

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу М.О. Чабан

"Особливості сорбції іонів Li^+ композиційними сорбентами на основі діоксиду титану та Ti - і Mn -вмісної шпінелі",

подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми роботи. Попит на літій у світі щороку зростає на 5-7% і продовжить зростати тими ж темпами ще протягом десятиліття. Це не враховує можливого збільшення виробництва гібридних та електромобілів. Крім потреби у невеликих акумуляторах для телефонів, комп'ютерів та іншої безпроводної техніки, існує необхідність у великих літєвих батареях для гібридних та електричних транспортних засобів, для сонячних і вітряних електростанцій. Через співвідношення заряду до маси літій є незамінним для створення великих, але легких, акумуляторів. Передбачається довготривале домінування хімії літєвих акумуляторів, що робить літій одним із найважливіших елементів розвитку електромобілів як у короткостроковому, так і в довгостроковому періодах.

Літій у значних кількостях міститься у воді соляних озер та у деяких мінералах. Іншими джерелами літію є акумулятори, однак технології їх переробки знаходяться у стадії розробки. Вилучення літію з первинних та вторинних ресурсів пов'язане з екологічними ризиками: відчуженням родючих земель, засоленням джерел прісної води, її великими витратами та забрудненням розчинними сполуками літію та іншими токсичними домішками.

Морська вода та шахтні води розглядаються як альтернативні джерела літію, незважаючи на низький вміст іонів цього металу, для вилучення якого найбільш доцільним є застосування сорбційних методів із використанням літійселективних сорбентів, зокрема, титанатів і манганітів літію, які можуть бути отримані лише у вигляді дрібнодисперсного порошку, що унеможливує їх використання у сорбційних колонах. В зв'язку з цим актуальним завданням є створення сорбентів, які, характеризуються значною ємністю та високою селективністю до іонів Li^+ , а також крупнодисперсністю. Слід зауважити, що дисертація повністю відповідає паспорту спеціальності 02.00.04 – «фізична хімія».

Про актуальність теми дисертаційного дослідження М.О. Чабан також свідчить те, що робота виконувалась у відповідності з тематикою Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

Ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків дисертації. Для дослідження властивостей одержаних матеріалів дисертантка використала низку сучасних фізико-хімічних методів дослідження, що дозволило отримати достовірні експериментальні результати і зробити достатньо обґрунтовані наукові висновки.

Наукова новизна дисертаційної роботи М.О. Чабан:

Вперше розроблено метод спрямованого формування мезопор-нанореакторів певного об'єму в ксерогелях неорганічних сорбентів, який передбачає дегідратацію гідрогелей за участю органічних неполярних розчинників. Запропоновано метод синтезу титан-марганцевих оксидних сорбентів: їх утворення відбувається при перебігу окисно-відновної взаємодії між $TiCl_4$ та $KMnO_4$;

- Застосовано підхід до отримання нанокомпозитів TiO_2 (зв'язуюче) з попередньо сформованою шпінеллю $LiMn_2O_4$ (селективна складова), який полягає в осадженні сорбенту із суспензії шпінелі у золі нерозчинних гідроксокомплексів титану. Визначено вміст у композитах селективної складової (13 %), за якого досягається крупнодисперсність сорбенту з однієї сторони та значна ємність за іонами Li^+ (1.8 ммоль г^{-1}) – з іншої. Зменшення вмісту шпінелі призводить до погіршення селективності, а при більшому її вмісті утворюються дрібнодисперсні сорбенти;

- Удосконалено метод синтезу Li-титанової та Li-титан-марганцевої шпінелі безпосередньо у нанореакторах ксерогелів гідратованого оксиду титану, який передбачає взаємодію луку з оксидами при підвищеній температурі. При цьому утворюється шпінель (селективна складова) та анатаз (титанові сорбенти) або рутил (титано-марганцеві сорбенти). Ці модифікації TiO_2 є зв'язуючим, який забезпечує крупнодисперсність гранул (1-1.5 мм) ;

- Встановлено кореляцію між кількістю шпінелі та об'ємом нанореакторів: ця залежність апроксимується ступеневою функцією. Вміст шпінелі варіює від 22 ($Li_4Ti_5O_{12}$) до 40.9 ($LiMn_{1.6}Ti_{0.4}O_4$) %. Показано, що збільшення вмісту $Li_4Ti_5O_{12}$ у сорбенті з 12 до 22 % призводить до зростання сорбційної ємності за іонами Li^+ у 3-5 разів при рН 7-8;

