



Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
UNIwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel.: (+) 48-22-822-02 11 int. 305, fax: (+) 48-22-822-59 96

Warszawa, 24.10.2016

Recenzja rozprawy doktorskiej **mgr Liang Zhao**
pt. " *Magnetic Sorbent for the Removal of Cesium from Aqueous Solution* "

Promotor pracy: Prof. dr hab. Andrzej Chmielewski.

Rozprawa doktorska Pana Liang Zhao została wykonana w Instytucie Chemii Techniki i Jądrowej pod kierunkiem profesora Andrzeja Chmielewskiego, uznanego międzynarodowego autorytetu z chemii jądrowej i radiochemii, pioniera w zastosowaniu pola magnetycznego do separacji radionuklidów. Rozprawa dotyczy opracowania oryginalnej metody usuwania cezu z roztworów wodnych za pomocą sorbentów magnetycznych. Praca ta jest ściśle związana z problemami dekontaminacji skażeń zawierających radionuklidy cezu.

Uważam, że tematyka jest bardzo interesująca i ważna, rozszerzająca naszą wiedzę dotyczącą przeciwdziałań i usuwania skażeń radioaktywnych powstałych w trakcie awarii instalacji typu reaktorów jądrowych, w których radionuklidy cezu występują w znaczącym stężeniu jak np. miało to miejsce podczas awarii japońskiej elektrowni atomowej Fukushima. Jest więc sprawą oczywistą, że tematyka ta jest bardzo ważna i powinna być w przyszłości kontynuowana. Chciałbym dodać, że dorobek naukowy mgra Liang Zhao jest znaczny i obejmuje on 8 publikacji zamieszczonych w czasopismach o międzynarodowym obiegu takich jak *Radiochimica Acta*, *Journal of Radioanalytical, Nuclear Chemistry* czy *Electrochimica Acta*. Należy zaznaczyć, że w obszernej (30 str.) publikacji zamieszczonej w *Radiochimica Acta* [104(6), 2016, 423-453] znajdują się rezultaty rozprawy doktorskiej mgra Liang Zhao.

Rozprawa została przedstawiona w formie maszynopisu obejmującego 90 stron, 48 rysunków i 9 tabel. Praca składa się z części literaturowej (23 strony), części eksperymentalnej (10 stron), wyników i ich dyskusji (37 stron) oraz podsumowania (1 strona). Rozprawę kończy spis literatury, który zawiera 95 pozycji. Streszczenie rozprawy stanowi ok. 3/4 strony

Rozprawa rozpoczyna się od przedstawienia celu pracy. W dalszej części rozprawy zatytułowanej "Przegląd literatury", autor skupia się na historii energetyki jądrowej oraz wodnych systemów chłodzenia reaktora z omówieniem lekko-wodnego reaktora ciśnieniowego (PWR) oraz reaktora na wrzącą wodą (BWR). Następnie została omówiona reakcja rozszczepienia jądrowego jako główne źródło radioaktywności i skażeń radioaktywnych w reaktorze jądrowym. Autor poruszył jednocześnie problematykę skażeń radioaktywnych w basenie chłodzącym służącym do przechowywania „wypalonego” paliwa jądrowego. Doktorant również opisał główne źródła radionuklidów cezu, które dominują w produktach rozszczepienia uranu 235 oraz w procesie aktywacji neutronowej w pierwotnym obiegu chłodzenia reaktora. W rozdziale poświęconym oczyszczaniu ze skażeń promieniotwórczych pierwotnego i wtórnego obiegu chłodzącego w reaktorze ciśnieniowym Autor krótko opisał wymianę jonową, w szczególności Chemical Volume Control System, metodę stosowaną do

usuwania zanieczyszczeń z obiegu pierwotnego. Doktorant również bardzo krótko omówił problematykę przeróbki paliwa wspominając m.in. o metodzie PUREX stosowanej do separacji uranu i plutonu. Opisał również bardzo skrótowo przebieg awarii reaktorów w elektrowni japońskiej Fukushima Daichi, która nastąpiła w wyniku trzęsienia ziemi i związanego z nim tsunami, na skutek czego powstały znaczne zanieczyszczenia środowiska radioaktywnym cezem. W rozdziale poświęconym wymianie jonowej mgr Zhao Liang omówił wymienniki jonowe stosowane w celu usunięcia radioaktywnego cezu z fazy wodnej. W kolejnych krótkich rozdziałach Doktorant omówił zastosowanie wymienniczy jonowych w postaci nanomateriałów jako przydatnych materiałów do usuwania metali ciężkich z roztworów. Kolejne rozdziały zostały poświęcone strukturalnym i fizykochemicznym właściwościom nanosorbentów.

