w czasopismach o międzynarodowym obiegu oraz jednym uzyskanym patencie. Mgr Barbara Filipowicz przedstawiła się jako dobra eksperymentatorka, umiejąca zaprojektować doświadczenie i wyciągnąć z uzyskanych rezultatów prawidłowe wnioski. Należy także podkreślić dobrą znajomość i umiejętność stosowania w badaniach nowoczesnych technik fizykochemicznych.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska magister Barbarę Filipowicz w pełni spełnia warunki określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej o dopuszczenie magister Barbary Filipowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'J. Kuciński', written in a cursive style.