

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 04.06.2024 г. № 71

О присуждении Магомедовой Асият Германовне, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние структуры и состава гетерогенных железооксидных катализаторов на эффективность фото-Фентон-подобного процесса окисления родамина Б» по научным специальностям 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки) и 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 26 марта 2024 г. (протокол заседания № 68) диссертационным советом 24.2.383.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 935/нк от 17 августа 2015 г.

Соискатель Магомедова Асият Германовна, 1996 года рождения.

В 2018 году соискатель с отличием окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В 2022 году окончила очную аспирантуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Дагестанский государственный университет». В настоящее время работает преподавателем и научным сотрудником в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Дагестанский государственный университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии и химической экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Дагестанский государственный университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Исаев Абдулгалим Будаевич, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный университет», заведующий кафедрой неорганической химии и химической экологии.

Научный консультант – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Оруджев Фарид Фахреддинович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный университет», заведующий лабораторией «Smart materials».

Официальные оппоненты:

Козлова Екатерина Александровна, доктор химических наук, профессор РАН, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», ведущий научный сотрудник отдела гетерогенного катализа;

Толочко Олег Викторович, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор Высшей школы физики и технологий материалов ИММиТ

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет (сокращенное название ФГБОУ ВО «СПбГУ»), г. Санкт-Петербург в своем положительном отзыве, подготовленном Зверевой Ириной Алексеевной, доктором химических наук, профессором, профессором кафедры химической термодинамики и кинетики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет, принятом на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (протокол № 43/6/13-02-8 от 06.05.2024 г.), подписанном Тойккой Александром Матвеевичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой химической термодинамики и кинетики ФГБОУ

ВО «СПбГУ», утвержденном проректором по научной работе ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» к.ф.м.н., доцентом Микушевым Сергеем Владимировичем, указала, что рассматриваемая диссертация оценивается только положительно. По мнению ведущей организации, диссертационное исследование по актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями), а её автор, Магомедова Асият Германовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 1.4.15 - Химия твердого тела и 1.4.4. - Физическая химия.

Работа Магомедовой А.Г. посвящена синтезу и исследованию магнитных, фазовых, морфологических, поверхностных свойств и каталитической активности оксидов железа в гетерогенном фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б.

Результаты диссертации Магомедовой А.Г. могут представлять большой интерес для создания технологии очистки сточных вод от органических соединений (антибиотиков, ПАВ, пестицидов и т.д.) на основе усовершенствованных процессов окисления. Данные о свойствах и структуре α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ могут быть использованы при разработке магниточувствительных датчиков, сенсоров и катализаторов на их основе. Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях: Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Национальный исследовательский Новосибирский университет, Уральский федеральный университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Институт химии твердого тела УрО РАН, Института химии и химической технологии СО РАН.

Соискатель имеет 11 статей опубликованных в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (*Web of Science, Scopus, Springer*) и входящих в перечень рецензируемых журналов по списку ВАК РФ, в том числе по теме диссертации опубликовано 4 статьи, 2 из которых обзорные, 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Вклад автора заключается в планировании и проведении всех основных экспериментов, представленных в работе:

синтез нанопорошков, характеристика и изучение их состава и структуры, проведение исследований на каталитическую активность, интерпретация и обработка полученных результатов.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Isaev A.B. Electrochemical oxidation of azo dyes in water: a review/ A.B. Isaev, N. Shabanov, A. Magomedova, P. Nidheesh, M. Oturan // Environmental Chemistry Letters. – 2023. – V. 1-49.

2. Isaev A.B. Advanced oxidation processes based emerging technologies for dye wastewater treatment / A.B. Isaev, A.G. Magomedova // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2022. – V. 77. – №. 4. – P.181-196. (Исаев А.Б. Новые технологии очистки сточных вод от красителей на основе окислительных процессов / А.Б. Исаев, А.Г. Магомедова // Вестник Московского Университета. Сер. Химия – 2022. – Т. 77. – №. 4. – С.181-196.)