- Показано, що сорбція іонів Li^+ композитами спричинена інтеркаляцією до шпінелі та адсорбцією на нанокристалітах, а вилучення з розчинів іонів Na^+ – тільки адсорбцією. Адсорбція відбувається за іонообмінним механізмом і частково супроводжується утворенням недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. При цьому протиіони вже не беруть участь в обміні, а залежність електропровідності сорбенту від їх концентрації є нелінійною. Утворення зазначених пар є додатковим чинником, що забезпечує селективність сорбентів та обумовлює енергетичну неоднорідність сорбційних центрів, про що свідчить апроксимація ізотерм адсорбції рівнянням Тьомкіна;

- При дослідженні сорбції з двокомпонентних Li -вмісних розчинів вперше встановлено, що одно- та двозарядні іони зменшують сорбцію Li^+ у послідовності: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Цей ряд є зворотним послідовності констант дисоціації відповідних основ. Таким чином, при вилученні іонів Li^+ з води рекомендується попереднє видалення іонів жорсткості, які утворюють найменш розчинні основи. При сорбції з морської води, де співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ становить 5.5×10^{-5} , для шпінельвмісних сорбентів ця величина досягає 0.14-0.25;

- Встановлено, що в залежності від вмісту шпінелі у сорбенті, рівновага сорбції та десорбції досягається за 15-41 год, а швидкість сорбції іонів Li^+ та швидкість регенерації сорбентів описуються кінетичним рівнянням псевдопершого порядку.

Практичне значення роботи полягає у:

- отриманні крупнодисперсних матеріалів для вилучення іонів Li^+ з морської води, такі сорбенти можуть бути багаторазово застосовані для наповнення сорбційних колон;

- розробленні способу переробки елюату, який утворюється при регенерації сорбентів – кінцевими продуктами є Li_2CO_3 , а також суміші солей нітратів і карбонатів K та Na .

- можливості застосування підходів, які полягають у поєднанні деіонізації води та вилученні іонів Li^+ , і до знесолення шахтних вод та до очищення стоків, які утворюються при переробці літійвмісних мінералів та утилізації літій-іонних акумуляторів.

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях і особистий внесок у них автора. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 27 наукових праць, серед яких 10 статей у фахових виданнях (з них 3 індексуються у міжнародних наукометричних базах) та 17 тез доповідей. Робота пройшла апробацію на ряді спеціалізованих наукових конференцій. Дисертанткою особисто проведено основну частину експериментальних досліджень, оброблено та систематизовано результати.

Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційна роботи складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованих джерел (141 найменування) і 2 додатків. Роботу викладено на 194 сторінках машинописного тексту, вона містить 63 рисунки та 22 таблиці.

Перший розділ дисертації присвячено огляду літератури, де, передусім, наведено інформацію про споживання літію на світовому ринку та джерела видобутку літію. Розглянуто селективні до іонів літію неорганічні сорбенти як природного походження, так і синтетичні. Особливу увагу зосереджено на сорбентах зі структурою шпінелі: детально розглянуто їх структуру та поглинальну здатність відносно іонів Li^+ .

В другому розділі дисертації наведено методики синтезу та характеристики неорганічних сорбентів. Надано інформацію щодо методик дослідження сорбції та десорбції, сорбційного вилучення іонів Li^+ з модельного розчину із застосуванням електромембранного методу, переробки регенеруючого розчину.

Третій розділ присвячено характеристиці сорбентів: розглянуто вплив умов азеотропного сушіння на пористу структуру ГДТ, вивчено склад сорбентів, утворених внаслідок взаємодії луку з ГДТ та ГДТМ при прожарюванні, встановлено кореляцію між пористою структурою оксидної матриці та кількістю утвореної шпінелі, досліджено вплив вмісту останньої на гранулометричний склад композитів.

В четвертому розділі розглянуто закономірності сорбції іонів Li^+ з одно- та багатокомпонентних розчинів на композиційних сорбентах в статичному та динамічному режимах.

У п'ятому розділі розглянуто закономірності регенерації композиційних сорбентів, запропоновано способи переробки елюату та інтегрування сорбційного вилучення літію до баро- та електромембранного знесолення морської води.

Передусім встановлено, що у 1 М розчині HNO_3 сорбенти є хімічно стійкими, а розчинами HCl та H_2SO_4 частково вимивається селективна складова. Проте у кислих розчинах сорбент регенерується повністю, а у лужних ступінь десорбції іонів Li^+ становить 20-40%.

