

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Чабан М.О. **“Особливості сорбції іонів  $\text{Li}^+$  композиційними сорбентами на основі діоксиду титану та  $\text{Ti}$ - і  $\text{Mn}$ -вмісної шпінелі”**, поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія

### Актуальність теми

З появою мобільної електроніки та електромобілів попит на літій зростає в геометричній прогресії. Промислові потреби у сполуках літію вимагають пошуку нових джерел його видобування, які б одночасно задовольняли як екологічні, так і економічні вимоги. Такими джерелами є шахтні води та розсоли після опріснення морської води, видобувати літій з яких можна за допомогою селективних сорбційних матеріалів. Тому розробка таких селективних сорбентів, зокрема на основі оксидів титану та марганцю, є актуальною.

Про актуальність теми дисертаційної роботи також свідчить її відповідність до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: «Створення ефективних наноструктурованих гібридних сорбційних і мембранних речовин з покращеними функціональними властивостями на основі органічних полімерів та оксидів багатовалентних металів ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ )» (№ державної реєстрації 0110U000615, 2012-2013 рр.), «Структурна самоорганізація сполук металів IV групи та її вплив на фізико-хімічні властивості гібридних речовин» (№ державної реєстрації 0114U000399, 2013-2017 рр.), «Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження» (№ державної реєстрації 0118U003903, 2017-2020 рр.), а також конкурсних тематик «Гібридні органо-неорганічні та неорганічні наноконпозиційні матеріали для мембранних процесів розділення» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» (№ державної реєстрації 0111U003270, 2012-2014 рр.), «Електромембранні процеси за участю неорганічних та органо-неорганічних йонообмінних матеріалів для вилучення токсичних йонів важких металів з розчинів природного та техногенного походження» (№ Держреєстрації 0110U00534, 2010-2015 рр., програма НАН

України з проблем сталого розвитку, раціонального природокористування та збереження навколишнього середовища).

**Ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків і достовірність результатів**, сформульованих у дисертаційній роботі, забезпечується застосуванням комплексу сучасних експериментальних методів дослідження, відтворюваністю отриманих дослідних результатів, які узгоджуються між собою та з наявними літературними даними.

**Практичне значення одержаних результатів** роботи полягає у застосуванні запропонованих підходів до одержання крупнодисперсних сорбційних матеріалів для вилучення йонів літію, що можуть бути застосовані для наповнення сорбційних колон. Показано, що синтезовані сорбенти є хімічно і механічно стійкими до багаторазової регенерації. Розроблено також спосіб переробки елюату з отриманням карбонату літію як кінцевого продукту. Цей спосіб запропоновано інтегрувати до опріснення морської води або шахтних вод методом зворотного осмосу або електродейонізації.

#### **Наукова новизна роботи:**

Отримані результати базуються на застосуванні сучасних фізико-хімічних методів, які дозволили отримати однозначні результати при вивченні сорбційних властивостей сорбційних матеріалів на основі оксидів титану і мангану:

- вперше запропоновано метод спрямованого формування мезопор-нанореакторів у ксерогелях неорганічних сорбційних матеріалів;
- удосконалено метод синтезу шпінелі у мезопорах, в результаті чого утворюється композиційний матеріал з селективною складовою та зв'язуючим.
- запропоновано отримання композиційних матеріалів оксиду титану з попередньо сформованою літій-марганцевою шпінеллю;
- вперше встановлено вплив одно- та двозарядних йонів на селективне поглинання літію отриманими матеріалами, досліджено кінетичні характеристики сорбції та десорбції літію.

#### **Короткий аналіз змісту дисертації**

Дисертація складається з анотації, вступу, огляду літератури (розділ 1), опису методик синтезу сорбційних матеріалів, а також методів аналізу їх

властивостей (розділ 2), основного змісту роботи (розділи 3-5), висновків, списку використаних джерел. Рукопис має 194 сторінки друкованого тексту, 2 додатки, містить 22 таблиці та 63 рисунки, включає 141 посилання.

**Анотація та вступ** за змістом та обсягом відповідають існуючим вимогам до кандидатських дисертацій. У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульована мета та завдання роботи, міститься наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок здобувача та публікації за темою дисертації.

У першому розділі «**Огляд літератури**» наведено аналіз літературних джерел щодо потреб у літії на світовому ринку, розглянуто основні джерела видобутку сполук літію. В огляді детально проаналізовано селективні до літію неорганічні сорбенти, зокрема зі структурою шпінелі на основі оксидів титану та мангану. Такі матеріали здатні вибірково вилучати катіони літію з водних розчинів, проте мають певні технологічні обмеження, зокрема, малий розмір гранул та низьку механічну міцність, що унеможлиблює їх використання в сорбційних колонах. В літературі запропоновано комбінувати селективні матеріали з полімерними матрицями для покращення механічних характеристик.

