

На правах рукописи



Магомедова Асият Германовна

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ГЕТЕРОГЕННЫХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТО-ФЕНТОН-ПОДОБНОГО
ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ РОДАМИНА Б

1.4.15. Химия твердого тела

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Махачкала – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Дагестанский государственный университет»

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент
Исаев Абдулгалим Будаевич

Научный консультант кандидат химических наук
Оруджев Фарид Фахреддинович

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

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Санкт-Петербургский государственный университет**»

Защита состоится 04 июня 2024 года в 15.45 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.03 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/482>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Малков Анатолий Алексеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Вода является одним из дефицитных ресурсов, фундаментальной основой устойчивого развития. Использование водных ресурсов приводит к образованию сточных вод, которые необходимо очищать перед возвращением в окружающую среду. Одним из видов промышленной деятельности, где образуются сточные воды, является текстильная промышленность. Главной проблемой текстильной промышленности является огромное потребление воды, которая переходит в сильно загрязненные сточные воды. В настоящее время наиболее рациональным решением задачи очистки сточных вод является использование закрытого водопроводного цикла внутри производства, что целесообразно как с экономической, так и с экологической точек зрения.

На практике для очистки используют методы, включающие разделение сточных вод на потоки, мембранные процессы, биологические процессы, коагуляцию/флокуляцию и процессы окисления (ПО) в различных конфигурациях, позволяющие повторно использовать текстильные сточные воды. Мембранные процессы и коагуляция/флокуляция переносят загрязнители из одной фазы в другую или концентрируют их в одной фазе, в то время как биологические и ПО могут разлагать или полностью удалять загрязнители. ПО включают в себя множество различных методов, которые имеют одну общую черту – они приводят к образованию активных форм кислорода, в частности, гидроксильных радикалов ($\cdot\text{OH}$), обычно при комнатной температуре и атмосферном давлении. Исходя из этого, в настоящее время все еще остается острой проблема разработки наиболее эффективных методов удаления красителей, основанных на ПО. Среди наиболее привлекательных ПО можно выделить процессы, основанные на генерировании $\cdot\text{OH}$, за счет разложения пероксида водорода в гомогенной среде в присутствии ионов Fe^{2+} (процесс Фентона) и гетерогенной среде в присутствии твердых железосодержащих соединений (гетерогенный Фентон-подобный процесс).

Степень разработанности темы исследования. Процесс Фентона с использованием пероксида водорода и солей железа с генерированием $\cdot\text{OH}$ является одним из наиболее успешно применяемых и широко исследуемых процессов окисления, который проявляет эффективную способность к разрушению широкого спектра загрязняющих веществ. Поскольку обычный процесс Фентона является гомогенной каталитической системой, катализатор (Fe^{2+}), добавляемый в виде растворимой соли, удаляется из реактора с выходящим потоком очищаемой воды, вследствие невозможности его отделения. Основными недостатками применения гомогенного процесса Фентона являются относительно высокая стоимость H_2O_2 , большое количество осадка образующегося $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и узкий интервал pH. В настоящее время для решения данных проблем используются твердые железосодержащие катализаторы разложения пероксида водорода с образованием $\cdot\text{OH}$. Особый упор делается на подбор метода синтеза для получения высокоактивных железосодержащих материалов, используемых в дальнейшем в процессе окисления органических соединений при добавлении пероксида водорода, а также на использование различных физико-химических воздействий для усиления каталитической активности

данных катализаторов. Однако, все еще остаются нерешенными вопросы получения гетерогенных катализаторов для Фентон-подобного процесса с повышенными стабильностью и эффективностью. Химическая и физическая стабильность в условиях гетерогенного Фентон-подобного процесса также является необходимым условием для практического использования синтезированных материалов на основе оксидов железа. В настоящее время продолжается поиск путей повышения эффективности Фентон-подобных окислительных процессов. В этой связи перспективным видится исследование различных физических воздействий на эффективность указанных процессов с участием оксидов железа.

Цели и задачи работы. Целью данной работы является синтез и исследование магнитных, фазовых, морфологических, поверхностных свойств и каталитической активности оксидов железа в гетерогенном фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б.

Для достижения цели автором решены следующие научно-технические задачи:

1. Синтез α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ и исследование их магнитных, фазовых, морфологических и поверхностных свойств;
2. Исследование каталитической активности синтезированных α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в фото-Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина Б;
3. Исследование влияния различных факторов, таких как дозировка катализаторов α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄, концентрация Родамина Б и пероксида водорода на каталитическую активность в фото-Фентон-подобном процессе;
4. Исследование долговременной стабильности катализаторов в фото-Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина Б;
5. Исследование кинетики фото-Фентон-подобного окисления Родамина Б на синтезированных α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

Научная новизна работы:

1. Методом сжигания с использованием нитрат-органических прекурсоров синтезирован порошок из смеси фаз гематита (α -Fe₂O₃) и маггемита (γ -Fe₂O₃);
2. Показана возможность прямого электрохимического синтеза магнетита (Fe₃O₄) из железного шлама, проявляющего суперпарамагнитные свойства;
3. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что железооксидные катализаторы характеризуются наличием кислородных вакансий;
4. Наличие кислородных вакансий обуславливает высокую каталитическую активность в процессе гетерогенного фото-Фентон-подобного окисления Родамина Б.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Полученные результаты по электрохимическому синтезу наночастиц α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄, могут быть использованы в процессах переработки железного шлама с целью получения ценного продукта;
2. Полученные данные о свойствах и структуре оксидов железа, синтезированных различными способами, могут быть использованы при разработке различных композиционных материалов, магниточувствительных датчиков и т.д.;

3. Разработаны методики синтеза α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄;
4. Разработаны теоретические основы окисления красителя Родамина Б за счет реакций, протекающих при использовании гетерогенных фото-Фентон-подобных систем, которые могут быть использованы при разработке технологии очистки природных и сточных вод от органических соединений.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использовался комплекс методов синтеза оксидов железа, включающий электрохимический метод и метод сжигания. Дальнейшую характеризацию полученных образцов проводили при помощи следующих методов исследования: 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. Каталитическую активность полученных железоксидных материалов исследовали в фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования фазовых, структурных, магнитных, морфологических и оптических характеристик, синтезированных α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄;
2. Сравнительная характеристика каталитической активности электрохимически синтезированных α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ и смешанно-фазового α/γ -Fe₂O₃, полученного путем сжигания нитрат-органических прекурсоров с использованием глицина в качестве топлива в фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б;
3. 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.

Степень достоверности и апробация результатов. Все результаты, представленные в работе, воспроизводимы и апробированы на практике. Достоверность сформулированных выводов и обоснованность рекомендаций обусловлены использованием современных физико-химических методов, методов статистической обработки данных, применением метрологически аттестованных приборов и оборудования, а также сравнительного анализа полученных результатов с литературными данными.

Основные результаты докладывались и обсуждались на XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023 г.); XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.Ф. Барковского (Екатеринбург, 2023 г.); X Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2023 г.); XVII Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школе (Москва, 2023 г.); XVII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «ФИЗИКОХИМИЯ - 2022» (г. Москва); V Международной Балтийской конференции по магнетизму (Светлогорск, 2023 г.); НЕДЕЛЕ НАУКИ – 2023 (Махачкала); Международных молодежных научных форумах «ЛОМОНОСОВ-2020», «ЛОМОНОСОВ-2021», «ЛОМОНОСОВ-2022» и «ЛОМОНОСОВ-2023» (Москва);

XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения проф. А.А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2022 г.); Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022 г.); XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022 г.); VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и преподавателей с международным участием «Дни науки – 2019» (Санкт-Петербург, 2019 г.); Международной научно-практической конференции и школе молодых ученых «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование» (Махачкала, 2018 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-33-90220\20 «Гетерогенные магнитно-разделяемые железосодержащие катализаторы для Фентон-подобных передовых процессов окисления органических загрязнителей» и при частичной поддержке гранта РНФ № 22-73-10091 «Гибридные магнито-пьезоэлектрические наногенераторы как новый класс умных фотокатализаторов».