3. Magomedova A.G. Magnetically Separable Mixed-Phase α/γ -Fe₂O₃ Catalyst for Photo-Fenton-like Oxidation of Rhodamine B / A.G. Magomedova, A. Isaev, F. Orudzhev, D. Sobola, M. Rabadanov, A. Rabadanova, N. Shabanov, R. Emirov, S. Gadzhimagomedov, N. Alikhanov, K. Kasinathan // Catalysts. – 2023. – V. 13. – №. 5. – P. 872.

4. Magomedova A.G. Electrochemical Synthesis of Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles for the Photo-Fenton oxidation of Rhodamine B/ A.G. Magomedova, A. Isaev, F. Orudzhev, N. Alikhanov, R. Emirov, M. Rabadanov, M. Zhu // Chemistry Select. – 2023. – V. 8. – №. 30. – P. e202301694.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

1. Медведева Дмитрия Андреевича, доктора химических наук, заведующего лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах Федерального государственного бюджетного учреждения «Институт высокотемпературной электрохимии» Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН);

2. Куренковой Анны Юрьевны, кандидата химических наук, научного сотрудника отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»;

3. Магомедова Курбана Эдуардовича, кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории нано- и микромагнетизма, НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», ОНК «ИВТ» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Балтийский федеральный университет им.И. Канта»;

4. Омелянчика Александра Сергеевича, кандидата физико-математических наук, научного сотрудника лаборатории нано- и микромагнетизма, НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», ОНК «ИВТ» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Балтийский федеральный университет им.И. Канта»;

5. Зайнуллина Айдара Маратовича, кандидата технических наук, доцента кафедры «Инженерная экология» и Дряхлова Владислава Олеговича, кандидата технических наук, доцента кафедры «Инженерная экология» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;

6 Дейнеко Дины Валерьевны, кандидата химических наук, доцента кафедры химической технологии и новых материалов, химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» и Никифорова Ивана Валерьевича, кандидата химических наук, техника кафедры химической технологии и новых материалов, химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»;

7. Низамова Тимура Радиковича, кандидата химических наук, младшего научного сотрудника лаборатории «Многофункциональных магнитных наноматериалов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС». (НИТУ МИСИС).

8. Смирновой Нины Владимировны, доктора химических наук, профессора кафедры «Химические технологии» Южно-Российского государственного политехнического университета им. М.И. Платова

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате полностью отражена суть исследования, осуществлены синтез и исследование оксидов железа, проведен глубокий научный анализ полученных результатов,

предложены и обоснованы новые технические решения, автор работы заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1) Рисунок 4б и обсуждение к нему. Насколько точно можно проводить оценку размеров кристаллитов каждой фазы для двухфазных материалов на основании данных РФА, если для одной из фаз четко обнаруживается лишь один рефлекс невысокой интенсивности? (из отзыва Медведева Д.А.).

2) В работе заявляется о высокой роли кислородных вакансий в катализаторе по отношению к окислению Родамина Б. Однако из автореферата неясно, проводили ли дополнительные исследования для оценки концентраций кислородных вакансий. Так, из данных РФЭС очевидно (рисунки 1в, 4с, 7е), что все синтезированные фазы (α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄) характеризуются смешанным состоянием катионов железа Fe²⁺/Fe³⁺, указывая на наличие кислородных вакансий в них. (из отзыва Медведева Д.А.).

3) За счет чего можно объяснить различные степени деградации катализаторов, приведенных на рисунках 3б (выше 95%), 6а (около 50%), 9б (около 80)? (из отзыва Медведева Д.А.).

4) Некоторые рисунки содержат текст, оформленный в маленьком размере шрифта, что затрудняет их чтение. (из отзыва Медведева Д.А.).

5) Какова была погрешность измерения активности фотокатализаторов? Находится ли снижение активности фотокатализатора на 5% (рис. 6а) в пределах экспериментальной погрешности? (из отзыва Куренковой А.Ю.).

6) Возможно ли применение синтезированных фотокатализаторов в других фотокаталитических процессах? (из отзыва Куренковой А.Ю.).

7) В работе заявляется о высокой роли кислородных вакансий в катализаторе по отношению к окислению родамина Б. Однако из автореферата неясно, проводили ли дополнительные исследования для оценки концентраций кислородных вакансий. (из отзыва Магомедова К.Э.).