Другий розділ «**Матеріали та методики досліджень**» дає вичерпну інформацію щодо методик синтезу композиційних сорбційних матеріалів на основі оксидів титану та мангану, запропоновано два напрямки для синтезу - синтез шпінелі в оксидній матриці та армування оксидом металу групи наночастинок сформованої шпінелі. Розроблено метод синтезу ксерогелю гідратованого діоксиду титану з мезопоруватою структурою, в порах якої надалі можливий синтез шпінелі. Також запропонований метод синтезу ксерогелю подвійного оксиду титану-мангану через окисно-відновну реакцію між тетрахлоридом титану та перманганатом калію, в результаті чого утворюється гідратований діоксид титану-мангану. Гідратовані діоксиди титану/титану-мангану надалі пропонується просочувати розчином гідроксиду літію та прожарювати для отримання шпінельної структури, яка і забезпечує селективність у сорбції літію.

Іншим напрямком синтезу селективних композитних матеріалів зазначається суспендування вже готової літій-марганцевої шпінелі у золі гідроксокомплексів титану з подальшим осадженням та термообробкою.

Також описані методи дослідження властивостей отриманих сорбентів, їх структури, фазового складу, сорбційних властивостей. Зазначені методики

сорбційного вилучення йонів літію з розчинів різного складу, використання синтезованих матеріалів для електромембранного знесолення води та описано методику переробки регенеративного розчину.

У третьому розділі «**Склад, структура та фізичні властивості синтезованих іонообмінних матеріалів**» розглянуто вплив умов синтезу на структурні властивості сорбентів, вивчено склад сорбентів, отриманих за різними методиками, їх гранулометричні характеристики.

Зокрема, детально описано спосіб збільшення вмісту селективної складової у композиційних матеріалах. Передбачено, що ключову роль у забезпеченні вмісту селективної складової відіграє порувата структура оксидної матриці, яка залежить від умов дегідратації гідрогелю. За допомогою методів інфрачервоної спектроскопії досліджено процеси, що відбуваються при дегідратації, а метод низькотемпературної десорбції азоту використано для дослідження пористої структури утвореного матеріалу. Таким чином, детально описано умови синтезу оксидної матриці для досягнення необхідної мезопоруватості.

Методами термогравіметричного та рентгенофазового аналізу досліджено процеси кристалізації матеріалів за різних температур обробки, визначено зв'язуючі та селективні складові. Показано, що за різних температур обробки утворюються шпінелі різного складу, які в подальшому забезпечуватимуть сорбцію йонів літію.

За результатами вивчення впливу умов синтезу на характеристики матеріалу запропоновано метод отримання крупнодисперсних механічно міцних сорбентів, оскільки достатній розмір гранул є важливою характеристикою для застосування композиційних сорбентів у технологічних процесах.

Четвертий розділ «**Сорбційні властивості оксидних матеріалів**» описує закономірності сорбції йонів літію на отриманих сорбційних матеріалах. Розглянуто сорбцію з одно- та багатокомпонентних розчинів у статичних та динамічних умовах.

Показано, що сорбційні властивості синтезованих матеріалів залежать від рН (при зростанні рН сорбція зростає), що свідчить про іонообмінний механізм сорбції. Встановлено, що сорбція йонів літію відбувається як на поверхні, так і за рахунок інтеркаляції, в той час, як сорбція конкуруючих катіонів відбувається лише на поверхні зерен. Описано утворення

недисоційованих пар фіксований йон-протиїон, які надалі не беруть участь в обміні, показано що вплив інших катіонів у розчині на сорбцію літію залежить від констант дисоціації відповідних основ.

Виявлено, що сорбція катіонів літію з однокомпонентних розчинів на отриманих матеріалах описується ізотермою адсорбції Тьомкіна, яка враховує енергетичну неоднорідність сорбційних центрів. Показано, що вміст селективної складової впливає на кінетичні характеристики сорбції на композитних матеріалах – при зростанні вмісту селективної складової швидкість поглинання йонів літію зростає. Кінетичні криві сорбції моделюються рівнянням псевдопершого порядку.

В рамках дослідження селективності синтезованих сорбентів щодо йонів літію при сорбції з багатокомпонентних розчинів, досліджено вплив йонів жорсткості, вивчено сорбцію з розчинів, що моделюють морську воду. Показано, що одержані сорбційні матеріали демонструють значну селективність щодо йонів літію в таких умовах.

П'ятий розділ **«Практичне застосування літійселективних сорбентів»** містить відомості щодо регенерації композиційних матеріалів на основі оксидів титану та мангану. Досліджено регенерацію матеріалів під дією кислот та лугів, визначено стійкість сорбентів при багаторазовій регенерації. За результатами цих досліджень вибрано розчин нітратної кислоти як оптимальний для регенерації матеріалу.

