

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»



С.В.Микушев

2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертационную работу Магомедовой Асият Германовны «Влияние
структуры и состава гетерогенных железооксидных катализаторов на
эффективность фото-Фентон-подобного процесса окисления родамина Б»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальностям 1.4.15. Химия твердого тела и 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Магомедовой Асият Германовны представляет собой научно-квалифицированную работу в области химии твердого тела и физической химии функциональных материалов и посвящена синтезу наноматериалов на основе оксидов железа и исследованию их каталитических свойств в процессе фотостимулированного гетерогенного Фентон-подобного окисления красителя родамина Б. В работе изучена зависимость каталитической активности от фазового состава и морфологии катализаторов, от их магнитных и поверхностных свойств, а также от условий проведения процесса Фентона с использованием УФ излучения.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что ее цель находится в русле задач современного материаловедения, связанных с развитием методов получения каталитических материалов, востребованных для очистки сточных вод различных производств, а, следовательно, и решения важных экологических проблем по охране окружающей среды. Среди используемых методов очистки воды процесс Фентона, использующий пероксид водорода и соли железа для генерирования активных форм кислорода, является одним из наиболее эффективных процессов окисления токсичных органических загрязнителей. Вовлечение твердых железосодержащих катализаторов позволяет избежать существенных недостатков гомогенного процесса Фентона, а возможность фото-воздействия может способствовать увеличению эффективности процесса окисления. Однако до настоящего времени сопряжение этих двух направлений усовершенствования методов очистки воды не получило должного развития. Именно на развитие гетерогенного фотостимулированного фентон-подобного процесса и направлена диссертационная работа А.Г. Магомедовой.

В диссертационной работе А.Г. Магомедовой успешно решены следующие конкретные задачи: синтезированы три типа гетерогенных катализаторов на основе

оксидов железа (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄), определен их фазовый состав, морфология, определены степени окисления железа и наличие кислородных вакансий, исследованы оптические и магнитные свойства, изучена кинетика фото-Фентон-подобного окисления Родамина Б с участием синтезированных железооксидных катализаторов, выявлено влияние различных факторов на их каталитическую активность и стабильность. По своим задачам и способам решения работа является классическим, выполненным на высоком научном уровне исследованием в области гетерогенного катализа.

В ходе работы использован ряд современных методов и приемов неорганического синтеза и комплекс физико-химических методов исследования, реализованных на современной приборной базе. Исследования проводились методами дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и вибрационной магнитометрии. Каталитическая активность была исследована под УФ-облучением, контроль за полнотой окисления красителя осуществлялся спектрофотометрически.

Обработка экспериментальных и расчетных данных проведена с учетом современных требований к физико-химическим исследованиям. Широкий спектр физических методов исследования и современная приборная база обеспечили **достоверность полученных результатов** и обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Диссертационная работа по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата наук. Диссертация имеет классический формат и состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, изложена на 141 странице основного текста, включая 13 таблиц, 42 рисунка и библиографический список, содержащий 289 литературных источников.

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся:

1. Данные о фазовом составе, структуре, морфологии, магнитных и оптических характеристиках синтезированных электрохимическим и глицин-нитратным методами трех типов железооксидных катализаторов: α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

2. Кинетические параметры реакции окисления родамина Б в процессе гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса в присутствии всех синтезированных катализаторов α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

3. Сравнительный анализ каталитической активности синтезированных катализаторов в фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б, основанный на различиях морфологии, размеров кристаллитов, присутствии атомов железа в смешанной степени окисления, наличия кислородных вакансий, различия в магнитных свойствах.

4. Механизм фото-Фентон процесса, выявленный с учетом всех факторов и отдельно проведенного процесса фотолиза.

5. Определяющая роль кислородных вакансий, соотношения катионов Fe²⁺/Fe³⁺ и магнитных свойствах на активность катализатора в фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б, позволившая выделить электрохимически синтезированный катализатор α -Fe₂O₃ как наиболее активный из ряда изученных.

6. Зависимость степени окисления красителя от условий проведения фото-Фентон процесса: от дозировки железосодержащего катализатора, концентрации красителя, концентрации перекиси водорода.