По материалам диссертации подготовлено и опубликовано 13 печатных работ, в том числе 4 статьи, 2 из которых обзорные, в высокорейтинговых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (Web of Science и Scopus) и входящих в перечень ВАК, тезисы 9 докладов на международных и всероссийских конференциях. Основные положения диссертации прошли апробацию на 9 международных и 7 всероссийских конференциях.

Диссертация изложена на 141 стр. печатного текста (в том числе 42 рисунка, 13 таблиц), состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 289 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи исследования и основные положения диссертации.

В первой главе рассмотрены вопросы применения современных усовершенствованных окислительных процессов, их проблемы и перспективы. Проанализированы литературные данные, касающиеся исследований современных процессов окисления и их использования для удаления органических красителей из сточных вод. Показано, что среди технологий очистки сточных вод, основанных на ПО, можно выделить гомогенное окисление органических красителей пероксидом водорода в присутствии ионов железа (II) (реактив Фентона) и с одновременным использованием различных физико-химических воздействий. При исследованиях гетерогенных Фентон-подобных катализаторов особое внимание уделяется созданию материалов, устойчивых к выщелачиванию железа, обладающих высокой каталитической активностью и экономически выгодных.

Во второй главе детально описаны методы и материалы, использованные при выполнении исследования. Представлены методики измерений РФА, СЭМ, СДО, КР, ИК, РФЭС и магнитных характеристик синтезированных материалов.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов.

В разделе 3.1 представлены результаты синтеза α -Fe₂O₃ и исследования его активности в фото-Фентон-подобном процессе окисления Род Б.

Частицы α -Fe₂O₃ имеют квазисферическую форму с размерами частиц около 200-500 нм и представляют собой агломерацию наночастиц с пористой структурой (рис. 1а). Как видно из результатов рентгенофазового анализа (рис. 1б), все пики можно отнести к ромбоэдрической (гексагональной) структуре α -Fe₂O₃ (пространственная группа: *R*-3с). Спектр характеризуется пиками при углах 2θ 24.16°, 33.12°, 35.63°, 40.64°, 49.47°, 54.08° и 57.42°, соответствующих плоскостям дифракции 012, 104, 110, 113, 024, 116 и 018. Размеры кристаллитов, установленные с помощью уравнения Шерера, составляют 63.9 нм. Для Фентон-подобных каталитических процессов очень важным является переход железа из степени окисления +2 в +3 с генерацией активных форм кислорода.

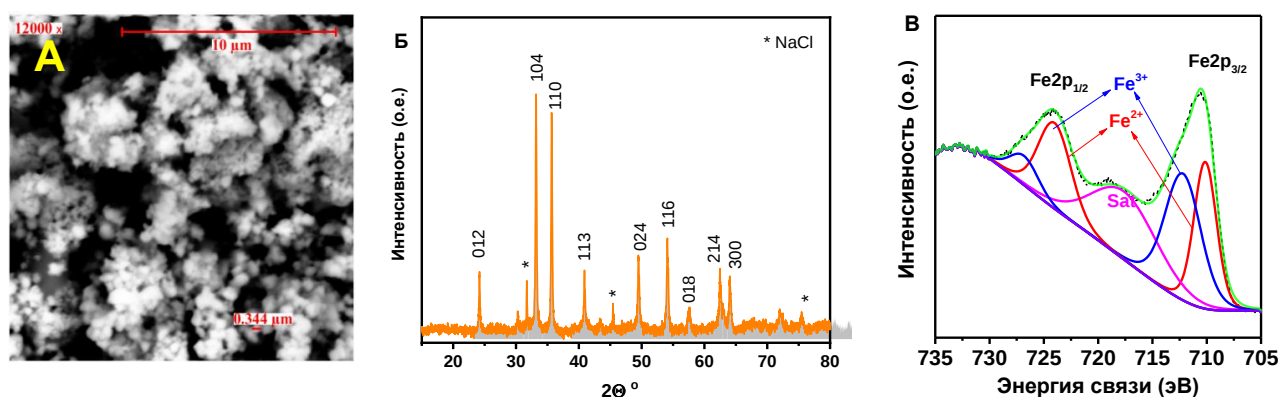


Рис. 1 – СЭМ изображение поверхности (А), спектры РФА (Б), РФЭС для образца α -Fe₂O₃ (В)

Для идентификации химического состояния поверхностного железа были получены спектры РФЭС. На рис. 1в представлен спектр уровня Fe2p после гауссового разбиения, из которого можно увидеть, что два пика при 727.4 и 712.3 эВ, соответствуют состоянию Fe³⁺, тогда как пики при 724.5 и 710.1 эВ соответствуют Fe²⁺. Наличие железа в двух состоянии может быть обусловлено формированием кислородных вакансий в процессе синтеза. Генерация в кристаллической решетке кислородных вакансий оставляет два электрона на отсутствующий атом кислорода, что приводит к восстановлению Fe³⁺ в Fe²⁺.

Полученные образцы α -Fe₂O₃ были использованы в качестве катализатора разложения Род Б в процессе гетерогенного фотостимулированного Фентон-подобного катализа (рис. 2). Увеличение как количества α -Fe₂O₃, так и концентрации H₂O₂ приводит к росту эффективности процесса (рис. 2б, г), а увеличение начальной концентрации красителя приводит к уменьшению эффективности окисления красителя (рис. 2в). Были определены кинетические параметры процесса окисления Род Б при протекании фото-Фентон-подобного процесса, представленные в виде зависимости константы скорости от различных начальных параметров процесса (рис. 2г-е).

