

ОТЗЫВ

официального оппонента Толочко Олега Викторовича на диссертационную работу 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

Актуальность диссертационной работы. Использование реактива Фентона и процессов, основанных на генерировании гидроксильных радикалов при каталитическом разложении пероксида водорода с использованием различных подходов, имеют хорошие перспективы для разработки на их основе современных технологий очистки сточных вод от органических соединений. Гетерогенные Фентон подобные материалы с магнитными свойствами, представляющие собой твердые катализаторы разложения пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов, являются многообещающей альтернативой реактива Фентона и которые позволяют решить проблемы гомогенного процесса Фентона, включая узкий диапазон pH, большое количество шлама гидроксида железа и трудности с восстановлением катализаторов. При исследовании гетерогенных Фентон-подобных катализаторов акцент делается на получении устойчивых к выщелачиванию железа материалов, сочетающих высокую каталитическую активность и низкую стоимость. Выщелачивание железа приводит к падению активности, срока эксплуатации катализатора и вторичному загрязнению сточных вод солями железа. Исследование Фентон-подобных гетерогенных систем имеет хорошую перспективу в ближайшем будущем, поскольку они обладают рядом привлекательных свойств, таких как переработка катализатора при исчерпании эксплуатационного ресурса, легкое разделение сточных вод и катализатора в случае, если он обладает магнитными свойствами, относительно низкая стоимость. В связи с этим, тема представленной к защите диссертационной работы Магомедовой А.Г. имеет большое практическое значение, а ее актуальность для понимания особенностей синтеза железооксидных катализаторов, процессов, протекающих на поверхности катализаторов с участием пероксида водорода и органических соединений, повторного использования и разделения катализаторов при создании систем очистки воды представляется очевидной.

Научная новизна работы. В диссертационной работе впервые предложен метод синтеза катализатора, состоящего из двух фаз оксида железа гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), с использованием метода сжигания нитрат-органических прекурсоров; с использованием различных физико-химических методов исследования поверхности

катализаторов, в частности, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что железоксидные катализаторы характеризуются наличием кислородных вакансий роль которых при окислении Родамина Б за счет фото-Фентон-подобного процесса также обсуждена.

Практическая значимость диссертационной работы. Методики синтеза железоксидных катализаторов, разработанные в работе Магомедовой А.Г., могут быть использованы при получении оксидов железа и их использования в различных приложениях, а теоретические основы окисления красителя Родамина Б при использовании гетерогенных фото-Фентон-подобных систем могут быть использованы при разработке технологии очистки природных и сточных вод от органических соединений.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций. Достоверность и обоснованность научных положений, выносимых на защиту, подтверждается использованием широкого спектра различных современных инструментальных физико-химических методов исследования магнитных, фазовых, морфологических, поверхностных свойств и каталитической активности оксидов железа в гетерогенном фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа Магомедовой А.Г. состоит из введения, трех глав, включая литературный обзор, методику эксперимента и обсуждение полученных экспериментальных результатов, заключения и списка литературы из 289 наименований и изложена на 141 страниц печатного текста (в том числе 42 рисунка, 13 таблиц).

Во введении показана актуальность выбранной темы исследования, определена цель работы и ее задачи, сформулирована научная новизна и основные положения, выносимые на защиту; кратко описаны методы исследования, использованные в работе; дана оценка практической и теоретической значимости результатов работы.

Первая глава посвящена обзору современных окислительных процессов, используемых для удаления красителей из водных растворов. Рассмотрены вопросы использования реактива Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) и процессов на его основе. Особое внимание при этом уделено использованию гетерогенных Фентон-подобных систем, в том числе и с использованием оксидов железа. Первая глава заканчивается выводами на основе анализа опубликованных результатов по проблеме, исследуемой в диссертационной работе, и

обоснованием предполагаемых решений существующих проблем и недостатков использования как гомогенных, так гетерогенных систем на основе процесса Фентона.

Вторая глава посвящена экспериментальной части диссертационной работы. Приведен весь перечень оборудования, реактивов и материалов, использованных в работе. Подробно описаны методика синтеза оксидов железа: гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), двухфазного оксида железа (смеси гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)/маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)) и магнетита Fe_3O_4 . Приведены методики характеристики оксидов железа и методики определения концентрации Родамина Б для определения каталитической активности синтезированных образцов.

