

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Коломійця Євгена Олександровича на тему: «**Морфологічні особливості та сорбційні властивості аніонообмінних полімер-неорганічних композитів, які містять гідратовані оксиди багатовалентних металів**», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

**Актуальність обраної теми дисертації.** Розробка нових композиційних матеріалів для вирішення важливих завдань в різних галузях науки та виробництва є важливим та пріоритетним напрямком досліджень на сучасному етапі. Аніонообмінні полімер-неорганічні композити, поєднуючи переваги кожної із своїх складових, мають високу механічну стійкість та здатність до селективного вилучення окремих токсичних компонентів природних та стічних вод, що забезпечує технологічність їх використання в динамічних умовах в процесах очистки води. Як відомо, самостійне використання гідроксосполук металів в процесах очистки води є обмеженим, зважаючи на складність отримання гранульованих форм цих сполук, а також низьку механічну стійкість останніх. Разом із тим, наявні в наш час результати досліджень не дозволяють передбачати властивості отриманих полімер-неорганічних композитів в залежності від умов їх одержання та хімічної природи неорганічної складової, в зв'язку із чим, актуальність та практичне значення дисертаційної роботи Коломійця Є.О. не викликають сумніву.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відповідності з пріоритетними напрямками наукових робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України в рамках науково-дослідних робіт: “Створення ефективних наноструктурованих гібридних сорбційних і мембранних речовин з покращеними функціональними властивостями на основі органічних полімерів та оксидів багатовалентних металів (Ti, Zr, Mn, Fe)” (№ Держреєстрації 0110U000615, 2012-2013 рр.), “Структурна самоорганізація сполук металів IV групи в пористій полімерній матриці та її вплив на фізико-хімічні властивості гібридних речовин” (№ держреєстрації 0114U000399, 2013-2017 рр.), “Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження” (№ держреєстрації 0118U003903, 2018-2019 рр.), а також конкурсної тематики “Гібридні органо-неорганічні та неорганічні наноконпозиційні матеріали для мембранних процесів розділення” в рамках Державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології та наноматеріали” (№ держреєстрації 0111U003270, 2012-2014 рр.).

**Наукова новизна** результатів дисертаційної роботи.

- Вперше експериментально визначено вплив умов (хімічна природа неорганічного модифікатора, концентрація осадоутворюючих сполук у водному розчині, температура) одержання аніонообмінних полімер-неорганічних композитів на морфологічні особливості неорганічної складової композиту, та

запропоновано теоретичний підхід до оцінки розміру часточок неорганічної фази в фазі іоніту;

- Встановлено вирішальний вплив розчинності сполуки, яка осаджується в фазі полімеру, на розмір та агрегацію часточок утвореної неорганічної фази. Показано, що найменші первісні часточки утворюються при модифікуванні аніоніту ГЦ та ГС, які мають найнижчу розчинність серед досліджених гідратованих оксидів багатовалентних металів;

- Виявлено, що при осадженні гідроксосполук з водно-гліцеринової суміші відбувається реорганізація пористої структури полімерної основи, при цьому неорганічний компонент утворює дендритні агрегати, що складаються з наночастинок;

- Вперше показано взаємозв'язок між морфологічними характеристиками неорганічної складової аніонообмінних полімер-неорганічних композитів та їх фізико-хімічними властивостями. Встановлено, що неагреговані наночастинок блокують гідрофільні пори полімеру, призводячи до трансформації його пористої структури та збільшення швидкості переносу протиіонів;

- Вперше показано, що аніонообмінні полімер-неорганічні композити, неорганічна фаза яких представлена наночасточками, демонструють найвищу відтворюваність складу та сорбційних властивостей.

#### **Практичне значення одержаних результатів.**

- Запропоновано спосіб отримання аніонообмінних полімер-неорганічних композитів шляхом формування неагрегованих чи агрегованих наночастинок гідратованих оксидів багатовалентних металів у фазі аніонообмінних полімерів, що забезпечує максимальну відтворюваність сорбційних властивостей композитів, сталість їх складу, механічну стійкість та гідролітичну стабільність;

- Встановлено високу ефективність отриманих композитних матеріалів в процесах очистки води від арсенатів та хроматів, що забезпечує зниження вмісту цих токсичних компонентів у воді до норм ГДК для питної води. Розроблені композити поєднують високу швидкість сорбції з порівняно легким процесом регенерації, що забезпечує можливість їх багаторазового використання і надає переваги перед відомими сорбентами;

- Розроблені у роботі підходи можуть бути успішно використані також при створенні композиційних матеріалів для видалення із води інших токсичних компонентів, зокрема сполук бору. Борселективні сорбенти N-метилглюкамінового типу є малодоступними та дорогими, тоді як здатні до селективного вилучення бору гідроксосполуки важких металів обмежені в використанні через складність експлуатації в динамічних умовах.