8) Нет информации о количестве параллельных измерений. (из отзыва Магомедова К.Э.).

9) На многих рисунках нет данных о погрешности измеренных значений (рис. 2, 3В, 5, 6А, 8, 9В, 10, 11). (из отзыва Магомедова К.Э.).

10) Некоторые рисунки содержат текст, оформленный маленьким шрифтом с использованием ярких фоновых оттенков, что затрудняет их чтение. (из отзыва Магомедова К.Э.).

11) В автореферате не указан механизм самого фото-Фентон процесса. (из отзыва Магомедова К.Э.).

12) В работе отсутствуют данные по ошибкам измерения. Многие значения, в частности размер кристаллитов, фазовый состав, значения намагниченности и коэрцитивной силы, указаны с завышенным числом значащих цифр, не подкрепленным соответствующей точностью эксперимента. (из отзыва Омелянчика А.С.).

13) На графиках определения магнитных свойств следует указывать "Намагниченность" вместо "Магнитного момента", поскольку приведенные значения являются магнитным моментом материала, нормированным на единицу массы (в используемых единицах измерения - эме/г). (из отзыва Омелянчика А.С.).

14) Представленные изотермические кривые намагниченности не позволяют сделать однозначный вывод о суперпарамагнитном поведении полученных материалов. Выполнение условия однодоменности исходя из оценки размера частиц также не является достаточным критерием для данного заключения. Для подтверждения суперпарамагнитного состояния желательно провести температурные измерения магнитной восприимчивости (из отзыва Омелянчика А.С.).

15) Не указаны методики синтеза ни одного из описываемых в работе веществ α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ (из отзыва Дейнеко Д. В.)

16) Рис. 16 – рентгенограмма, на которой присутствуют рефлексы, отвечающие NaCl. В тексте автореферата это никак не комментируется. (из отзыва Дейнеко Д. В.)

17) В работе указывается, что получен смешанно-фазовый α/γ -Fe₂O₃ для которого по расчетам метода Ритвельда наблюдается следующее соотношение: α -Fe₂O₃ 79.6 мас. %, а γ -Fe₂O₃ – 20.4 мас. %. Такое соотношение изначально предполагалось? Сохраняется ли воспроизводимость при повторном проведении синтеза. И может ли соотношение α/γ -Fe₂O₃ быть изменено путем синтеза? (из отзыва Дейнеко Д. В.)

18) В работе приводятся данные о стабильности полученных катализаторов после 5ти циклов. Проводились ли измерения на большее число циклов? (из отзыва Дейнеко Д. В.)

19) В автореферате я не увидел никаких данных по исследованию удельной площади поверхности полученных катализаторов. Этот параметр может существенно влиять на их свойства и во многом прояснить некоторую разницу в каталитической активности. (из отзыва Низамова Т.Р.).

20) На графиках не хватает значений погрешностей, поэтому для ряда кривых сложно оценить достоверную разницу между ними. (из отзыва Низамова Т.Р.).

21) В тексте автореферата присутствуют незначительное число опечаток. (из отзыва Низамова Т.Р.).

22) Не представлен сравнительный анализ каталитической активности предложенных материалов и представленных в научной литературе, что не позволяет достоверно провести оценку их эффективности (из отзыва Смирновой Н. В.).

23) В автореферате не представлены зависимости протекания процесса разложения родамина Б без использования катализаторов, хотя известно, что используемая перекись водорода может самостоятельно разлагать родамин Б под действием УФ-излучения и вносить вклад в общую эффективность (из отзыва Смирновой Н. В.).