Do części teoretycznej pracy mam szereg zastrzeżeń i pytań:

1. Na stronie 15 pracy prezentowana jest tabela z wydajnościami tworzenia wybranych izotopów cezu jako produktów rozszczepienia U-235. W tekście powyżej tabeli podana jest informacja, że dane te zaczerpnięto z publikacji Sharma et. al. (2016) - pozycja 9 w spisie literatury. Publikacja ta dotyczy wprowadzie badania rozszczepienia, ale jądra Th-232.
2. Dość frapująca jest informacja zawarta na stronie 17 w 2 akapicie. Podane jest tam zestawienie trytu z I-131 oraz z Cs-137 jako jednego z głównych produktów rozszczepienia, a nie aktywacji wody lub boru w obiegu chłodzącym elektrowni jądrowej.
3. Na stronie 18, w drugim akapicie podrozdziału 2.5 przedstawiona jest informacja dot. litu jako substancji zapewniającej odpowiednie pH wody. Wg mnie to zbyt duży skrót myślowy.
4. Strona 17 i 20 powtórzenie tego samego fragmentu tekstu dot. produktów korozji tzw. kopiuj -wklej.
5. Omówienie procesów zachodzących podczas wymiany jonowej, w podrozdziale 2.8.1., w przykładowych układach zajęło doktorantowi tylko niecałe pół strony bez podania odnośników literaturowych. Jaka jest różnica między sorpcją fizyczną a chemiczną poza informacjami na poziomie wiedzy ogólnej? Jak w tym kontekście należałoby analizować otrzymane przez doktoranta materiały?
6. Dlaczego w podrozdziale 2.8.3, w którym omawiane są nanomateriały sorpcyjne nie zostały omówione układy modyfikowane bazujące na HCF (heksacyjanożelazianach)? Literatura tego przedmiotu jest bardzo bogata.
7. W części literaturowej pracy nie znalazłem żadnych danych liczbowych, do których doktorant mógłby odwołać się podczas omawiania wyników w części eksperymentalnej.
8. Rozdział 2.10 dotyczący sorbentów Cs jest potraktowany zbyt skrótowo, a powinien być najważniejszym i najbardziej szczegółowo omówionym w części literaturowej pracy. Brakuje w nim jakichkolwiek danych dot. chociażby pojemności sorpcyjnych Cs w wybranych materiałach, wyznaczonych parametrów izoterm, składu pierwiastkowego czy też pomiarów potencjału zeta, czyli wszystkich tych wielkości, które były wyznaczone przez doktoranta, a które należało porównać z danymi literaturowymi lub chociaż jakkolwiek skomentować. Gdzie sa opisane magnetyczne sorbety, które są tematem pracy?

W części doświadczalnej rozprawy Autor krótko opisał stosowane podczas pracy metody i techniki fizykochemiczne. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM połączona ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz fluorescencja

rentgenowska (XRF) były stosowane do określania morfologii i składu powierzchni materiału. Metodę dynamicznego rozpraszania światła (DLS), autor wykorzystywał do analizy ruchów Browna cząstek. Potencjał Zeta służył jako parametr do scharakteryzowania elektrochemicznej równowagi na granicy faz. Rzeczywista powierzchnia badanej substancji oznaczano za pomocą metody BET. Właściwości magnetyczne nanokompozytów były analizowane za pomocą magnetometru (VSM - Vibrating Sample Magnetometer). W ostatnim rozdziale części pracy doktorskiej zatytułowanej "Literature Review" Autor skoncentrował się na sorbentach stosowanych do wiązania się z cezem z uwzględnieniem różnego rodzaju jego źródeł

W trzeciej części dysertacji o nazwie "Część eksperymentalna", Autor skupił się na przygotowaniu nanoukładu typu rdzeń – otoczka (Nano Core/Shell) składającego się z tlenku żelaza otoczonym heksacyjanożelazianem (II). Ten rodzaj kompozytu został opracowany do wychwytywania cezu. Zaproponowana przez Autora synteza może być wykorzystana do wytwarzania sorbentu na większą skalę. Doktorant wyznaczył hydrodynamiczny promień i rozkład komponentu dla rdzenia oraz grubości warstwy otoczki. Stosunek grubości warstwy sorbcyjnej do rdzenia wynosi ok. 2-3. Doktorant wyznaczył także powierzchnię rzeczywistą cząstek sorbenta. Autor twierdzi, że struktura chemiczna cząstek wyznaczona na podstawie analiz XRF, EDS i XRD wzdłuż promienia hydrodynamicznego adsorbentu wykazuje indywidualny rozkład. Pomiar Potencjału Zeta wykazały, że sorbent jest stabilny w szerokim zakresie pH od 4 do 12, co oznacza, że może być on stosowany w środowisku kwasowym i zasadowym. Właściwości magnetyczne nanokompozytów analizowane za pomocą magnetometru VSM i zarejestrowane krzywe nie wykazują histerezy co świadczy o braku pozostałości magnetycznych i w związku z tym jest możliwe szybkie i łatwe rozdzielanie materiału w celu usunięcia skażeń radioaktywnych z cezu.