#### **Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації.**

Основні наукові положення та висновки дисертаційної роботи базуються на великому обсязі експериментальних результатів, отриманих з використанням широкого різноманіття як класичних, так і сучасних фізико-хімічних методів дослідження, методу статистичного аналізу, а також всебічному аналізу цих результатів з урахуванням сучасних уявлень щодо структури та фізико-хімічних властивостей іонообмінних полімерів, гідратованих оксидів багатовалентних

металів та композитів на їх основі. Матеріали роботи обговорено та апробовано на 10 наукових конференціях різного рівня. В зв'язку із цим, достовірність отриманих у роботі результатів, обґрунтованість її наукових положень та висновків не викликає сумнівів.

**Структура та зміст роботи.** Рукопис дисертації та автореферат відповідають вимогам „Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань”. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (146 найменувань) та трьох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 187 сторінок. Основний текст дисертації складає 135 сторінок і містить 62 рисунки та 8 таблиць.

#### **Короткий аналіз змісту дисертаційної роботи**

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми досліджень та розкрито її зв'язок з науковими програмами; сформульовано мету та завдання досліджень, розкрито об'єкт та предмет дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача; наведено дані про апробацію, публікації, структуру та обсяг дисертаційної роботи.

**У першому** розділі автором проаналізовано наявні літературні дані щодо структури сухих та гідратованих форм іонообмінних полімерів, методів одержання та фізико-хімічних властивостей полімер-неорганічних матеріалів з різною природою неорганічного модифікатора. Відмічається підвищена механічна, термічна та гідролітична стійкість полімер-неорганічних композитів, можливість їх багаторазового використання, що є надзвичайно важливим з точки зору практичного використання. Разом із тим, наголошується на низькій відтворюваності функціональних властивостей відомих полімер-неорганічних композитів та суперечливості наявних літературних даних для композитів, які містять однакові компоненти у близьких співвідношеннях. Передбачається, що такі суперечності пов'язані із морфологічними особливостями неорганічної фази в фазі полімерного іоніту. Відмічається брак інформації щодо аніонообмінних полімер-неорганічних композитів, неорганічна фаза яких може бути сформована, в основному, за рахунок необмінно сорбованого електроліту. Проаналізована поширеність токсичних арсенатів та хроматів у водах різного типу та показана актуальність створення вискоєфективних аніонних полімер-неорганічних сорбентів для очистки води від вказаних забруднювачів. На основі аналізу наукових публікацій, здійсненого у першому розділі, обґрунтовано та сформульовано мету та задачі досліджень.

**У другому** розділі описано методики модифікування аніонів гідратованими оксидами багатовалентних металів із застосуванням водних розчинів відповідних солей та розчинів солей у водно-гліцериновій суміші. Детально описано методики визначення морфологічних особливостей та вмісту неорганічної складової у фазі одержаних композитних матеріалів, а також її складу. Наведено методики дослідження фізико-хімічних властивостей аніонообмінних полімер-неорганічних композитів.

**У третьому** розділі досліджено вплив концентрації солі важкого металу (Zr, Sn, Ti, Fe) і осаджувача (NH<sub>4</sub>OH) в водному розчині, а також температури на морфологічні особливості неорганічної складової в утворених полімер-

неорганічних композитних аніонітах. Методом ТЕМ встановлено, що при осадженні найменш розчинних гідратованих оксидів цирконію та стануму в гідрофільних порах мембрани утворюються неагреговані наночасточки розміром біля 2 нм. Більш розчинні гідратовані оксиди феруму та титану утворюються в гідрофобних порах аніоніту у вигляді агрегатів, розмір яких становить декілька десятків нанометрів. При осадженні гідроксидів із суміші солей металів утворюються агрегати, в яких частинки менш розчинної сполуки інкорпоровані до більш розчинних. Запропоновано теоретичний підхід, що дозволяє оцінити морфологічні особливості неорганічної складової аніонообмінних полімер-неорганічних композитів, враховуючи хімічну природу неорганічної складової, концентрації речовин у розчинах в процесі осадження, температуру, обмінну ємність аніоніту.

Встановлено, що при осадженні гідратованого діоксиду стануму із водно-гліцеринового розчину в фазі аніоніту утворюються дендритні агрегати наночастинок (розмір біля 5 нм), які розташовані у гідрофобних порах. Одержаний результат може бути обумовлений трансформацією пористої структури полімеру в присутності органічного розчинника.