24) Присутствуют опечатки и некорректно представленные указания сокращений (из отзыва Смирновой Н. В.).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их известностью своими достижениями в области химии твердого тела и физической химии, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики получения двухфазных катализаторов, содержащих в своем составе, при сжигании нитрат-органических прекурсоров, гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а при электрохимическом растворении железного шлама гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетит (Fe_3O_4), характеризующихся смешанным состоянием катионов железа $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, указывающих на наличие кислородных вакансий в их структуре;

исследованы фазовый состав, структура, морфология, а также магнитные и оптические свойства синтезированных материалов и определена их каталитическая активность в фото-Фентон-подобном процессе при окислении красителя Родамина Б;

предложены возможные механизмы окислительной деструкции красителя Родамина Б за счет протекания гетерогенного фото-Фентон подобного каталитического процесса на поверхности синтезированных оксидов железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 ;

новые понятия, термины, измененные трактовки старых понятий не введены.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана применимость и обоснованность предложенных методик для синтеза эффективных железосодержащих катализаторов для фотостимулированного Фентон-подобного процесса окисления Родамина Б;

установлены закономерности влияния концентрации катализаторов, пероксида водорода и красителя на кинетику фото-Фентон-подобном процесса;

выдвинута гипотеза об определяющей роли кислородных вакансий в структуре и намагниченности исследованных материалов на их каталитическую активность;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс таких методов, как рентгеноструктурный анализ (РФА), электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), инфракрасная спектроскопия (ИК) и вибрационная магнитометрия; спектрофотометрический анализ для определения каталитической активности полученных железооксидных материалов в фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для определения элементного состава катализаторов и химического состояния элементов в них; сканирующая электронная микроскопия для оценки морфологии полученных оксидов железа;

изложены и обсуждены результаты определения кинетических параметров процесса окисления родамина Б за счет протекания гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса в присутствии α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в качестве катализаторов; установлено, что наличие кислородных вакансий обуславливает высокую каталитическую активность в процессе гетерогенного фото-Фентон-подобного окисления Родамина Б;

показано, что использование метода сжигания нитрат-органических прекурсоров является эффективным при синтезе двухфазного оксида железа α/γ -Fe₂O₃;

изучены фазовый состав, структура, морфология, а также магнитные свойства и химический состав поверхности наночастиц α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, синтезированных электрохимическим способом и путем сжигания нитрат-органических прекурсоров с использованием глицина в качестве топлива.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны на лабораторном уровне методики синтеза α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ содержащих кислородные вакансии;

определена структура всех синтезированных оксидов железа с использованием рентгеноструктурного анализа и показано, что при электрохимическом синтезе при

отсутствии окислителя образуется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеющий ромбоэдрическую (гексагональную) структуру, а добавление окислителя, в качестве которого применялся пероксид водорода, приводит к образованию Fe_3O_4 с кубической кристаллической решеткой шпинельного типа; сжигание нитрат-органических прекурсоров при соотношении топливо-окислитель 0.4 ($\varphi < 1$) приводит к образованию двухфазного $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с гексагональной структурой и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с кубической структурой);

представлены практические рекомендации по использованию теоретических основ окисления красителя Родамина Б за счет реакций, протекающих при использовании гетерогенных фото-Фентон-подобных систем при разработке технологии очистки природных и сточных вод от органических соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность представленных результатов определяется применением взаимодополняющих современных аналитических и физико-химических методов исследования полученных образцов, стандартной измерительной аппаратуры, воспроизводимостью полученных результатов и их непротиворечивостью данным из литературных источников;

теория основана на достоверных и проверяемых данных и в целом соответствует современным представлениям о механизмах гетерогенного фото-Фентон подобного процесса и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

идеи основываются на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования, а также на учете и обобщении опыта, полученного в ходе изучения большого количества процессов, которые протекают в системе наряду с реакцией фото-Фентона;

использованы известные и признанные в научном сообществе подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и анализа экспериментальных результатов;

установлено соответствие авторских результатов данным, представленным в независимых источниках для материалов аналогичного назначения;

использованы современные методики сбора и анализа исходной информации, методы анализа и стандартизованные методики, такие как рентгеноструктурный анализ (РФА), электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), инфракрасная спектроскопия (ИК), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и вибрационная магнитометрия.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; непосредственном участии в планировании, постановке цели и задач, разработке методологии исследования, получении материалов методом сжигания нитрат-органических прекурсоров и электрохимическим растворением железного шлама, а также их характеристики, анализе и интерпретации всех экспериментальных данных. Основная синтетическая и аналитическая часть исследований проведена лично автором. Участие коллег автора в исследованиях, приведенных в данной диссертации, отражено в виде их соавторства в опубликованных статьях. Вклад автора является основным на всех этапах работы. Результаты, выносимые на защиту и составляющие научную новизну работы, получены автором диссертации лично.

