

### **‘Відгук офіційного опонента**

на дисертацію *Олександри Станіславівни Руденко* на тему «**Зарядселективні композиційні мембрани на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту для електродіалізного вилучення іонів  $\text{HCrO}_4^-$  і  $\text{F}^-$  з водних розчинів**», подану до спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського Національної академії наук України на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Задача вилучення токсичних хромо- та флуоровмісних сполук із розчинів техногенного походження та джерел питної води є вельми актуальною в сучасну пору, незважаючи на введення жорстких обмежень. Для вирішення такого роду практичних задач, направлених на очищення невеликих об’ємів розчинів, вельми перспективним є електродіалізне розділення зі застосуванням йонселективних мембран, до переваги якого, у порівнянні зі зворотним осмосом, слід віднести меншу чутливість мембран до забруднень нерозчинними неорганічними сполуками. В представленій дисертаційній роботі було успішно проведено модифікування типової керамічної мембрани двокомпонентним композитом, що привело до появи не тільки зарядової селективності, а й селективності до іонів  $\text{HCrO}_4^-$  та  $\text{F}^-$ . Одержаний результат свідчить про можливість застосування модифікованих мембран для електродіалізного вилучення вказаних токсичних аніонів із водних розчинів, що робить роботу вельми актуальною.

Її новизна і практична цінність полягають у розробці методу одержання композиційних сорбентів шляхом армування селективної складової (оксинітрат вісмуту, ОНВ) частинками сполучної складової (гідратований діоксид цирконію, ГДЦ). Метод включає диспергування ультразвуком попередньо сформованого селективного сорбенту у золі нерозчинних гідросокомплексів цирконію з наступним осадженням гранул. Запропонована методика може бути застосована також і для

отримання композиційних матеріалів – сорбентів та мембран, що містять інші складові, які селективні і до інших йонів.

Робота виконана в рамках відомчих тематик Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України. За матеріалами дисертаційної роботи особисто та разом зі співавторами опубліковано 6 статей: з них 5 – у вітчизняних фахових виданнях та 1 – у виданні, що індексується наукометричними базами даних SCOPUS та Web of Science, а також 18 тез доповідей на конференціях.

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, 62 рисунків, 9 таблиць та додатків. Основний текст викладено на 126 сторінках. Список цитованих джерел включає 153 найменування.

У **вступі** обґрунтовано актуальність, сформульовано мету, задачі та відображено наукову новизну роботи, а також показано практичне значення результатів, зазначено методи дослідження, наведено інформацію про особистий внесок здобувача та апробацію результатів досліджень. У **першому розділі** подано огляд наукової літератури за темою дисертації. У **другому розділі** описано об'єкти дослідження, матеріали і методики експерименту та обчислень.

У **третьому** розділі наведено аналіз складу, структури та фізичних властивостей композитів, які включають дві складові – аніонообмінну та селективну, а також окремі дослідження присвячено властивостям самих складових. Методом рентгенофазового аналізу встановлено утворення додаткових кристалічних фаз при сорбції хромат та флуор йонів на поверхні селективної складової (ОНВ), що пояснює збільшення сорбційної ємності композитів на їх основі, у порівнянні з аморфним ГДЦ. Важливо, що на відміну від відомих оксидних матеріалів, ємність композитів практично не змінювалась у широкому інтервалі рН. Відсутність взаємодії між складовими частинами композиту підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. Вста-

новлено, що швидкість сорбції практично не зменшується при вмісті ОНВ до 45 %, оптимальним складом композитів визнано 30-45 % мас. селективної складової, саме сполуку такого складу використано для подальшого модифікування мембрани.

У **четвертому розділі** досліджено морфологію та деякі функціональні властивості мембран (зарядова селективність та електропровідність), до складу яких входить композит ГДЦ-ОНВ. Перш за все було виявлено, що виникнення зарядселективних властивостей мембран зумовлено блокуванням макропор матриці наночастинками введеного композиту. Наявність модифікатору у порах кераміки підтверджено методами електронної мікроскопії та еталонної контактної порометрії. Важливою умовою для практичного використання мембран є велика густина поверхневого заряду, яка гарантує затримку йонів у висококонцентрованих розчинах. Отримані дисертанткою дані свідчать про значне збільшення густини поверхневого заряду композитів при вмісті модифікатору 1%, мольне співвідношення оксинітрату вісмуту та гідратованого діоксиду цирконію складало– 1:1.68. Ці фактори обумовлюють зарядову селективність мембран: мембранний потенціал, визначений у розчинах HCl та HF є наближеним до теоретичних значень у широкому діапазоні рН та концентрацій.