Встановлено, що при багатостадійному модифікуванні полімерної матриці неорганічною складовою максимальний вміст останньої (біля мас. 50%) досягається для композитів, які містять ГС, що пояснюється можливістю сорбції відповідного металу аніонітом за аніонообмінним механізмом. Найменший вміст неорганічної складової в полімер-неорганічних композитних аніонітах (біля мас. 2%) спостерігається у випадку модифікатора ГЦ. При цьому збільшення кількості циклів модифікації від 1 до 6 практично не впливає на вказаний показник.

У четвертому розділі досліджено вплив інкорпорованих часточок гідратованих оксидів цирконію, стануму, феруму, титану на сорбційні властивості та електропровідність аніонообмінних полімер-неорганічних композитів. Вивчено зразки, які містять неагреговані наночасточки ГЦ чи ГС, глобулярні агрегати наночастинок ГТ чи ГФ, глобулярні агрегати ГТ та ГФ, дендритні агрегати ГС. Встановлено значне зростання коефіцієнтів розподілу арсенатів та хроматів для композитних матеріалів у порівнянні з вихідним полімером. У випадку композитів розширюється також інтервал рН (від 6-8 до 3-8) для ефективної сорбції арсенату. Встановлено, що для досягнення коефіцієнту розподілу арсенат-іонів  $K_d \sim 5000$ , який спостерігається для композитів, що містять неагреговані наночасточки ГЦ (2 мас. %), у випадку композитів, що містять агрегати наночастинок ГФ чи ГЦ+ГФ, вимагається більш високий вміст неорганічної складової, а саме, 4-6 мас. %, Встановлено збільшення в 4 рази електропровідності СІ-заміщеної форми композиту, який містить неагреговані наночасточки гідратованого діоксиду цирконію, у порівнянні з вихідним полімером, що пояснюється блокуванням гідрофільних пор полімеру наночастинами та трансформацію пористої структури полімеру. Коефіцієнти дифузії іонів  $\text{HCrO}_4^-$  у вказаному композиті, визначені електромембранним методом, досягають  $4.12 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ , тоді як для вихідної смоли даний показник складає  $1.84 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ . Виявлено зростання електропровідності композитів при збільшенні вмісту дендритних агрегатів ГС та зменшення електропровідності

композитів, модифікованих глобулярними агрегатами ГФ. Збільшення електропровідності в першому випадку обумовлено формуванням суцільної провідної сітки за рахунок контактуючих частинок ГС у гідрофобних порах. У другому випадку електропровідність зменшується через ізольованість глобулярних агрегатів неорганічної складової.

У п'ятому розділі показана можливість практичного застосування аніонообмінних полімер-неорганічних композитів для вилучення токсичних аніонів (хроматів та арсенатів) із води. Встановлено, що при сорбції хроматів із модельного однокомпонентного розчину в динамічних умовах композитом, який містить 2 мас. % ГЦ, вміст хрому на виході із колонки є меншим за його ГДК для питної води (0,05 мг/дм<sup>3</sup>). При цьому ємність до проскоку композиту в 1,5 разів перевищує ємність вихідної смоли. При сорбції із двокомпонентного розчину, який містить п'ятикратний надлишок сульфат-іону, ємність композиту за хромат-іоном до проскоку перевищує ємність вихідної смоли в ~ 10 разів. Це свідчить про підвищену селективність композиту до хромат-іонів. Дослідження сорбції арсенат-аніонів у динамічних умовах композитами, що містять наночастинки ГЦ, глобулярні агрегати ГТ та дендритні агрегати ГС, встановило, що ємність до проскоку вказаних композитів перевищує ємність вихідної смоли більше, ніж в 7,5 разів. Отримані у роботі композити за своєю ефективністю в плані сорбції арсену у декілька разів перевищують ефективність відомих аналогів.

Проведено порівняльні дослідження відтворюваності сорбційних властивостей композитів, які містять наночастинки інкорпорованої неорганічної складової (ГЦ, 2.1 мас. %), глобулярні агрегати у міжгелевих проміжках (ГЦ+ГФ, 7 мас. %), дендритні агрегати (ГС, 24 мас. %). Встановлено, що найвища відтворюваність сорбційних властивостей характерна для композитів, які містять наночастинки ГЦ. При цьому, вказані композити не спричиняють підвищення мутності води, яка обробляється. Встановлена можливість багаторазового використання композитів, які містять наночастинки ГЦ, в циклах сорбції-десорбції арсенат іонів, що обумовлюється не лише механічною стійкістю вказаних композитів, але і можливістю порівняно простої їх регенерації 0,1 М розчином NaOH.

В даному розділі встановлена також можливість ефективного застосування композитів, які містять наночастинки ГЦ, та дендритні агрегати ГС для електродеіонізаційного видалення хромат-іонів із вод, що моделюють промивні води гальванічних ванн, та видалення хлорид-іонів із нанофільтраційного пермеату молочної сироватки.