Третья глава посвящена обсуждению полученных экспериментальных данных и состоит из четырех разделов, где первые три раздела посвящены обсуждению магнитных, фазовых, морфологических, поверхностных свойств синтезированных оксидов железа с использованием различных физико-химических методов, а также их каталитической активности в фото-Фентон подобном процессе окисления Родамина Б. Четвертый раздел посвящен сравнительной характеристике всех синтезированных оксидов железа в фото-Фентон подобном процессе окисления Родамина Б. Следует отметить, что автором достаточно подробно изучены структурные, фазовые и поверхностные свойства синтезированных оксидов железа и предпринята попытка связать данные свойства с каталитической активностью. В заключении приведены выводы по диссертационной работе, которые четко структурированы и изложены.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, результаты проведенных исследований, выводы и публикации автора в рецензируемых изданиях по материалам диссертационной работы, включающие две обзорные статьи и две исследовательские статьи, а также тезисы докладов на различных конференциях, включающих 9 наименований, что позволяет судить о достаточной апробации диссертационной работы.

В целом, подводя итог, можно отметить, что диссертационная работа выполнена на достаточно высоком научном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования твердых тел, а результаты экспериментальных исследований хорошо структурированы, думаю, что достаточно подробно обсуждены и изложены в логичной последовательности.

Замечания и рекомендации по диссертационной работе:

1. При характеристике образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированного электрохимическим растворением железного шлама было обнаружена наличие примесей хлорида натрия (данные элементного картирования и рентгенограмма), возникает вопрос не оказывает ли влияние наличие на NaCl на каталитическую активность. Я думаю, что хлорид натрия можно было бы легко удалить путем растворения. С чем связано его наличие в образце?
2. Как было использовано уравнение Шерера для расчета размера кристаллитов? Почему были выбраны именно плоскости (311)? Учитывалось ли приборное уширение?
3. Осуществляли ли исследования структурной стабильности оксидов железа с использованием рентгенографический анализ после 5 циклов использования?
4. В целом необходимо более глубокое исследование структуры и фазового состава наночастиц, синтезированных различными методами. Не очень понятно почему не были использованы такие методы как Мессбауэровская спектроскопия и ПЭМ. Методом РФА практически невозможно отличить гамма Fe_2O_3 и магнетит, особенно в случае наночастиц. На поверхности практически всегда присутствует гидроксиды железа.
5. Какова роль кислородных вакансий на поверхности синтезированных образцов оксидов железа в реакциях Фентона или фото-Фентона?
6. В некоторых местах диссертационной работы просто отображены результаты экспериментальных исследований без их достаточного анализа и интерпретации. Например, было установлено, что при синтезе методом сжигания нитрат-органических прекурсоров происходит формирование смешанно-фазового оксида $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Какую роль играет каждая из этих фаз α и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в фото-Фентон подобном процессе? Fe^{3+} и Fe^{2+} были идентифицированы путем деконволюции пиков РФЭС, каковы функции этих катионов соответственно? Почему не была синтезирована и исследована отдельно фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$?
7. Не происходит ли выщелачивание ионов железа при использовании в фото-Фентон подобном процессе в качестве катализатора? Как влияет pH раствора на данный процесс?
8. В диссертационной работе при оценке эффективности процесса окисления родамина Б использованы различные термины «степень разложения», «деградации» или «степень обесцвечивания». Уместно ли использование различных терминов в работе? Следовало бы придерживаться единой терминологии. Хотелось бы отметить также, что в работе не представлены сведения о возможных продуктах окисления родамина Б. Каковы продукты окисления родамина Б?

Нужно отметить, что приведенные замечания носят рекомендательный характер и ориентированы на возможный будущий фокус исследовательской работы автора диссертационной работы, и они не снижают общего положительного мнения.

Заключение

Диссертационная работа Асият Германовны Магомедовой на тему: «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 изложены новые обоснованные научные данные и выводы, и имеет решение научных задач, результаты которых имеют большое значения для разработки и использования катализаторов на основе оксидов железа. Диссертационная работа Магомедовой Асият Германовны отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., №842 с изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15. Химия твердого тела и 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент  Толочко Олег Викторович

Доктор технических наук (специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов)

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Профессор Высшей школы физики и технологии материалов

Адрес: 195251, г.Санкт-Петербург, ул.Политехническая, дом 29.

Тел: +7 (904) 515-41-92

e-mail: tolochko_ov@spbstu.ru

Подпись официального оппонента Толочко Олега Викторовича заверяю:

