

ОТЗЫВ

официального оппонента Козловой Екатерины Александровны
на диссертацию Магомедовой Асият Германовны «Влияние структуры и состава
гетерогенных железооксидных катализаторов на эффективность фото-Фентон-
подобного процесса окисления Родамина Б»,

представленную 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 посвящена синтезу и исследованию гетерогенных железосодержащих катализаторов для очистки воды от красителей с использованием процесса фото-Фентона. В настоящее время остро стоит проблема очистки воды от различных загрязнений. Очень распространенными загрязнителями являются различные красители, которые используются в текстильной промышленности. Перспективным способом очистки воды является генерация ОН-радикалов, за счет разложения пероксида водорода в гомогенной среде в присутствии ионов Fe^{2+} , с дальнейшим радикальным окислением органических загрязнителей – так называемый процесс Фентона. Использование гомогенного процесса Фентона, когда соли растворимые железа находятся в водном растворе, имеет ряд ограничений, таких как невозможность отделения гомогенного катализатора, возможность проведения процесса в очень узком диапазоне рН и большой избыток H_2O_2 , необходимый для проведения процесса окисления. Решить указанные выше проблемы позволяет использование для процесса Фентона гетерогенных железосодержащих катализаторов, в том числе фотокатализаторов, которые дополнительно активируются под действием света. Таким образом, разработка методов синтеза и исследование свойств и каталитической активности материалов на основе оксидов железа в гетерогенном фото-Фентон-подобном процессе окисления является актуальной является важной и **актуальной** задачей современной физической химии и материаловедения.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа имеет классическую **структуру** и состоит из введения, трех глав, заключения, списка обозначений и сокращений и списка литературы из 289 наименований. Работа изложена на 141 страницах машинописного текста, включает 13 таблиц и 42 рисунка.

Во введении автор демонстрирует актуальность исследуемой темы и представляет степень ее разработанности, осуществляет постановку цели и задач, дает краткую характеристику выполненной научной работы и перечисляет положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором автор последовательно дает представление о современных окислительных процессах для очистки воды. Проанализированы литературные данные, касающиеся исследований современных процессов окисления и их использования для удаления органических красителей из сточных вод. Так, автор описывает свойства классической гомогенной системы Фентона, а затем переходит к свойствам комбинированных систем Фентона, таких, как фото-Фентон, соно-Фентон и т.д. Проводится сравнительный анализ и описываются достоинства и недостатки различных видов гомогенных и гетерогенных систем Фентона. На основании представленных в литературном обзоре данных еще раз производится постановка задач диссертационной работы. Следует отметить, что в обзоре литературы представлены самые современные публикации по тематике работы.

Во второй главе содержатся описания экспериментальной части работы, включая перечень используемых приборов и средств измерения, список исходных веществ и степень их чистоты, методики синтеза железосодержащих катализаторов. Представлены методики измерений РФА, СЭМ, СДО, КР, ИК, РФЭС и магнитных характеристик синтезированных материалов. Тщательно описана методика проведения экспериментов по окислению красителя при фото-Фентон-подобном гетерогенном каталитическом процессе: даны спектральные характеристики используемого источника излучения, показано, как строились калибровочные графики для определения концентрации красителя.

Третья глава является основной частью диссертационной работы. Данная глава состоит из трех подразделов, последовательно описывающих свойства трех синтезированных каталитических систем – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . В каждом подразделе автор сначала представляет данные по исследованию катализаторов комплексом физико-химических методов, включая электронную микроскопию, РФА, РФЭС, спектроскопию комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопию. Далее идет описание кинетических закономерностей, полученных при использовании катализаторов в процессе гетерогенного фотостимулированного разложения красителя Родамина Б. Так, автором были определены кинетические параметры процесса окисления Родамина Б при протекании фото-Фентон-подобного процесса, представленные в виде зависимости скорости от различных начальных параметров процесса, таких, как начальная концентрация исходного субстрата, загрузка катализатора и концентрация перекиси водорода. В заключении главы автор дает сравнительный анализ каталитической активности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 и делает вывод о наиболее перспективной каталитической системе и об оптимальных условиях процесса деструкции красителя Родамина Б.

Полученные автором научные результаты работы обладают **высокой степенью значимости для науки и практики**. Так, полученные результаты по электрохимическому синтезу наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 могут быть использованы в процессах переработки железного шлама с целью получения ценного продукта, а данные о свойствах и структуре оксидов железа, синтезированных различными способами, могут быть использованы при разработке различных композиционных материалов и магниточувствительных датчиков. В ходе проделанной работы были 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.

Научная новизна работы обусловлена разработкой новых методов синтеза двухфазного катализатора гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)/маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) методом сжигания с использованием нитрат-органических прекурсоров и прямого электрохимического синтеза магнетита (Fe_3O_4) из железного шлама. В работе впервые было показано, что наличие кислородных вакансий обуславливает высокую каталитическую активность в процессе гетерогенного фото-Фентон-подобного окисления Родамина Б.