#### **Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях.**

Основні положення дисертаційної роботи опубліковано в 17 наукових працях, з них: 7 статей – у фахових виданнях України та іноземних виданнях, а також 10 тез доповідей. 4 статті індексуються у міжнародній наукометричній базі даних SCOPUS.

Дисертаційна робота Коломійця Є.О. має всі ознаки завершеної наукової роботи. Текст дисертації добре ілюстрований необхідною кількістю рисунків і таблиць. Структура і зміст автореферату відповідають змісту дисертації.

**За текстом дисертації є наступні зауваження та побажання:**

1. Ст. 41-43. Чи коректно наводити на рисунку 4 дані щодо впливу силікагелю на електропровідність композиту, коли в поясненні до цього рисунку йде мова лише про вплив електропровідних часточок? Експериментальні дані часто демонструють зменшення електропровідності композиту при введенні чи збільшенні вмісту електропровідної неорганічної складової, однак, в дисертації не пояснюється, із чим це може бути пов'язано.
2. Незрозуміло, чому на ст. 58 розділу 2 "Матеріали та методики досліджень" дано обґрунтування мети та завдань дослідження, що вже було зроблено у розділі 1 та висновках до цього розділу?
3. Перед ТЕМ дослідженнями гранули композитних матеріалів попередньо подрібнювали. Чи не вплинуло це на результати дослідження?
4. Ст 85. На рис. 17 вказується, що в процесі приготування ГЦ та ГФ композитів концентрація суміші солей становила 0,1 М по кожному із компонентів, а в розділі 2 "Матеріали та методики досліджень" вказувалося, що при такій модифікації концентрація кожного компоненту складала 1 М. Яка в дійсності була концентрація, оскільки це дозволить порівняти отримані результати з результатами осадження індивідуальних гідроксосполук?
5. Ст. 139. Бажано було б оцінити, з врахуванням інформації про вміст неорганічної складової в полімер-неорганічних композитах, а також ємності окремих складових по відношенню до хромат та арсенат-іонів, чи є ємність композиту адитивним показником?
6. Ст. 142 (абзац 2). Чи не простіше було б порівняти ефективність отриманого в роботі та відомого композитів, поррахувавши їх ємність по арсенат-аніонах до проскоку? Який фактор є визначальним у тому, що отриманий у роботі композит у 10-30 разів перевершує ефективність відомих аналогів?
7. В експериментальних дослідженнях сорбційних властивостей отриманих полімер-неорганічних композитів вказується на можливість очистки води від арсену та хрому до норм ГДК з використанням вказаних композитів, однак, як в дисертаційній роботі, так і авторефераті не наведено чітких даних щодо ГДК арсену та хрому в питних та стічних водах.
8. На рис. 10 автореферату та рис. 56 дисертації наведено вихідні криві сорбції арсенату різними композитами, які відрізняються не лише морфологією неорганічної складової, але і її природою. Для більш глибокого аналізу отриманих результатів бажано було б навести у дисертаційній роботі дані щодо сорбційної ємності індивідуальних ГС, ГЦ, ГТ, ГФ по відношенню до арсенат іонів. Такі дані слугували б також додатковим обґрунтуванням вибору предмету дослідження.
9. У роботі зустрічаються повтори (стор. 3), невдалі вирази (еволюція електропровідності, пришвидшення швидкості, остаточна (замість заключна) концентрація, аніони, які містять арсен (V) та хром (VI), замість арсенати та хромати), русизми (здавлюють, замість стискають, арсеністий ангідрид, замість арсенітний ангідрид, ступень (замість ступінь) дисоціації).

Проте, наведені зауваження не є принциповими та не зменшують вагомість наукового доробку автора. Вважаю, що дисертаційна робота Коломійця Євгена Олександровича «Морфологічні особливості та сорбційні властивості

аніонообмінних полімер-неорганічних композитів, які містять гідратовані оксиди багатовалентних металів», яку представлено на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, є завершеною науковою працею, що виконана на високому науковому рівні та вирішує конкретну наукову задачу: встановлює вплив морфологічних особливостей інкорпорованих часточок гідратованих оксидів багатовалентних металів на сорбційні властивості аніонообмінних полімер-неорганічних композитів.

За актуальністю теми, обсягом та змістом виконаних досліджень, ступенем обґрунтованості наукових положень та висновків, сформульованих в дисертації, їх достовірністю і новизною, а також повнотою їх викладення в опублікованих працях представлена дисертаційна робота відповідає вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій згідно «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., а дисертант Коломієць Євген Олександрович заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Старший науковий співробітник  
Інституту колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник

Л.О. Мельник

Підпис Л.О. Мельник засвідчую:  
Вчений секретар Інституту колоїдної хімії  
та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,  
кандидат хімічних наук,  
старший науковий співробітник



В.Г.Сафронова