Dane eksperymentalne dobrze pasują do modelu adsorpcji Lagmuira i doktorant wyznaczył maksimum sorpcji dla otrzymanego materiału, które jest porównywalne z komercyjnymi glinkami i lepsze od nanorurek i grafenu.

Doktorant obliczył parametry termodynamiczne ΔH , ΔG i ΔS badanego procesu i na podstawie uzyskanych danych przypuszcza, że proces wymiany ma charakter endotermiczny przy dodatnich zmianach entropii..

Poniżej podaję swoje uwagi i zapytania do doktoranta dotyczące części eksperymentalnej.

1. Niezrozumiałe są wyniki zaprezentowane w rozdziale 4.2. Analiza EDS wykazała moim zdaniem zbyt dużą zawartość węgla w próbkach wszystkich analizowanych materiałów, przykładowo dla Co-HCF: K - 0.3, Co - 1.39, FeC - 7.16, N - 4.11 (strona 44, przedostatnie zdanie). Jeśli w układzie mamy grupy CN to niemożliwa jest taka stechiometria. Doktorant poza podaniem wyników nie skomentował otrzymanych wyników wynikających najprawdopodobniej z błędnie przeprowadzonej analizy.
2. Jaki jest sens podawania proporcji pierwiastków w omawianym materiale z dokładnością do czwartego (strona 49) lub trzeciego miejsca po przecinku (Tabela 4.2, str. 49)? Wyniki zaprezentowane w tejże tabeli są niespójne. Obliczone wartości na podstawie kolumny „Atom%” nie mają nic wspólnego z zaprezentowanymi wartościami w kolumnie

„Composition”. W związku z powyższym jaki jest rzeczywisty skład otrzymanych materiałów? Inną sprawą jest fakt, że pomimo, że na Fig 4.6 b-e występują sygnały od tlenu i azotu to uwzględniono w analizie tylko drugi ze wspomnianych pierwiastków. W syntezowanych HCF-ach bez wątplenia występuje woda hydratacyjna, o której w pracy nie ma nawet wzmianki.

3. Wyniki XRF zaprezentowane w tabelach 4.4-4.6 stoją w sprzeczności z wynikami EDS zaprezentowanymi we wcześniejszych tabelach. Doktorant nie skomentował otrzymanych wyników. Nie odwołał się też do jakiegokolwiek literatury. We wspomnianych tabelach raczej niezręcznie jest stosowanie słowa „composition” w odniesieniu do składu otrzymanych HCF-ów biorąc pod uwagę tylko (Co,Cu,Zn), Fe oraz K.
4. Czy potas to rzeczywiście metal ciężki, jak zostało ujęte w pierwszym zdaniu podpunktu 4.2.2 na stronie 52? Po co używać tego nieprecyzyjnego sformułowania?
5. Na podstawie analizy wyników zaprezentowanych w Fig. 4.12(str. 55) można stwierdzić, że dwa wyniki są podobne, podczas gdy trzeci znacząco odbiega od pozostałych. Dlaczego nie ma komentarza?
6. Na stronach 56, 57 i 58 następuje powtórzenie tych samych zdań (...Compared with the results.....), które stanowią połowę opisu pod każdym z wykresów. Nie skomentowano wpływu domieszki Co, Cu, Zn na rozmiary agregatów Fe/FeO_x/HCF. Dlaczego właśnie takie zmiany rozmiarów agregatów zaobserwowano.
7. Dlaczego tylko modyfikowany Co-HCF został wybrany do analiz BET. Otrzymane wyniki dla pozostałych sorbentów można byłoby porównać z wynikami DLS. Czy otrzymana wartość powierzchni równa 31,36 m²/g jest duża/miała porównywalna z innymi tego typu materiałami sorpcyjnymi. Brak jakiegokolwiek dyskusji wyników.
8. Podrozdział 4.2.6 nazwany XRD nie ma niestety nic wspólnego z analizą struktury materiałów na podstawie tej techniki. Poza opisem, że wybrany do analizy materiał został zbadany z wykorzystaniem techniki XRD żadnej analizy otrzymanego jednego(!) wyniku i porównania z danymi literaturowymi nie zaprezentowano. Dodatkowo otrzymany wynik został zaprezentowany w formie surowej, bez jakiegokolwiek obróbki.
9. Intrygujący wynik otrzymano w Fig. 4.24. Stopień sorpcji cezu na poziomie dążącym do 100%. Czy jest to możliwe? Zawsze niewielka ilość Cs pozostanie w roztworze. Dlaczego nie przeprowadzono pomiarów z wykorzystaniem ¹³⁴Cs lub ¹³⁷Cs?
10. W drugim akapicie podrozdziału 4.3.1 autor opisuje wyniki zaprezentowane na wykresie 4.23(a), podczas gdy ten wykres nie istnieje w pracy! Skoro tematem pracy są sorbenty o właściwościach magnetycznych to dlaczego te właściwości zostały omówione w niewielkim stopniu, nie licząc wspomnianego akapitu tylko podrozdział 4.2.3. Bardzo interesujące byłoby zbadanie wpływu pola magnetycznego na szybkość separacji wspomnianych modyfikowanych HCF-ów od fazy wodnej. Zagadnienie to jest bardzo ważne z technologicznego punktu widzenia.
11. Rozdział 4.3 poświęcony jest właściwościom sorpcyjnym badanych materiałów. Przedmiotem pracy są 3 materiały, a czytający ma wrażenie, że wyniki odnoszą się tylko do jednego, tylko którego?
12. W podrozdziale 4.3.1 stężenie Cs było na poziomie ppb (badano wpływ pH na właściwości sorpcyjne) podczas gdy w podrozdziale 4.3.5 już na poziomie mg/l (badano wpływ stężenia