У **п'ятому розділі** розглянуто важливі аспекти для практичного застосування модифікованих мембран, одержаних в даній роботі, для розділення комбінованих розчинів електродіалізічним методом. При оцінці вибіркості мембран з різною кількістю введеного модифікатору було виявлено, що найбільшого розділення йонів можна досягти саме з використанням мембрани з найбільшою густиною поверхневого заряду. Дані щодо впливу цієї величини на розділову здатність мембрани підтверджені і при електродіалізі розчину, який моделює промивні води гальванічних ван. Важливо, що при довготривалому електродіалізічному видаленні хромат йонів з модельного розчину, вдасться досягти ступеня вилучення до 98 %. У випа-

дку вилучення аніонів флуору із хлоридвмісного розчину, ступень вилучення становить 78 %. Знайдено, що вплив селективного модифікатору на питомий опір мембран є несуттєвим, оскільки при модифікуванні керамічної матриці зберігається її макропоруватість.

Наведені автором експериментальні результати, що складають основу дисертації, на погляд опонента, є цілком коректними і **достовірними**. Для досліджень використано сучасні фізико-хімічні методи, тому **обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій**, сформульованих здобувачем, не викликає сумніву.

Серед **дискусійних питань**, на мій погляд, варто відмітити таке

1. З використанням яких методів доведено взаємодію сполучної (ГДЦ) та селективної (ОНВ) складової композитів, яким чином вони зв'язані з мембраною?
2. Яка роль ультразвукової обробки суспензії в синтезі, як вона впливає на функціональні властивості фінальних матеріалів? Чому при збільшенні часу активації зменшується питома поверхня матеріалу і збільшується ефективний радіус пор (таблиця 4, ст. 78)?
3. Чи існує лінійна залежність між вмістом селективної складової композиту та його сорбційною ємністю?
4. Які зміни відбувались у поруватій структурі композитів при багаторазовому введенні модифікатору і як це впливає на функціональні властивості мембран?
5. Ефективність композиційних мембран порівнювали з керамічною немодифікованою мембраною та мембраною модифікованою тільки гідратованим діоксидом цирконію. Чи порівнювали ви властивості одержаних мембран у порівнянні з іншими модифікованими мембранами?

6. Наскільки економічно вигідно використовувати електродіалізне очищення на одержаних мембранах у порівнянні з сорбційними методами?
7. Електродіалізне вилучення йонів флуору проводили на фоні п'ятикратного надлишку хлорид-іонів. Чому саме хлорид-іони і чим обумовлено вибір саме такого надлишку?
8. Робота містить незначну кількість граматичних похибок та стилістичних недоліків: паралельно використано терміни іони та йони, назва таблиці на сторінці 38 знаходиться на 37 сторінці. У розділі 3 наведено дані ІЧ спектроскопії тільки для складових композитів та висновок, зроблений з аналізу спектрів.

Згадані зауваження не впливають на суть роботи та на позитивне враження від неї. Вважаю, що за змістом, актуальністю, новизною і практичним значенням експериментальних і теоретичних результатів, встановлених закономірностей та зроблених узагальнень дисертація Олександри Станіславівни Руденко відповідає існуючим вимогам «Порядку присудження наукових ступенів...», а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент

Завідувач відділу сорбції та тонкого неорганічного синтезу Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України  
докт. хім. наук, ст. наук. співр.

 І.В. Романова

Підпис І.В. Романової засвідчую:

Вчений секретар ІСПЕ НАН України  
канд. хім. наук



 С.І.Мелешевич

*Відгук надійшов до спецради  
D26.218.01 10.09.2021*

*Вчений секретар спецради:  (С. Яремчук)*