Вивчено кінетику десорбції, вплив дозування та концентрації кислоти на швидкість регенерації. Показано, що регенеруючий розчин можна використовувати повторно 7-10 разів, для якомога більшого його насичення йонами літію. Запропоновано надалі переробляти регенеруючий розчин за допомогою випарювання, пропускання аміаку та осадження насиченим розчином карбонату калію. Така переробка дозволяє отримати осад карбонату літію та маточний розчин, який можна використовувати для отримання мінеральних добрив.

З урахуванням досліджень кінетики поглинання та регенерації, запропоновано інтегрування сорбційного вилучення літію до процесів зворотноосмотричного або електродейонізаційного знесолення води. Таким чином використання синтезованих матеріалів видається доречним та обґрунтованим.

**При ознайомленні з дисертаційною роботою виникли такі зауваження:**

1. При обговоренні рис. 3 на с. 68 зазначено: «В інтервалі  $1600-1000\text{ см}^{-1}$  виявляються смуги, характерні Ti-OH, а при нижчих частотах – для зв'язків Ti-O та Ti-O-Ti [131].», але не вказано які саме смуги.
2. Рис. 6 є таблицею, а не рисунком.
3. На дериватограмах (рис. 13, 15, 19, 26) наведено дві криві – ТГ та ДТГ, які показують зміну маси та швидкість зміни маси з температурою. Але в тексті крива ДТГ обговорюється як крива ДТА, тобто різниця в температурі між стандартним та дослідженим зразком.
4. Схема анатазу на рис. 14 подана в поганій якості зображення, недостатньо чітко видно підписи атомів.
5. На рис. 18 не пояснено до чого відносяться цифри біля точок.
6. На рис. 48 помилка – цифри на абсцисі мають бути від +1 до -1 м.д., як на рис. 35 та 36.
7. При обговоренні рис. 51 на с. 133-134 згадується напрямок I та напрямок II, але не пояснено, що це за напрямки.
8. В поясненні до рис. 61 варто детальніше описати процес електродіалізу, зокрема, ланцюги подачі розчинів, щоб процеси на електродах були більш очевидні.
9. У Розділі 5 цікаво було б додати приблизний розрахунок виходу карбонату літію для кращого розуміння доцільності інтегрування сорбційного вилучення літію до процесів знесолення води.
10. Посилання 132 не містить класифікацію типів ізотерм адсорбції азоту. Слід використовувати сучасну класифікацію рекомендовану ІЮПАК [M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117].
11. У Таблиці 3 (с. 77) наведено об'єм макропор, але у дисертації не вказано метод визначення цього параметру.

12. Термінологічне зауваження. У дисертації мезопори оксидних сорбентів слушно названо нанореакторами, в яких відбувається синтез шпінелі. Але використання терміну нанореактори (наприклад, на с. 79) у сенсі мезопори є неправильним.
13. В українській мові є поняття „приводити” і „призводити”. Перше із них відбиває позитивний наслідок якоїсь дії, друге – негативний. У дисертації використано лише поняття „призводити”, хоч у більшості випадків мається на увазі саме позитивний наслідок певної дії.
14. У дисертаційній роботі трапляються друкарські помилки та непослідовність нумерації посилань.

Відмічені недоліки не знижують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи.

#### **Заклучна оцінка дисертаційної роботи**

Робота й автореферат оформлені належним чином й відповідно до вимог державних стандартів і МОН України. Проведений аналіз змісту дисертації, автореферату та публікацій за темою свідчить, що вони мають високий науковий рівень. Основні положення та висновки дисертації відображені в 27 публікаціях, з них 10 статей та 17 тез доповідей. Опубліковані наукові роботи оформлені згідно чинних вимог ДАК МОН України та передають основний зміст експериментальної частини та отриманих результатів.

В дисертації якісно та на високому науковому рівні описано спосіб синтезу композиційних сорбентів на основі оксидів титану та мангану для селективної сорбції йонів літію; досліджені властивості синтезованих композиційних сорбентів, на мій погляд, свідчать про їх значну перспективність. Виконане значне наукове дослідження, яке дає вагомий внесок у розвиток фізичної хімії та відкриває перспективи подальшої роботи. Вказані зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертації, яка є **цілісним та завершеним науковим дослідженням** в рамках поставлених завдань.

На основі зазначеного вважаю, що робота повністю відповідає вимогам п.п.9.11 до кандидатських дисертацій, передбаченим «Порядком присудження

наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженим постановою КМ України №567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами, внесеними Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р., №1159 від 30 грудня 2015 р. та № 567 від 27 липня 2016 р.), а її авторка – Марія Олександрівна Чабан **заслуговує на присудження** наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Завідувач відділу вуглецевих сорбентів  
медичного та екологічного призначення,  
Інституту сорбції та проблем  
ендоекології НАН України  
доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник

О.М. Пузій

Власноручний підпис О.М. Пузія засвідчую  
Вчений секретар ІСПЕ НАН України,  
кандидат хімічних наук



С.І. Мелешевич

Відгук надійшов:

16.09.20р.

Вчений секретар спецради  
Д 26.218.01, Д.Х.М

(Т. Ермолова)