#### ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Мурзина Петра Дмитриевича на тему: «Влияние гетеровалентного катионного допирования на активность диоксида титана в молекулярных фотопроцессах в гетерогенных системах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

В представленной работе приведены результаты исследования фотохимической активности четырех серий диоксида титана, допированного скандием (Sc), алюминием (Al), ниобием (Nb) и ванадием (V), а также серии образцов, совместно допированных скандием и ванадием (Sc/V).

# Актуальность темы выполненной работы.

За долгие годы изучения свойств диоксида титана, классического фотокатализатора, выяснилось, что для повышения его эффективности перспективна его модификация путем допирования атомами различных элементов. Безусловный научный и практический интерес представляет создание и исследование материалов с новыми фотокаталитическими характеристиками, возникающими в результате комбинирования электронных свойств допантов в используемой фотокаталитической матрице. Именно это делает диссертационную работу Мурзина П.Д. действительно актуальной.

### Новизна полученных результатов.

Впервые систематически проведено исследование влияния допирования скандием, ниобием, ванадием и алюминием на фотокаталитическую активность в заданном диапазоне концентраций допанта для диоксида титана в одной кристаллической фазе. Впервые для характеризации материалов использован уникально широкий спектр экспериментальных методик.

Достоверность полученных данных и результатов базируется на высоком методическом уровне, который был обеспечен использованием всего арсенала современных физико-химических методов исследования, предоставляемого Научным Парком СПбГУ. Результаты данной работы докладывались на семи международных конференциях, обсуждались на четырёх международных школах-семинарах, были опубликованы в рецензируемых журналах.

## Общая характеристика работы

Диссертация Мурзина П.Д. состоит из введения и четырех глав.

**В первой главе** проведен анализ литературы, относящейся к теме диссертационной работы. Литературный обзор является достаточно полным, логически выверенным, дающим читателю полноценный материал для быстрого вхождения в тему исследования. Судя по обзору, автор диссертации хорошо знаком с современными представлениями о допировании как способе изменения фотоактивности диоксида титана.

Глава 2, где описан синтез и физико-химическая характеризация допированных материалов составляет важную часть диссертации и прекрасно иллюстрирует те усилия, которые были предприняты для создания уникальных объектов исследования и изучения свойств. структурных И электронных Подробно описан фотостимулированного дефектообразования, на основе которого возможно качественное сравнение близких по структуре образцов. Детальность и качество представления результатов физико-химической характеризации в параграфе 2.2 находятся на высоком уровне. Фактически можно самостоятельно изучать свойства всех исследованных материалов. Сильной стороной работы является логичность выбора допантов и использование комплекса современных спектральных приборов, включая спектроскопию ЭПР и измерения работы выхода, что крайне редко встречается в стандартных работах по изучению влияния допирования полупроводниковых материалов.

третье главе приведен сравнительный анализ всех полученных экспериментальных данных с целью выявления общих закономерностей изменений свойств диоксида титана от концентрации допанта. Автор рассматривает катионное монодопирование трёхвалентными примесями (Al-TiO2. и..Sc-TiO2.), пятивалентными примесями (Nb-TiO2 и V-TiO2)...и совместное допирование ..трёх и пятивалентными примесями...( Sc/V-TiO2 ). Важнейшим результатом данной главы стал вывод о существовании максимума на зависимости фотоактивности от концентрации допанта .для всех исследованных серий, причем положение этого максимума варьируется в зависимости от допанта. Вместе с тем, логичное предположение об аддитивности повышения фотокаталитической активности диоксида титана при одновременном введении 2-х трёх и пятивалентных допантов не оправдалось, даже при различных соотношениях Sc/V. При осмыслении этого результата автор подчеркивает ключевую роль взаимной компенсации дефектов допантов и «биографических» дефектов TiO2.

**В четвертой главе** на основании проведённых исследований диоксида титана, допированного трёх и пяти валентными катионными примесями, обобщены и сформулированы окончательные выводы. В свою очередь эти выводы легли в основание 4-х положений, выносимых на защиту:

В целом, диссертация Мурзина П.Д. является законченным научным исследованием, безусловно актуальным, имеющим научную и практическую ценность, а полученные результаты обладают научной новизной.

К достоинствам диссертации относятся последовательность и логичность построения, лаконичность изложения и обоснованность выводов. Диссертация прекрасно оформлена, легко читается, текст тщательно выверен, что при условии большого объема материала, является несомненным достоинством работы. Защищаемые положения убедительно обоснованы, а новые результаты не противоречат известным представлениям физики конденсированного состояния.

В научном плане совокупность полученных автором результатов создают прочный фундамент для прогнозирования и создания новых фотокаталитических систем с хорошо контролируемыми фотофизическими и улучшенными функциональными свойствами. Диссертация безусловно является существенным научным вкладом в физику конденсированного состояния.

**Вопросы и замечания по диссертационной работе.** К работе имеются несколько вопросов и замечаний:

- 1. Поясните, пожалуйста, утверждение «Таким образом, при гетеровалентном допировании должно происходить энергетическое перераспределение дефектных состояний в локальном поле допанта.» на стр. 19.
- 2. Как согласуются Ваши результаты с моделью «Оптимальной области концентраций допанта в зависимостиот размера частиц» .J. Z. Bloh, R. Dillert, and D. W. Bahnemann, "Designing Optimal Metal-Doped Photocatalysts: Correlation between Photocatalytic Activity, Doping Ratio, and Particle Size," 2012, J. Phys. Chem. C, vol. 116, no. 48, pp. 25558–25562.
- 3. Вопрос о синтезе: может ли темновое подкисление раствором соляной кислоты до pH=3 повлиять на фотоактивность допированного диоксида титана?
- 4. Как Вы объясняете присутствие сигнала C(1s) углерода в спектрах РЭС допированного диоксида титана? Какова природа этого углерода? Не является ли он «биографическим» допантом?
- 5. Можно ли было оценить степень аморфности образцов по рентгеноструктурным данным?
- 6. Термины «трехвалентное» и «пятивалентное» допирование представляются неудачными.

### Заключение

Диссертация Мурзина Петра Дмитриевича на тему: «Влияние гетеровалентного катионного допирования на активность диоксида титана в молекулярных фотопроцессах в гетерогенных системах» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Мурзин Петр Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

1/ mule

Председатель диссертационного совета

Д. ф.-м.н., доцент, профессор с возложенными обязанностями заведующего кафедрой Фотоники

Чижов Юрий Владимирович

Дата: 15 ноября 2020