В ходе защиты диссертации были заданы следующие вопросы:

1. Можно пояснить для чего снимали спектры РФЭС и какую информацию Вы узнали из них?
2. Для чего Вам узнавать степени окисления и наличие кислородных вакансий на поверхности?
3. Как регулировать образование кислородных вакансий в частицах?
4. Размерности константы скорости реакции единицы на минуту? В гетерогенных реакциях константа скорости реакции должна зависеть от поверхности катализатора? А размерности константы нет?
5. Как Вы себе представляете механизм катализа при окислении красителя родамина Б: химический или адсорбционный?
6. Вы говорите, что Вам для Фентон катализа необходимо двухвалентное железо. А почему пишете формулу Fe_2O_3 ? Вам знакома работа Львова и Уголкова о механизме катализа на твердых катализаторах 2022 года?
7. В каких растворителях растворяли родамин Б и катализатор? Какие характеристики суспензии, например, размер частиц? Это был каждый раз свежеприготовленный раствор? Не стабилизированная суспензия?
8. Слайд 14 пожалуйста. Многократно повторяется словосочетание зависимость разложения красителя от концентрации либо катализатора, либо красителя, либо пероксида водорода. Имеется ввиду, если по оси абсцисс отложено время, то наверно нужно писать зависимость разложения от концентрации. Не пропущено ли какое-либо слово при подготовке иллюстративного материала? Не должна ли величина константы скорости относиться к поверхности. Во что

превращается молекула родамина Б? Как влияет концентрация самого родамина Б? Какие реакции идут на катоде и аноде при электрохимическом синтезе?

9. Вы говорите, что эти катализаторы можно использовать для очистки сточных вод. А что там образуется при разложении красителя?

10. Слайд 8 пожалуйста, из размерности константы скорости обратные минуты формально порядок полной реакции Вы считаете равной единице. Она имеет первый порядок по катализатору (принимая во внимание квазигомогенность дисперсии наночастиц в растворе), по роданину отрицательный порядок (формально), по пероксиду первый порядок. А уравнение для константы используете как для первого порядка. Это связано с тем, что Вы рассматриваете не $\ln t$, а $\lg t$. Очевидно, при увеличении концентрации красителя у Вас происходит самоингибирование реакции. Скорее всего у Вас не первого порядка реакция. На мой взгляд тут имеется методологическая неточность. Это конечно же не скажется на Ваших результатах, однако это стоит иметь в виду. И еще Вы все время используете термин каталитическая активность, что на мой взгляд некорректный термин для вашего процесса.

11. Оксиды железа достаточно эффективные сорбенты, Вы учитывали эффект сорбции?

12. Скажите пожалуйста какой объем сточных вод можно очистить с помощью ваших катализаторов, каков производительный эффект? Можно ли масштабировать технологию, и соответственно наладить масштабный синтез?

13. Была ли внесена новизна в методы синтеза или Вы использовали стандартные методы для получения оксидов?

14. Вопрос насчет управляемости процессом синтеза, Вы умеете управлять соотношением альфа и гамма фаз в процессе синтеза? Есть ли такая диаграмма?

15. Умеете ли Вы управлять размерной характеристикой частиц?

16. По сравнению с известными катализаторами есть ли у Вас какое-либо преимущество в эффективности разложения или это все на одном уровне?

Соискатель Магомедова А.Г. согласилась с частью замечаний, подробно и аргументированно ответила на задаваемые ей вопросы.

1. Мы снимали РФЭС чтобы узнать какие элементы и в каких степенях окисления присутствуют на поверхности. Из спектров мы установили наличие железа в двух степенях окисления +2 и +3, хотя в оксиде железа (три) должно быть железо только в степени окисления +3, а также проанализировав область $C1s$ электронов кислорода сделали заключение о наличии кислородных вакансий.

2. Для того, чтобы объяснить результаты катализа, потому что кислородные вакансии тоже вносят свой вклад, происходит поглощение вакансиями электронов, тем самым происходит замедление рекомбинации дырок и электронов, образующихся в результате действия УФ светом.