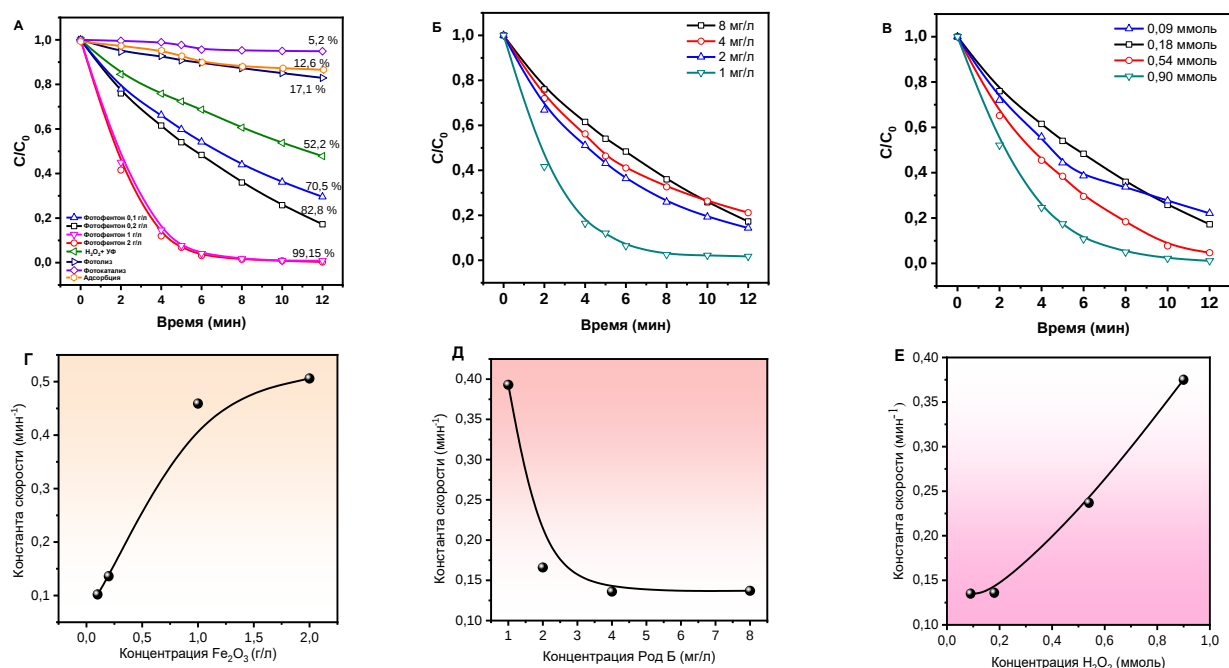


Рис. 2 – Кинетические кривые окисления Род Б при различных концентрациях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (А) ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18 \text{ мМ}$; $t = 12 \text{ мин}$), влияние концентрации Род Б ($C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18 \text{ мМ}$; $C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0.2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$) (Б), влияние концентрации H_2O_2 ($C \text{ Род Б} = 8 \text{ мг/л}$, $C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0.2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$) (В), зависимости константы скорости разложения красителя от концентрации катализатора (Г), концентрации красителя (Д), концентрации H_2O_2 (Е)

На рис. 3а показана кривая зависимости намагниченности от магнитного поля. Частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляют слабое ферромагнитное поведение с намагниченностью при максимальном приложенном магнитном поле 1 кЭ (M_{max}) 1.09 эме/г , остаточной намагниченностью 0.2 эме/г и коэрцитивной силой 0.036 кЭ . Стабильность катализатора оценивали после 5 циклов, где частицы были отделены центрифугированием, промыты дистиллированной водой и повторно использованы. Результаты показали, что после 5 циклов каталитическая активность несколько снизилась – с 99.15% до 95.2% (рис. 3б).

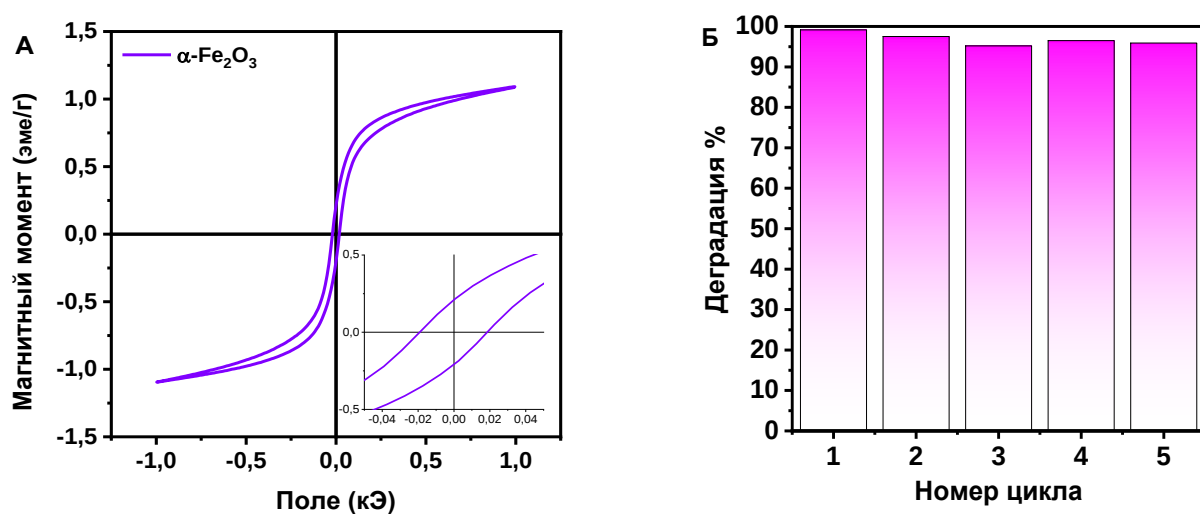


Рис. 3 - Петля магнитного гистерезиса (А). Тест стабильности катализатора в процессе фото-Фентон-подобного разложения Род Б при $C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 1 \text{ г/л}$; $C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18 \text{ мМ}$; $t = 12 \text{ мин}$ (Б)

При центрифугировании от цикла к циклу растут потери катализатора, при этом магнитная сепарация из-за низкой намагниченности частиц гематита невозможна. Исходя из этого, перед нами стояла задача синтезировать катализатор на основе гематита, но с более высокой намагниченностью. Для решения данной задачи был синтезирован смешанно-фазовый $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поскольку фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает хорошими магнитными свойствами.

В разделе 3.2 представлены результаты синтеза и характеристики $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также исследование его активности в фото-Фентон-подобном процессе окисления Род Б. Смешанно-фазовый состав получали варьированием параметров синтеза при глицин-нитратном сжигании. Соотношение топливо-окислитель 0.4 ($\varphi < 1$) было выбрано таким образом, чтобы количество окислителя было избыточным и не требовался атмосферный кислород.

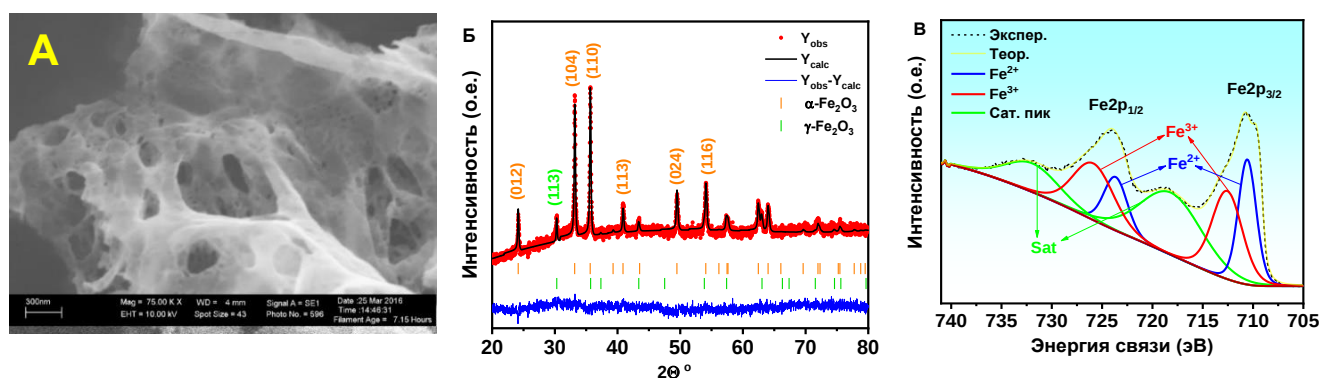


Рисунок 4 – СЭМ изображение (А), спектры РФА (Б), РФЭС образца $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (В)

$\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет характерную для метода горения рыхлую хлопьевидную текстуру с большим количеством пор и формируется в виде крупных субмикронных агломератов костеподобной структуры (рис. 4а). Рентгенодифракционный спектр с уточненной по методу Ритвельда структурой хорошо описывается двумя фазами – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с гексагональной структурой и пространственной группой R-3c (код 98-006-6756) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с кубической структурой и пространственной группой Fd-3m (код 98-024-7036) (рис. 4б). Количественная фазовая оценка показала, что в качестве основной фазы присутствует $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 79.6 мас. %, а $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 20.4 мас. %. Средний размер кристаллитов α -фазы составил 47.4 нм, а γ -фазы – 45.7 нм.