До дисертаційної роботи М.О. Чабан виникли такі зауваження:

1. Для одержання ДТГ, що містить мезопори, в роботі використано азеотропне сушіння органічними розчинниками, тоді як для синтезу матеріалів саме з розвиненою мезопористістю широко застосовується темплатний підхід, який передбачає використання поверхнево-активних речовин для формування мезоструктури. Крім того, доцільно було б пояснити вплив природи органічного розчинника на характеристики пористості утворених зразків.
2. В роботі акцентується увага на необхідності отримання крупнодисперсних сорбентів, хоча на практиці більш доцільним може бути використання гранульованих матеріалів, сформованих із дрібнодисперсного, але більш активного та селективного, сорбенту та зв'язуючого.
3. Важко погодитись із наявністю двох близько розташованих піків на Рис. 23 (ст. 89), на мою думку, має місце один широкий максимум.
4. Кількість манганвмісної фази у нанокompозитах не може зменшуватись із підвищенням температури прожарювання, як зазначено у висновку на ст. 103 (ця кількість постійна). До відповідної зміни приводить постсинтетична обробка кислотою, а не підвищення температури прожарювання.
5. Рис. 39 (ст. 113), що ілюструє залежність сорбційної ємності за іонами Li^+ від температури попередньої термообробки зразків на основі ГДТ, доречніше було б зобразити у вигляді гістограм, або навести залежність сорбції іонів літію від певної фізико-хімічної характеристики (зокрема, пористості, вмісту шпінелі тощо), а не температури.
6. Не зрозуміло, яким чином доведено, що шпінель формується тільки у мезопорах, а не додатково і на зовнішній поверхні, особливо з огляду на те, що мезопори в отриманих матеріалах утворені проміжками між нановолокнами.
7. Не вказано чи не висловлено припущення про природу сорбційних центрів

- при описі отриманих результатів із використанням моделі Тьомкіна. Робиться висновок, що шпінель суттєво впливає на неоднорідність сорбційних центрів. Власне певні центри у складі шпінелі і слугують такими центрами адсорбції.
8. Не зовсім зрозуміло, що мається на увазі під «різким зменшенням мікропор анатазу» (ст. 120). Очевидно, йдеться не про розмір, а об'єм мікропор, тобто мікропористість. Викликає сумнів твердження про те, що «такі мікропори слугують центрами селективної сорбції Na^+ », напевне, малися на увазі іонообмінні центри в мікропорах, а не самі мікропори.
 9. Не ясно, як зменшення кількості розчинника у 40 разів може відповідати 97,2% (ст. 158-159).
 10. В цілому дисертація непогано написана і вичитана, але все ж трапляються недоречності і невдалі вирази. Зокрема, «випаровування сонячної енергії» (ст. 35), «киснево-водних груп» (ст. 36), «дегідратація –ОН груп» (ст. 111), «сканувальна мікроскопія» (ст. 27), «ЯМР спектроскопія» замість спектроскопії ЯМР. Рис. 9 (ст. 75) називається «залежністю міцності на стирання...», хоча такої залежності не приведено. На Рис. 46 відсутні точки для зразка 4. Замість терміну «площа питомої поверхні» слід використовувати термін питома поверхня або питома площа поверхні. Криві, отримані з даних рентгенофазового аналізу, слід називати дифрактограмами, а не рентгенограмами.

Зроблені зауваження носять рекомендаційний характер і не зменшують наукової цінності та практичної значущості дисертаційної роботи.

Автореферат і опубліковані роботи з належною повнотою передають зміст дисертаційної роботи.

Таким чином, із врахуванням актуальності обраної теми, достовірності, новизни і наукового значення отриманих результатів, обґрунтованості наукових положень і висновків дисертації вважаю, що дисертаційна робота М.О. Чабан **«Особливості сорбції іонів Li^+ композиційними сорбентами на основі діоксиду титану та Ti - і Mn -вмісної шпінелі»** відповідає вимогам ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а саме пп. 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого

наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з постановами Кабінету Міністрів №656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор **Чабан Марія Олександрівна** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

Старший науковий співробітник
відділу пористих речовин та матеріалів
Інституту фізичної хімії
ім. Л.В. Писаржевського НАН України
доктор хімічних наук



Н.Д. Щербань

Підпис Н.Д. Щербань засвідчую
Вчений секретар Інституту фізичної хімії
ім. Л.В. Писаржевського НАН України
канд. хім. наук



Л.Ю. Долгіх