

ОТЗЫВ

Чаусова Федора Федоровича

на автореферат диссертации Газизяновой Алины Рафаеловны

«Синтез и свойства комплексообразующих носителей на основе оксигидроксида алюминия, поверхностно-модифицированного фосфоновыми кислотами»

на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

1.4.1. – Неорганическая химия

Диссертационная работа А. Р. Газизяновой посвящена созданию высокоэффективных сорбентов и носителей катализаторов на основе нанодисперсного бёмита (оксигидроксида алюминия). Для повышения сорбционной способности использована поверхностная модификация бёмита органополифосфовыми кислотами. Автором предложен метод лабораторного получения нанодисперсного бёмита и его поверхностной модификации органополифосфовыми кислотами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ). Обстоятельно изучена сорбция ионов Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II), Ca(II), и Mg(II) модифицированным бёмитом. Всё это позволяет предложить модифицированный бёмит как сорбент для извлечения и концентрирования ионов металлов. Также можно предположить, что модификация поверхности бёмита палладием позволит создать новые катализаторы.

Выбранная тема является актуальной, поскольку поиск новых эффективных сорбентов и технологий их производства важен для решения проблемы очистки сточных вод, гидрометаллургического извлечения металлов и создания новых катализаторов.

Для решения поставленных задач автором выбраны адекватные методы исследования: рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия и рентгенофлуоресцентный элементный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК-спектроскопия, синхронный термический анализ, исследования адсорбции различными методами. Выбор этих методов хорошо обоснован автором. Выбранные методы исследования эффективно дополняют друг друга, дают ценную информацию о структуре поверхности, механизмах модификации поверхности органофосфовыми кислотами и адсорбции ионов металлов. В целом, это позволяет получить достоверные результаты и сделать обоснованные выводы. Основные результаты, изложенные в автореферате диссертации, опубликованы в авторитетных отечественных журналах.

Рассмотренная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи – создания новых сорбентов и исследования их адсорбционных свойств, имеющей значение для развития неорганической химии.

Вместе с тем, по данной диссертации необходимо сделать некоторые замечания.

1. Проведённые автором диссертации исследования методом РФЭС, представленные спектры и их интерпретация малоинформативны, а местами ошибочны. К ошибкам следует отнести некорректное обозначение «KLL» на обзорном спектре (кривая 1 на рис. 4а автореферата) линии в области $E_B = 300$ эВ. По данным спектра $P2p$ бёмита, модифицированного НТФ (кривая 2 на рис. 4б автореферата) вклады атомов фосфора в свободных и связанных с поверхностью бёмита состояниях равны, то есть половина атомов фосфора связана с атомами алюминия на поверхности бёмита. Это противоречит предложенной автором диссертации схеме связывания НТФ с поверхностью бёмита одной фосфонатной группой (рис. 9 автореферата). По данным спектра $N1s$ бёмита, модифицированного НТФ (кривая 2 на рис. 4в автореферата) примерно половина атомов азота связана с атомами алюминия на поверхности бёмита, что хорошо согласуется с высокой электроноакцепторной активностью алюминия. Однако связь $N \rightarrow Al$ не отражена автором диссертации в предложенных (на рис. 9 автореферата) схемах модификации поверхности.

2. Приведённые данные по константам устойчивости комплексов ионов металлов

с НТФ в растворах (табл. 5 автореферата) не внушают доверия, поскольку резко отличаются от авторитетных литературных данных, например, [К. Popov, H. Rönkkömäki, L. H. J. Lajunen. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 10. P. 1641–1677], а корректные ссылки на публикации автором диссертации не приведены.

3. Проведённый автором диссертации литературный обзор в части структуры комплексов органофосфоновых кислот с металлами существенно неполон. Как результат, в обсуждении возможных схем связывания ионов металлов модифицированным бёмитом присутствуют странные утверждения. Например, автор предполагает, что комплексы, содержащие восьмичленный хелатный цикл (рис. 9б автореферата) малоустойчивы, а наиболее прочными являются комплексы с пятичленными хелатными циклами (рис. 9в, г автореферата). Между тем, достаточно давно показано, что для атомов Fe(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) наиболее устойчивыми являются именно комплексы с восьмичленными циклами [Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. Синтез, структура и свойства нитрило-трис-(метилефосфонато)-триакважелеза(II) $\{Fe[\mu-NH(CH_2PO_3H)_3](H_2O)_3\}$ – ингредиента защитных противокоррозионных покрытий на поверхности стали // Кристаллография. 2015. – Т. 60. – № 6. – С. 915–921; Chausov F.F., Lomova N.V., Dobysheva L.V. et al. Linear organic/inorganic iron(II) coordination polymer based on Nitrilotris(Methylenephosphonic acid): Spin crossover induced by Cd doping // Journal of Solid State Chemistry. 2020. V. 286. Article Number 121324] и др. В целом, предположения автора диссертации о структуре возможных поверхностных комплексов металлов с органополифосфоновыми кислотами выглядят совершенно произвольными и противоречат содержащимся в диссертации спектроскопическим данным. Автор диссертации почему-то не рассматривает возможность изменения режима координации лиганда при взаимодействии модифицированного бёмита с ионами металлов в растворе из-за конкуренции последних с атомами алюминия поверхности бёмита. Также, диссертант не рассматривает возможность участия атомов кислорода одной и той же фосфонатной группы в координации нескольких атомов металла, хотя такие структуры хорошо известны.

По моему мнению, эти спорные фрагменты диссертации можно было бы просто исключить без потери её научной ценности и достоверности. Поэтому эти замечания не снижают существенно научное качество диссертации.

Судя по рассмотренному автореферату, диссертация А. Р. Газизяновой «Синтез и свойства комплексообразующих носителей на основе оксигидроксида алюминия, поверхностно-модифицированного фосфоновыми кислотами» соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата химических наук «Положением о присуждении ученых степеней», утверждённым Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (в редакции от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020) «О порядке присуждения ученых степеней», а Алина Рафаеловна Газизянова заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории электронной структуры поверхности отдела физики и химии поверхности физико-технического института ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН», доктор химических наук (1.4.1. – неорганическая химия)



Чаусов Федор Федорович

426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
Тел. +7 (909) 067-64-39, E-mail: chaus@udman.ru

Вход. № 05-8031
«24» 05 2024 г.
подпись *Алина*



Чаусов ФФ
21.05.24

ПАСПОРТ ПОВЕРЯЮ

КАДРОВ

ВОРОНЦОВА О.С.