Спектр высокого разрешения Fe 2p после деконволюции с аппроксимацией гауссовых пиков хорошо описывается суперпозицией 6 пиков (рис. 4в). Два пика при 726.1 и 712.5 эВ являются типичными характерными пиками Fe^{3+} на орбиталях $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$. Разница в энергиях связи между пиками Fe $2p_{3/2}$ и Fe $2p_{1/2}$ составляет примерно 13.2 эВ, что является результатом спин-орбитального взаимодействия. Два пика при 723.7 и 710.6 эВ соответствуют Fe^{2+} , что может быть связано как с присутствием в структуре магнетита, который довольно трудно отличить от маггемита методами РФА и КР, так и с наличием кислородных вакансий в структуре. Образующаяся на поверхности окислительно-восстановительная пара $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ может ускорит перенос заряда в Fe_2O_3 , поскольку Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} при гетерогенном Фентон-подобном катализе.

Каталитическая активность двухфазного $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ была изучена при окислении красителя Род Б в различных условиях. Характерные кинетические кривые окисления Род Б в зависимости от различных параметров при обработке в течение 12 минут представлены на рис. 5.

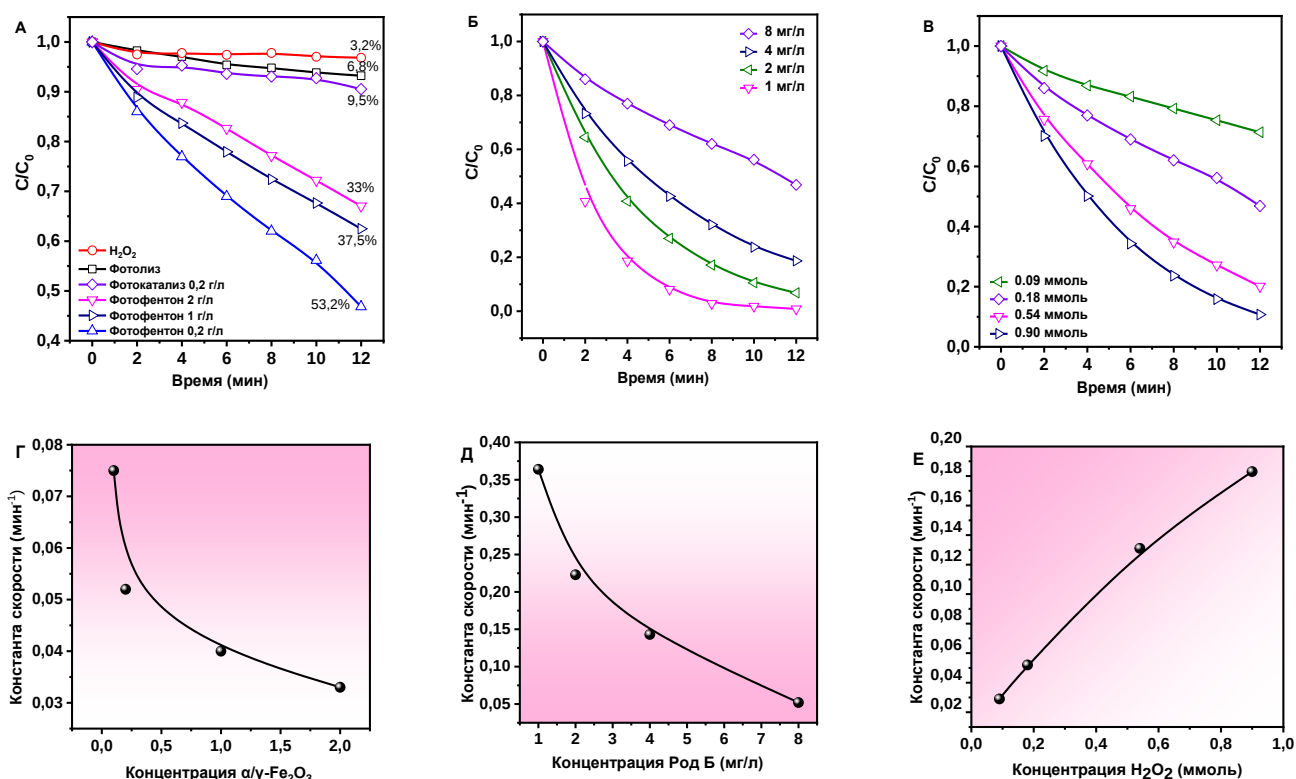


Рис. 5 – Кинетические кривые разложения Род Б:

влияние концентрации катализатора ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18 \text{ мМ}$; $t = 12 \text{ мин}$) (А),
 влияние концентрации РодБ ($C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18 \text{ мМ}$; $C(\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0.2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$) (Б),
 влияние концентрации H_2O_2 ($C(\text{РодБ}) = 8 \text{ мг/л}$, $C(\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0.2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$) (В),
 зависимости константы скорости разложения красителя от концентрации катализатора (Г),
 концентрации красителя (Д), концентрации H_2O_2 (Е)

Влияние концентрации H_2O_2 , дозы катализатора и концентрации Род Б на константу скорости процесса представлены на рис. 5г-е. Между концентрацией H_2O_2 и константой скорости наблюдается почти прямолинейная зависимость (рис. 5е). Наибольшая эффективность была достигнута при дозировке катализатора 0.2 г/л. Снижение активности при избытке катализатора связано с блокированием проникновения света и активных участков на поверхности катализатора.

Результаты тестирования катализатора на стабильность при многократном использовании показали, что образец демонстрирует хорошую стабильность, и после пяти циклов активность катализатора снизилась на 5%. Извлечение отработанного катализатора осуществлялось методом магнитной сепарации (рис. 6а). При комнатной температуре образец является ферромагнитным. Петля имеет явный гистерезис, при этом коэрцитивная сила (H_c) составляет 383.2 Э, намагниченность насыщения (M_s) – 28.6 эме/г, а остаточная намагниченность (M_r) – 9.7 эме/г (рис. 6б). Наличие в структуре катализатора маггемита значительно облегчает задачу извлечения катализатора для его повторного использования.