Степень достоверности и обоснованности научных положений, основных выводов и результатов, сформулированных в работе. Полученные в работе результаты являются достоверными, поскольку автор диссертации использует современное научное оборудование, результаты различных физико-химических исследований согласуются между собой. Описанные автором данные обладают воспроизводимостью. Кроме того, достоверность полученных данных и их интерпретация подтверждается публикациями результатов в международных рецензируемых изданиях и представлением их на научных конференциях различного уровня. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК (в том числе 2 обзорные статьи), и тезисы докладов 9 конференций.

Автореферат соответствует основным положениям диссертационной работы и составлен с соблюдением всех установленных требований.

В целом, диссертационное исследование логично структурировано и грамотно изложено.

Вместе с тем, по тексту диссертации следует высказать ряд **вопросов и замечаний**:

1. Общепринятым для описания процессов очистки воды методом Фентона является термин AOPs (advanced oxidation processes), в переводе «усовершенствованные окислительные процессы». Следовало бы дать определение данного термина во введении, а не в обзоре литературы.

2. Во введении следовало бы более четко обосновать научную новизну работы.
3. На стр. 16 и в других частях обзора литературы, например, в Таблице 1.2, приводятся численные значения величин с избыточным количеством значащих цифр, например, «98,35%» или «99,25%». В целом следовало бы давать одинаковое количество значащих цифр для параметра α внутри одной таблицы.
4. На стр. 19 следовало бы дать определение терминам «прямые», «активные» и «дисперсные» красители. Кроме того, на стр. 35 в выводах к обзору литературы следовало бы более четко сформулировать научную проблему, которую необходимо решить.
5. Стр. 41, раздел 2.6. Указано, что объем реакционной смеси составлял 50 мл, а объем одной пробы – 5 мл, причем пробы отбирали каждые 2 минуты. При времени реакции 12 минут объем реакционной суспензии после взятия проб падает больше, чем в 2 раза. Влияет ли это как-то на кинетические закономерности окисления?
6. На рисунках 3.6 (А, В, Г), 3.15 (А, В, Г) и на других иллюстрациях с кинетическими зависимостями разложения Родамина Б следовало бы указывать погрешность измерения концентрации красителя. Так же следовало бы показать погрешность на рисунках, описывающих стабильность катализаторов, например, на Рис. 3.10 Б и 3.34.
7. Рисунок 3.7 и другие рисунки с аппроксимацией. Константы скорости указаны с 3 значащими цифрами. Насколько обоснована такая точность, следовало бы указывать стандартное отклонение рассчитанных величин. То же замечание относится, например, к Таблицам 3.2, 3.3, 3.5, 3.6, 3.7. При этом безусловно положительным фактом является то, что автор указывает коэффициенте детерминации R^2 .
8. Рисунок 3.9. Судя по точности аппроксимации и характеру расположения на графике экспериментальных точек, предложенная модель явно является неудачной. На Рис. 3.17 Б для концентрации 1 мг/л следовало бы исключить из аппроксимации 2 последние экспериментальные точки. То же касается и Рис. 3.18 для концентрации 8 мг/л. Кроме того, возникает вопрос, чем обусловлены формы кривых на Рис. 3.37. Несут ли данные кривые какую-либо смысловую нагрузку?
9. Стр. 63. Насколько обоснованно давать значения фазового состава с точностью в 3 значащих цифры, нельзя ли было указать отношение фаз 20 и 80 масс. %?
10. Основной вопрос по представленному исследованию: изучалась ли удельная поверхность по БЭТ трех описываемых образцов α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄? Для гетерогенного катализа удельная поверхность образцов имеет принципиальное влияние на активность, поэтому данная информация очень важна.

Тем не менее, высказанные замечания носят дискуссионный либо рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертации. Работа по совокупности и степени обоснованности научных положений, основных результатов и выводов представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, содержащую ценные в теоретическом и практическом плане сведения о гетерогенных катализаторах процесса фото-Фентона. Диссертационная работа выполнена с применением современных физико-химических методов исследования, а сделанные выводы не противоречат результатам исследования и являются вполне обоснованными.

Заключение

Диссертационная работа Магомедовой Асият Германовны «Влияние структуры и состава гетерогенных железооксидных катализаторов на эффективность фото-Фентон-подобного процесса окисления Родамина Б», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15. Химия твердого тела и 1.4.4. Физическая химия, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития химии твердого тела и физической химии. Диссертационная работа полностью соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Магомедова А.Г., вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15. Химия твердого тела и 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Козлова Екатерина Александровна

доктор химических наук, специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (ИК СО РАН)

Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 5.
Телефон: +7(383)326-95-43
Электронная почта: kozlova@catalysis.ru

26.04.2024 г.

Подпись в.н.с., д.х.н. Е.А. Козловой удостоверяю

Ученый секретарь ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (ИК СО РАН),

к.х.н.



/ Ю.В. Дубинин/