3. Можно менять параметры и метод синтеза. Исследование влияния параметров синтеза на концентрацию вакансий не было целью нашей работы. Думаю эта интересная область исследований, которую можно продолжить в дальнейшем.

4. Да, это подробно изложено в самой диссертации.

5. Там проходит несколько процессов: адсорбция, фотолиз, фотокатализ, фото-Фентон (слайд). Вклад адсорбции составил 13%, фотолиз – 17 %, фотокатализ - порядка 5 %, а фото-Фентон – 99%, в случае $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Также следует отметить, что, в процессе фото-Фентон катализа железо +2 переходит в + 3, в ходе нескольких реакций с образованием гидроксильных и супероксидных радикалов (реакции на слайде).

6. Фентон катализ может идти и с железом в степени окисления +3, однако, скорость такой реакции очень мала по сравнению с реакцией с железом +2.

7. В водном растворе. Размеры наночастиц 100 нм, в случае магнитных наночастиц были агломераты размером до 2 микрон. Каждый раз это были свежеприготовленные растворы. Процесс протекал при постоянном перемешивании магнитной мешалкой.

8. Показываю на слайде механизм реакции разложения. Мы предполагаем, что происходит минерализация, однако продукты разложения мы не исследовали. Мы меняли исходную концентрацию красителя и исследовали степень разложения в зависимости от нее.

При протекании электрического тока происходит растворение железного анода. Реакции мы не показали, к сожалению.

9. Мы не проводили хроматографический анализ. О разложении родамина Б судили по обесцвечиванию раствора красителя при проведении спектрофотометрических исследований.

10. Мы считаем, что реакция псевдопервого порядка.

11. Да, прежде, чем исследовать каталитическую активность, мы исследовали сорбцию катализаторов в течение 30 минут, Так для гематита вклад адсорбции был равен 13 %.

12. Мы проводили исследования в лабораторных условиях. Масштабировать думаю хоть и тяжело, но возможно.

13. Во-первых, у нас была еще цель с экологической точки зрения – получить переработкой железного шлама электрохимическим способом оксиды железа используемые дальше как катализаторы. При синтезе магнетита мы добавляли после 20 мин процесса пероксид водорода, а при получении двухфазного $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ варьируя соотношение топлива к окислителю получали различные соотношения альфа и гамма фаз, но среди них нет принципиально нового метода синтеза оксидов железа.

14. Меняя соотношение топлива к окислителю, были получены оксиды с различным содержанием альфа и гамма фаз. Из литературы также известно, что при избыточном содержании окислителя можно получить чистый металл. Диаграмма у меня есть, но в текст диссертации не нашли нужным ее включать, так как дальше использовали один катализатор с наиболее подходящими для катализа свойствами.

15. При высоких температурах спекания происходит агломерирование наночастиц, как и в случае получения более магнитных материалов.

16. Я проводила сравнительную характеристику с тем, что уже известно и привела сравнительную таблицу в статье, вышедшей уже после принятия диссертации к защите, из которой видно, что мы используем намного меньшее количество пероксида водорода.

Диссертация Магомедовой Асият Германовны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленных пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 04 июня 2024 года диссертационный совет принял решение за новые научно обоснованные разработки в области создания катализаторов для гетерогенных фото-Фентон подобных процессов на основе оксидов железа с использованием железного шлама, нитрата железа и глицина в качестве исходных реагентов и применением электрохимического метода, сжигания нитрат-органических прекурсоров, а также за исследование кинетических закономерностей окисления красителя Родамина Б на синтезированных оксидах железа, обладающих магнитными свойствами, в фотостимулированном Фентон-подобном процессе, имеющие существенное значение для развития отрасли создания функциональных материалов в Российской Федерации, перспективных для использования в экологии, возобновляемой энергетике, медицине, присудить Магомедовой А. Г. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, участвовавших в заседании, из них 6 докторов химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела, 3 доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, из 22 человек, входящих в состав совета и дополнительно введенных на разовую защиту 3 человек, проголосовали:

за 22,

против нет,

недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Малыгин Анатолий Алексеевич

Малков Анатолий Алексеевич

4 июня 2024 года