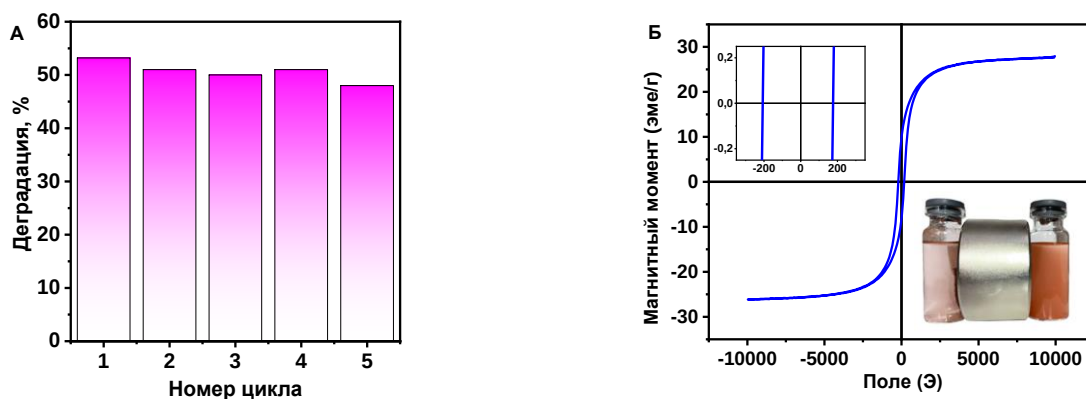


Рис. 6 – Тест стабильности $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в фото-Фентон подобном процессе $C(\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0.2$ г/л, $C(\text{Род Б}) = 8$ мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18$ mM; $t = 12$ мин (А), петля магнитного гистерезиса $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Б)

В разделе 3.3. представлены результаты синтеза и характеристики Fe_3O_4 , а также исследования его активности в фото-Фентон-подобном процессе. Из СЭМ изображения видно, что порошок Fe_3O_4 состоит из агломератов отдельных квазисферических наночастиц неправильной формы (рис. 7а и б), что обусловлено сильно магнитной природой наночастиц. Как показывает гистограмма (рис. 7в), образец характеризуется довольно узким распределением наночастиц по размерам (20-60 нм). На дифрактограмме (рис. 7г) имеется шесть дифракционных пиков при $2\theta = 30.1^\circ$, 35.5° , 43.1° , 53.5° , 57.0° и 62.6° соответственно, которые можно отнести к дифракции кубической кристаллической решетки Fe_3O_4 шпинельного типа (JCPDS No. 65-3107).

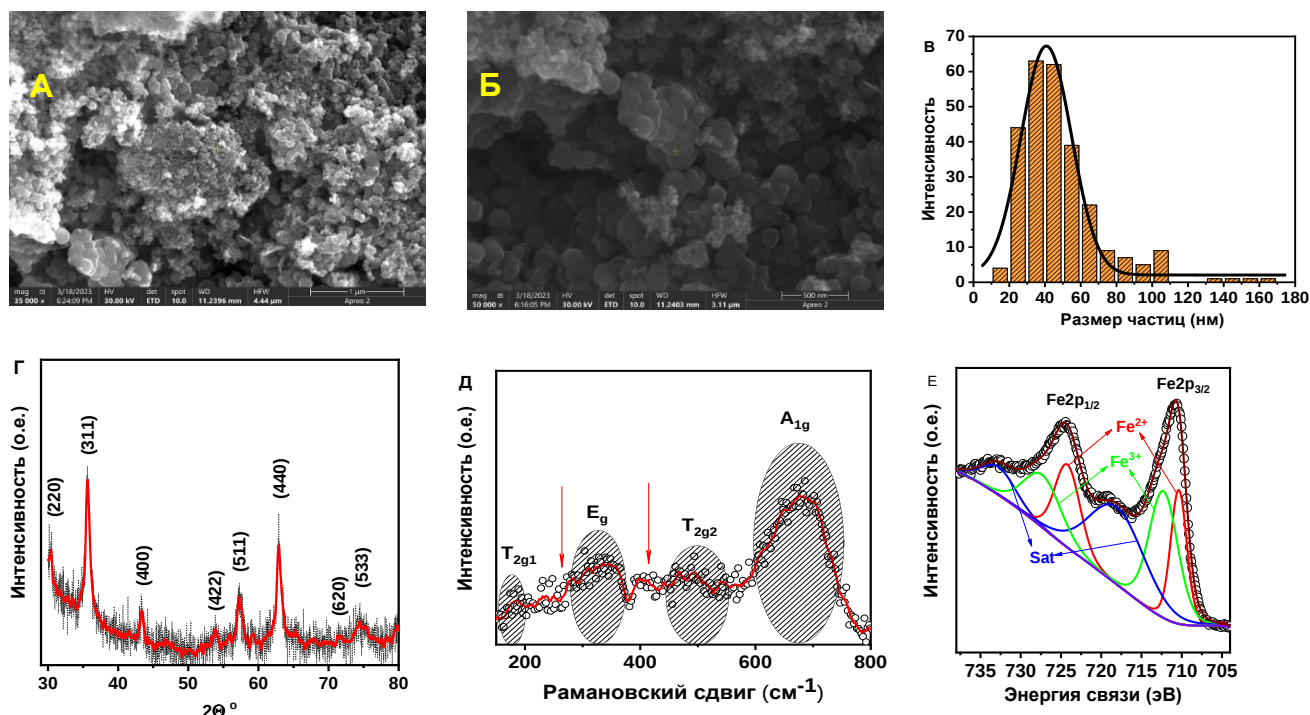


Рис. 7 – СЭМ изображения наночастиц Fe_3O_4 при различных увеличениях (А-Б), гистограмма распределения частиц по размерам (В), рентгеновские дифрактограммы (Г), спектры КР(Д), РФЭС образца Fe_3O_4 (Е)

Спектроскопия комбинационного рассеяния была использована для уточнения структуры наночастиц и определения фазовой чистоты. Из рис. 7д видно, что спектр магнетита показывает четыре полосы в области 670, 530, 310 и 190 см^{-1} , которые относятся к симметриям T_{2g} , E_g и A_1 соответственно. Однако, за исключением пика при 670 см^{-1} остальные пики слабо выражены. Наличие пиков при 298 и в области 410-420 см^{-1} указывает на начало окисления. Наличие широких пиков в области 720, 500 и 350 см^{-1} свидетельствует о присутствии в структуре фазы маггемита и неустойчивости Fe_3O_4 на воздухе, которая приводит к частичному окислению магнетита до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. РФЭС-спектр Fe 2р (рис. 7е) показывает характерный дублет, расположенный при 710.7 эВ и 724.5 эВ, что соответствует Fe 2р_{3/2} и Fe 2р_{1/2} соответственно. После аппроксимации спектра РФЭС Fe 2р измеренные энергии связывания Fe 2р_{3/2} (Fe 2р_{1/2}) составили 710.4 эВ (724,3 эВ) для Fe^{2+} и 712.4 эВ (727.8 эВ) для Fe^{3+} . Наличие сателлитного пика около 718 эВ, нехарактерного для магнетита, вероятно, связано с окислением на воздухе поверхности Fe_3O_4 до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ во время хранения образца и процедуры анализа РФЭС.

Данные каталитической активности Fe_3O_4 в фото-Фентон-подобном процессе в зависимости от различных начальных параметров представлены на рис. 8в виде кинетических кривых окисления Род Б. Максимальное значение степени окисления Род Б было достигнуто при использовании дозировки катализатора 0.2 г/л, концентрации красителя 2 мг/л и концентрации пероксида водорода 0.18 ммоль и составило 85.1% за 12 минут (рис. 8в). Скорость окисления Род Б при дозировке Fe_3O_4 от 0.1 до 0.2 г увеличивается, о чем свидетельствует также увеличение константы скорости с 0.024 до 0.031 мин^{-1} и степени окисления Род Б с 23.7 до 28.7% (рис. 8г).