Эти результаты, безусловно, обладают теоретической и практической значимостью. В целом, описанные в диссертации основные результаты и выводы вносят вклад в создание фундаментальных представлений о взаимосвязи между составом, структурой, свойствами и каталитической активностью оксидов железа. Возможность применения полученных результатов на практике также достаточно очевидна, поскольку исследованные оксидные материалы являются активными, стабильными и недорогостоящими катализаторами окисления органических веществ, которые с успехом могут быть использованы для очистки сточных вод. Кроме того успешно реализованные электрохимические методы синтеза оксидов железа могут быть использованы в процессах переработки железного шлама с целью получения ценных продуктов, в том числе композиционных магнитных материалов. Полученные результаты также могут быть использованы в педагогическом процессе при подготовке специалистов по направлениям «Химия» и «Химия, физика и механика материалов». Значимость результатов диссертационной работы подчеркивается и тем, что она была выполнена при поддержке гранта РФФИ и РНФ в 2020 – 2023 гг.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургским государственным университетом, Национальным исследовательским Нижегородским государственным университетом им. Н.И. Лобачевского, Самарским государственным техническим университетом, Национальным исследовательским Новосибирским университетом, Уральским федеральным университетом, Санкт-Петербургским государственным технологическим институтом, Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева, представлять интерес для академических институтов материаловедческого профиля: Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Института химии твердого тела УрО РАН, а также других организаций и предприятий, работы которых связаны с получением функциональных наноматериалов и проблемами очистки воды.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Почему при ширине запрещенной зоны 1,87 для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ использовалось только УФ-облучение? Следовало бы привести значения ширины запрещенной зоны и для других катализаторов.

2. В работе указывается, что «Образец имеет пористую структуру, которая может обеспечить большую удельную площадь поверхности». Учитывая, что отдельно исследованная адсорбции на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показала степень деградации красителя 12%, следовало бы определить и площадь поверхности, а может и характеристики пористости, так как в работе есть указание на различную пористость образцов. К сожалению, в работе приводятся данные об адсорбции красителя только на одном катализаторе.

3. Нельзя назвать удачной попытку описать кинетику процесса окисления моделью Ленгмюра-Хиншельвуда, поскольку экспериментальные значения на рисунке 3.9 плохо описываются линейной зависимостью, как того требует уравнение 3.9. Поэтому

приводимые значения константы адсорбционного равновесия K_s и кинетической константы скорости поверхностной реакции k_t не могут быть приведены с такой большой точностью.

4. В диссертации результаты изложены для каждого из катализаторов в отдельном параграфе и, не смотря на достаточно подробное заключение, не представлен сравнительный анализ всех свойств, влияющих на каталитическую активность. Хотелось бы видеть сводную таблицу по всем определенным свойствам, что явилось бы хорошей базой для сравнения и каталитической активности.

5. Было бы интересно, если информация о возможных механизмах реакций, приведенных в работе, была каким-то образом экспериментально подтверждена и показана роль кислородных вакансий в этих процессах.

Приведенные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертационное исследование А.Г. Магомедовой выполнено на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне. В работе содержится решение задач, имеющих существенное теоретическое и практическое значение для развития химии твердого тела и физической химии оксидных материалов. Представленные в работе результаты исследования достоверны, интерпретация результатов, выводы и заключения обоснованы. Полученные результаты обладают несомненной новизной и стимулируют дальнейшее развитие исследований в области гетерогенного катализа.

Работа прошла хорошую апробацию, ее результаты доложены на многочисленных международных и российских конференциях. По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus и входящих в перечень ВАК, причем две большие статьи обзорного характера, а также 9 тезисов докладов.

Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки): п.1. «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», п.7. «Установление закономерностей «структура-свойство» и п.8. «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» и паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия: п.9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и п.12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Таким образом, диссертация А.Г. Магомедовой «Влияние структуры и состава гетерогенных железоксидных катализаторов на эффективность фото-Фентон-подобного процесса окисления родамина Б» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, решающую задачи получения новых знаний о методах синтеза и свойствах железоксидных материалов, имеющие важное значение для развития химии твердого тела и физической химии материалов. Работа по своей актуальности, научному

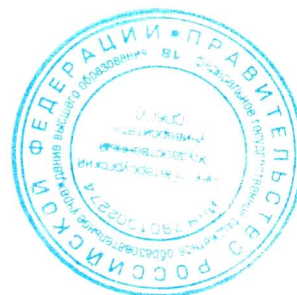
уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики отвечает требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 25.01.2024), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Магомедова Асият Германовна заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15. Химия твердого тела и 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовлен Зверевой Ириной Алексеевной, доктором химических наук (специальность – 02.00.01 – неорганическая химия), профессором, профессором кафедры химической термодинамики и кинетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (e-mail: irina.zvereva@spbu.ru).

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики Санкт-Петербургского государственного университета 6 мая 2024 года, протокол № 43/6/13-02-8.

Заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики доктор химических наук (специальность – 02.00.04 – физическая химия), профессор, Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Тойка Александр Матвеевич



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.
Телефон (812) 328-97-01
E-mail: spbu@spbu.ru