- jonów na izotermę adsorpcji). Jaka jest idea prowadzenia takich badań? Jeśli już to wspomniane podrozdziały powinny być zaprezentowane w odwrotnej kolejności.
13. Obliczone parametry termodynamiczne przedstawione w podrozdziale 4.3.6 (str. 76) zaprezentowane zostały bez jakiegokolwiek konsekwencji w analizie dokładności pomiarów. Przykładowo $-\Delta H/R$ równa się $(-2176,46 \pm 68,63005)$ [K].
 14. W tabeli 4.7 zestawiono pojemności sorpcyjne wybranych sorbentów cezu. Dlaczego nie ma w tym zestawieniu HCF metali przejściowych. Trzy odnośniki literaturowe, z czego jeden z 1962 roku. Przecież materiały te, na podłożu FeOx, były przedmiotem badań doktoranta?
 15. Podrozdział 4.3.2 traktuje o pomiarze potencjału Zeta. Jest to najdłuższy z podrozdziałów w pracy zajmujący 6 stron, przy czym dyskusja wyników zajmuje tylko jeden niewielki akapit na końcu tego podrozdziału.
 16. Uwagi dotyczące edycji tekstu i prezentacji wyników:
 - a) Praca została napisana w języku angielskim, przy czym na części prezentowanych wykresach widnieją napisy polskie. Przykładowo: Proszek(1) str. 46, Proszek C(1) str. 51 itd.
 - b) Brakuje jednolitej konwencji prezentacji wykresów, część z nich jest przedstawionych jako kopie analiz wykresów wykonanych w programie Origin (np.: Fig. 4.23, str. 63; Fig. 4.37, str. 72; Fig. 4.40, str. 76)
 - c) Część rysunków powinna być w kolorze (np. wykresy w podrozdziale 4.2.4.) Otrzymana do recenzji wersja jest nie najlepszej jakości. Utrudnia to skutecznie czytanie pracy.
 - d) Jaka jest idea łączenia punktów pomiarowych, podczas gdy prowadzi się analizę regresji liniowej (np. Fig. 4.37, str. 72, 4.39, str. 74)
 - e) Na stronie 35 autor zmienił czcionkę.
 - f) Podpisy wykresów od strony 55 są zbyt lakoniczne, co bardzo utrudnia czytanie pracy.

Reasumując, Pan Liang Zhao przedstawił dysertację o bardzo ciekawej, oryginalnej i aktualnej tematyce oraz zawierającą interesujące wyniki. Niestety Doktorant nie bardzo potrafił przedstawić uzyskane wyniki w sposób przejrzysty przy jednocześnie słabym wykorzystaniu literatury i dostępnych danych. Na korzyść Doktoranta przemawia fakt opublikowania rezultatów swojej dysertacji w obszernym artykule zamieszczonym w dobrym recenzowanym czasopiśmie o międzynarodowym obiegu co potwierdza, że są one wartościowe. Chciałbym jednocześnie podkreślić duży dorobek publikacyjny Pana Liang Zhao. Sądzę także, że praca ta powinna być wskazówką do podjęcia działań w celu wdrożenia rezultatów pracy w przy opracowywaniu systemu zabezpieczeń reaktorów jądrowych przed awariami powodującymi skażenia środowiska.

Pomimo powyższych uwag przy jednoczesnym uwzględnieniu dorobku naukowego Doktoranta, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana Liang Zhao w dostatecznym stopniu spełnia warunki określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej o dopuszczenie Pana Liang Zhao do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