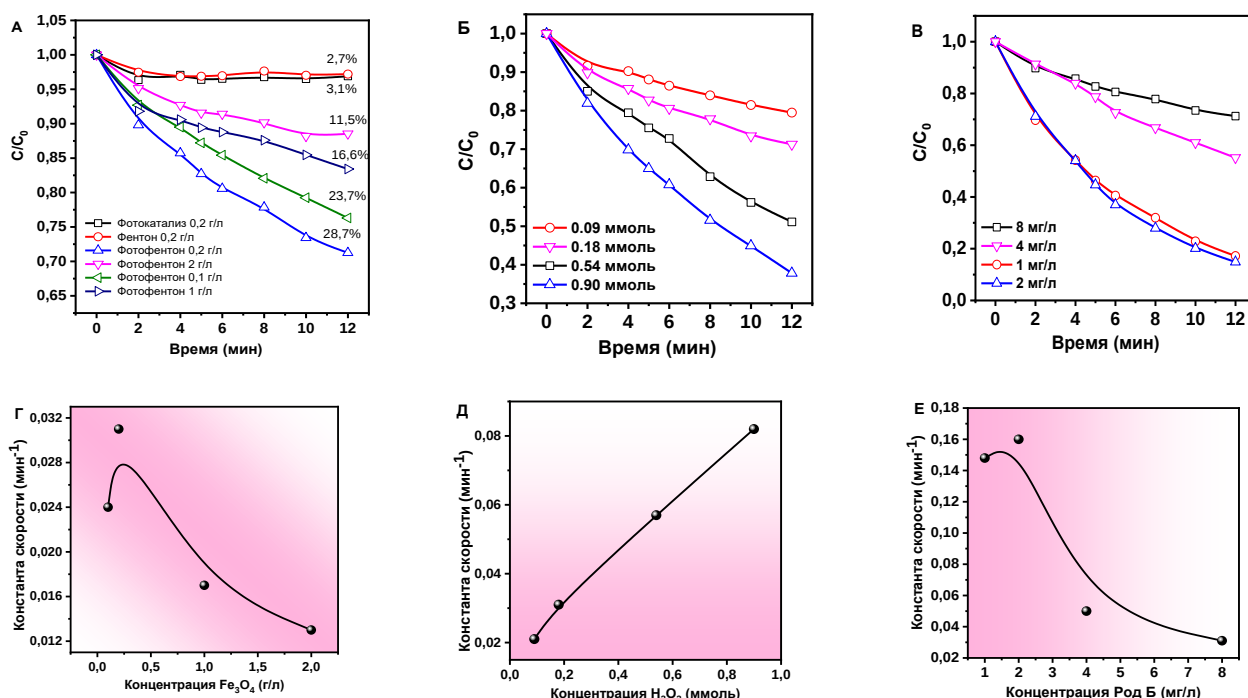


Рис. 8 – Кинетические кривые разложения Род Б:

влияние концентрации катализатора ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18 \text{ мМ}$; $t = 12 \text{ мин}$) (А), влияние концентрации Род Б ($C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18 \text{ мМ}$; $C(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0.2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$) (Б), влияние концентрации H_2O_2 ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$, $C(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0.2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$) при фотодеградаци по Фентону (В), зависимости константы скорости разложения красителя от концентрации катализатора (Г), концентрации красителя (Д), концентрации H_2O_2 (Е)

На рис. 9а показана типичная петля гистерезиса для наночастиц магнетита. При 300 К намагниченность насыщения наночастиц Fe_3O_4 составляет 49.8 эме/г, что значительно меньше, чем намагниченность объемного магнетита (90 эме/г) и наночастиц размером около 70 нм (70 эме/г), полученных гидротермальным методом. Низкие значения остаточной намагниченности ($M_r = 4.2$ эме/г) и коэрцитивной силы (74.9 Э) свидетельствуют о проявлении суперпарамагнитной (СП) природы наночастиц при комнатной температуре. Возникновение суперпарамагнетизма при комнатной температуре можно объяснить тем, что размер частиц Fe_3O_4 меньше размера одного домена (~ 54 нм).

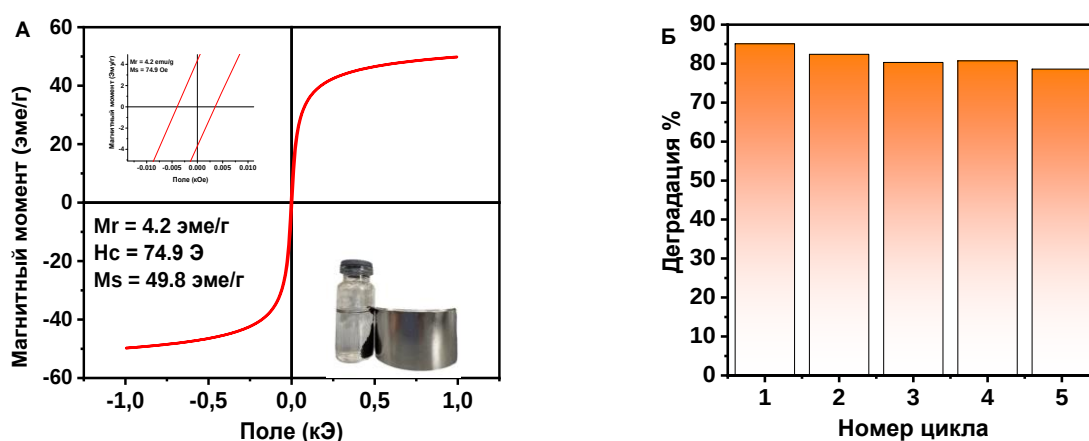


Рис. 9 - Петля магнитного гистерезиса для Fe_3O_4 (А), результаты стабильности Fe_3O_4 ($C(\text{Род Б}) = 2 \text{ мг/л}$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18 \text{ ммоль}$; $C(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0.2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$) (Б)

Результаты исследований на стабильность катализатора проводили для системы с наибольшей каталитической активностью при 5-кратном повторе, где наночастицы отделялись магнитной сепарацией, промывались дистиллированной водой и повторно использовались, при этом каталитическая активность снизилась незначительно с 85% до 78% (рис. 9б).

В разделе 3.4 приведено сравнение каталитической активности оксидов железа в процессе фото-Фентон-подобного окисления Род Б, а именно влияние времени облучения УФ-светом на обесцвечивание раствора красителя при оптимальных условиях. Полученные экспериментальные данные в виде кинетических кривых окисления Род Б представлены на рис. 10а и б.

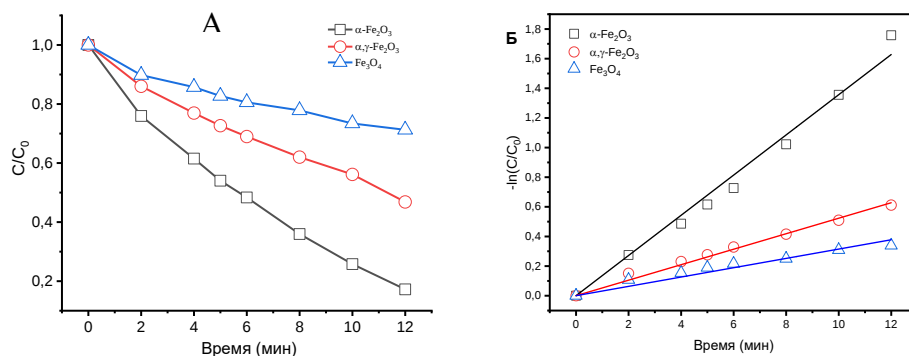


Рис. 10 – Кинетические кривые разложения Род Б за счет гетерогенного фото-Фентон процесса в присутствии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18 \text{ мМ}$; $C(\text{кат}) = 0.2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$) (А), полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых окисления Род Б на различных оксидах железа ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.18 \text{ мМ}$; $C(\text{кат}) = 0.2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$) (Б)

Константа скорости окисления Род Б на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 0.138 мин^{-1} , что в 2.6 раз выше чем на смешаннофазовом $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($k_{\text{наб}}=0.052 \text{ мин}^{-1}$) и в 4.3 раза, чем в случае процесса окисления красителя на магнетите ($k_{\text{наб}}=0.031 \text{ мин}^{-1}$). Из всех исследованных оксидов железа наибольшей активностью обладает $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированный электрохимическим растворением стальных электродов. Степень обесцвечивания раствора Род Б для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 82.8%, для смешанного фазового катализатора $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 53.2% и для Fe_3O_4 – 28.7% при содержании 0.2 г/л катализатора.

Из рис. 11 а и б видно, что при изменении параметров эксперимента с фиксированной массой катализатора зависимость константы скорости для всех трех образцов носит одинаковый характер, что означает схожесть механизма протекания фото-Фентон-подобного процесса для различных оксидов железа. Однако, в случае проведения процесса при различных массовых концентрациях катализатора, поведение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кардинально отличается от смешанно-фазового $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Вместе с тем, для $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 наблюдаются схожие зависимости. Для возможного объяснения такого поведения были проанализированы физико-химические свойства катализаторов для идентификации свойств, по которым материалы отличаются кардинально. Среди таких свойств можно отметить то, что у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соотношение на поверхности $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ составляет 1.27, тогда как для $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 – 0.67 и 0.77 соответственно. Таким образом наличие большого количества поверхностных форм Fe^{2+} будет способствовать протеканию реакции ионов двухвалентного железа (Fe^{2+}) с образованием $\cdot\text{OH}$. Однако в данном случае остается непонятным почему увеличение массовой загрузки для $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 не приводит к аналогичному эффекту. Вместо этого мы наблюдаем обратную зависимость.

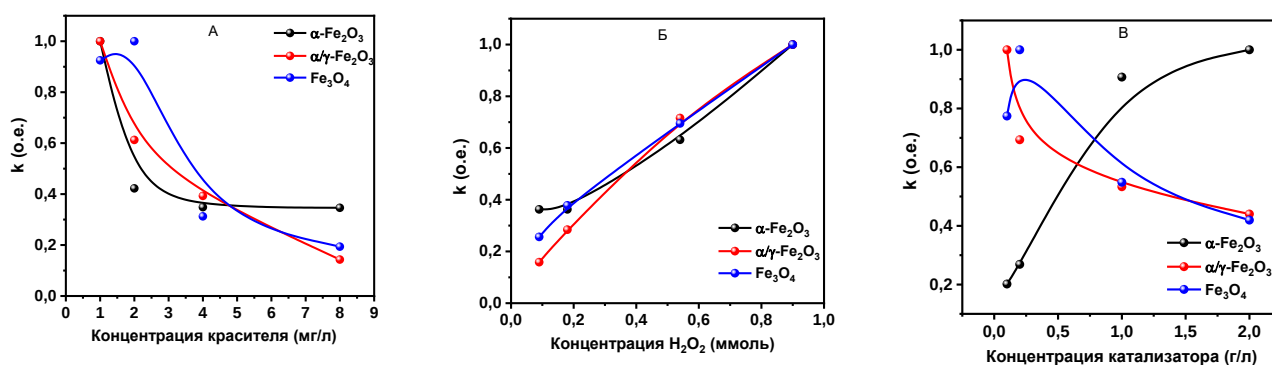


Рис. 11 - Зависимость константы скорости на различных оксидах железа от параметров эксперимента

Еще одним свойством, кардинально отличающим свойства $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 , является намагниченность. В случае с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ увеличение массы катализатора в растворе приводит к увеличению активных поверхностных центров, способствуя ускорению реакции. Тогда как высокая намагниченность $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 при увеличении массы катализатора в растворе неизбежно приводит к слипанию частиц катализатора с образованием агломератов, что в итоге способствует уменьшению активной поверхности и падению каталитической активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы характеристики электрохимически синтезированного гематита (α - Fe_2O_3) с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК- и оптической спектроскопии. Исследование морфологии и структуры показало, что α - Fe_2O_3 является фазово-чистым высококристаллическим порошком с ромбоэдрической (гексагональной) структурой, имеющим квазисферическую морфологию с размером частиц около 200-500 нм и размерами кристаллитов 64 нм. Порошок α - Fe_2O_3 проявляет слабое ферромагнитное поведение при максимальном приложенном магнитном поле 1 кЭ (M_{max}), равном 1.09 эме/г, остаточной намагниченностью 0.2 эме/г и коэрцитивной силой 0.036 кЭ. РФЭС анализ показал, что на поверхности α - Fe_2O_3 присутствуют кислородные вакансии, обуславливающие наличие железа в степенях окисления $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ с относительным соотношением 1.27. Рассчитанное значение оптической ширины запрещенной зоны электрохимически синтезированного α - Fe_2O_3 составляет 1.87 эВ.

2. Изучена каталитическая активность электрохимически синтезированного α - Fe_2O_3 при окислении Родамина Б за счет протекания гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса. Рассчитаны кинетические параметры процесса. Установлено, что при оптимальных значениях содержания катализатора, пероксида водорода и красителя достигается высокая скорость деградации $4.048 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ со степенью разложения красителя 99.15% за 6 минут. Показана высокая долговременная стабильность катализатора при 5 повторных циклах использования. Установлено, что константа скорости реакции кинетической модели псевдопервого порядка (k_n) увеличивается в 5 раз с 0.102 до 0.506 мин^{-1} при увеличении массовой концентрации с 0.1 до 2 г/л катализатора, а увеличение концентрации пероксида водорода с 0.18 до 0.9 ммоль приводит к росту константы скорости в 2.8 раз. Рассчитаны константы адсорбционного равновесия Ленгмюра-Хиншелвуда для процесса окисления Родамина Б на α - Fe_2O_3 в фото-Фентон-подобном процессе.

3. Исследованы характеристики смешаннофазового катализатора α/γ - Fe_2O_3 , синтезированного путем сжигания нитрат-органических прекурсоров с использованием глицина в качестве топлива. Морфологию синтезированных порошков α/γ - Fe_2O_3 исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии и установили, что образец имеет рыхлую чешуйчатую текстуру с большим количеством пор и состоит из крупных субмикронных агломератов костеподобной структуры, спеченных при высоких температурах в процессе синтеза. С использованием методов рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния, установлено что образец состоит из α - Fe_2O_3 с гексагональной структурой и γ - Fe_2O_3 с кубической структурой с соотношением фаз α - Fe_2O_3 : γ - Fe_2O_3 в количестве 79.6 мас. %:20.4 мас. % и средним размером кристаллитов α -фазы – 47.4 нм, а γ -фазы – 45.7 нм. Методом РФЭС показано, что поверхность смешаннофазового α/γ - Fe_2O_3 имеет кислородные вакансии. Порошок α/γ - Fe_2O_3 проявляет ферромагнитные свойства при комнатной температуре с коэрцитивной силой равной 383.2 Э, вектором намагниченности 28.6 эме/г и интенсивность остаточной намагниченности 9.7 эме/г.

4. Продemonстрирована каталитическая активность двухфазного $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при окислении красителя Родамина Б при различных условиях за счет гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса. Определены оптимальные параметры процесса окисления Родамина Б (концентрация пероксида водорода 0.9 ммоль, содержание $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.2 г/л) и исследована кинетика процесса при оптимальных условиях с использованием моделей псевдопервого и псевдвторого порядка. Установлено, что кинетика процесса удовлетворительно описывается моделью псевдопервого порядка. Двухфазный катализатор, содержащий 80 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 20 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, показал хорошую стабильность в течение пяти последовательных циклов использования с изменением активности примерно на 5%.

5. Осуществлен электрохимический синтез магнетита (Fe_3O_4) и исследованы его характеристики. Показано, что порошок Fe_3O_4 состоит из агломератов отдельных наночастиц квазисферической формы с распределением по размерам 20-60 нм. Образцы Fe_3O_4 имеют кубическую кристаллическую решетку шпинельного типа со средним размером кристаллитов около 14 нм. Установлено, что Fe_3O_4 проявляет суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре.

6. Исследован процесс гетерогенного фото-Фентон-подобного каталитического окисления Родамина Б на поверхности Fe_3O_4 . Изучено влияние концентрации пероксида водорода, Родамина Б и количества катализатора на кинетику гетерогенного фотостимулированного Фентон-подобного каталитического процесса. Кинетика процесса окисления Род Б удовлетворительно соответствует псевдопервому порядку при оптимальном количестве магнетита в растворе ($R^2=0.99$). Результаты показывают, что суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 способны работать в широком диапазоне концентраций красителя в присутствии 0.18 М H_2O_2 с высокой скоростью разложения. Было исследовано влияние различных экспериментальных параметров, таких как дозировка Fe_3O_4 , исходная концентрация Родамина Б и H_2O_2 , на эффективность процесса окисления Родамина Б за счет фото-Фентон-подобного процесса. В оптимальных условиях было достигнуто 85% обесцвечивание Родамина Б за 12 минут процесса. Суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 , синтезированные в одну, стадию обладают свойствами разделения и долговременной стабильностью, что делает их отличным вариантом для разложения органических загрязнителей.

7. Показано, что наибольшей каталитической активностью среди синтезированных оксидов железа при окислении Родамина Б за счет фотостимулированного Фентон-подобного процесса обладает электрохимически синтезированный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Константа скорости окисления Род Б на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 0.138 мин^{-1} , что в 2.6 раз выше чем на смешаннофазовом $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($k_{\text{наб}}=0.052 \text{ мин}^{-1}$) и в 4.3 раза чем в случае процесса окисления красителя на магнетите ($k_{\text{наб}}=0.031 \text{ мин}^{-1}$), при этом степень обесцвечивания раствора Род Б для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 82.8%, для смешанного фазового катализатора $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 53.2% и для Fe_3O_4 – 28.7% при содержании 0.2 г/л катализатора. Такая закономерность, вероятно, связана с изменением магнитных свойств синтезированных оксидов железа и соотношением на поверхности Fe^{2+} : Fe^{3+} .

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Обзорные статьи:

1. Electrochemical oxidation of azo dyes in water: a review / A.B. Isaev, N.S. Shabanov, **A.G. Magomedova**, P.V. Nidheesh, M.A. Oturan.- DOI 10.1007/s10311-023-01610-5 // Environmental Chemistry Letters.- 2023.- Vol. 21, No 5.- P. 2863-2911.

2. Исаев, А.Б. Новые технологии очистки сточных вод от красителей на основе окислительных процессов / А.Б. Исаев, **А.Г. Магомедова** // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. - 2022.- Т. 63, № 4.- С. 247-268.

Статьи:

3. Magnetically Separable Mixed-Phase α/γ -Fe₂O₃ Catalyst for Photo-Fenton-like Oxidation of Rhodamine B / **A. Magomedova**, A. Isaev, F. Orudzhev, D. Sobola, M. Rabadanov, A. Rabadanova, N. Shabanov, R. Emirov, S. Gadzhimagomedov, N. Alikhanov, K. Kasinathan. - DOI 10.3390/catal13050872 // Catalysts. - 2023.- Vol. 13, No. 5.- ID 872.- 13 p.

4. 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. - DOI 10.1002/slct.202301694 // ChemistrySelect. - 2023.- Vol. 8, No 30.- ID e202301694.- 7 p.

Тезисы докладов:

5. **Магомедова, А.Г.** Синтез α -Fe₂O₃ и исследование его активности в Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина Б/ А.Г. Магомедова, А.Б. Исаев - Текст: электронный // Матер. Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2023». – Москва: МАКС Пресс, 2023.- 1 с.- ISBN 978-5-317-06952-0.- URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2023/data/28790/uid503240_e0b8322c70936be547af2ed987160d920ddb2c17.doc (дата обращения 07.03.2024)

6. **Магомедова, А.Г.** Влияние переменного магнитного поля на окисление Родамина С с использованием реактива Фентона (H₂O₂+Fe²⁺) и системы фото-Фентон (H₂O₂+Fe²⁺+УФ-свет) / А.Г. Магомедова, А.А. Рабаданова. - Текст: электронный // Матер. Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2022». - Москва: МАКС Пресс, 2022. - 1 с.- ISBN 978-5-317-06824-0. - URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2022/data/25817/uid503240_e8886da2f977cc8e0c436e75f1b90b4ff6607aa1.doc (дата обращения 07.03.2024)

7. **Магомедова А.Г.** Синтез железосодержащих катализаторов и исследование их активности в Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина Б / А.Г. Магомедова, А.Б. Исаев, Ф.Ф. Оруджев // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. тез. X Междунар. науч. конф. Минск, 22–26 мая 2023 г.– Минск: А.Н. Вараксин, 2023. - С.73

8. **Магомедова, А.Г.** Исследование активности электрохимически синтезированного Fe₃O₄ в процессе фото-Фентон подобного разложения Родамина Б / А.Г. Магомедова, А.Б. Исаев, Ф.Ф. Оруджев. - Текст: электронный // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXIII Российской молодежной научной конф. с

международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения проф. В.Ф. Барковского. Екатеринбург, 24-27 апреля 2023 г.- Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2023 - С. 309.- ISBN 978-5-7996-3703-3

9. **Магомедова, А.Г.** Синтез α -Fe₂O₃ и исследование его активности в Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина С / А.Г. Магомедова, А.Б. Исаев // XVII Курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа: Сб. аннотаций, Москва, 20–23 марта 2023 года. - Москва: НИЦ "Курчатовский институт", 2023.–С. 158.

10. **Магомедова, А.Г.** Синтез α/γ -Fe₂O₃ и исследование его активности в Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина С / А.Г. Магомедова, А.Б. Исаев // Физикохимия - 2022: Сб. тез. докл. XVII Конф. молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва, 05–09 декабря 2022 г.– Москва: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2022.- С. 96-97. ISBN 978-5-00202-295-3.

11. Синтез α/γ -Fe₂O₃ и исследование его активности в Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина С / **А.Г. Магомедова**, А.А. Рабаданова, А.Б. Исаев, Р.М. Эмиров // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тез. докл., Москва, 05–08 апреля 2022 г.– Москва: ООО "Месол", 2022. – С. 100. - ISBN 978-5-6045474-5-8.

12. **Магомедова А.Г.** Электрохимический синтез пероксида водорода в растворе католита с использованием трубчатых графитовых электродов / А.Г. Магомедова. - Текст : электронный // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXXII Российской молодежной научной конф. с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения проф. А.А. Тагер. Екатеринбург, 19–22 апреля 2022 г.- Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2022.- С. 219.- ISBN 978-5-7996-3501-5.

13. **Магомедова, А.Г.** Влияние магнитного поля на окисление красителя Родамина С при действии УФ-облучением и пероксидом водорода / А.Г. Магомедова, А.А. Рабаданова, А.Б. Исаев // Химия и химическая технология в XXI веке : Матер. XXIII Международной научно-практической конф. студентов и молодых ученых им. выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2-х томах, Томск, 16–19 мая 2022 года. Том 2. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – С. 170-171. – ISBN 978-5-4387-1072-1.