

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Цыганенко Алексея Алексеевича на диссертацию Штарева Дмитрия Сергеевича на тему «Фотостимулированные процессы в объеме и на поверхности висмутатов щелочноземельных металлов в гетерогенных системах», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В работе представлены и обобщены результаты исследований нового класса фотоактивных материалов – висмутатов щелочноземельных металлов и зависимость их свойств от состава и структуры. Разрабатываются научные основы создания новых фотоактивных материалов, активных в видимой области спектра твердотельных фотокатализаторов, находящихся все более широкое применение в различных областях человеческой деятельности от энергетики и электроники до экологии и медицины, что обуславливает актуальность данного исследования.

Построение диссертации традиционно. Она состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 320 страниц, в том числе 35 таблиц и 143 рисунка. Библиографический список содержит 225 наименований.

Первая глава представляет собой литературный обзор работ, где представлены результаты исследований оптических, структурных, и фотокаталитических свойств висмутатов щелочноземельных металлов и гетероструктур на их основе. Проведенный анализ более двух сотен источников позволил убедиться в отсутствии данные о свойствах гетероструктур на основе висмутатов ряда металлов, о неполноте и отчасти о противоречивости информации о фазовых диаграммах, зонной структуре, и тем более о фотокаталитических свойствах самих висмутатов и гетероструктур на их основе. Проанализированы различные способы получения висмутатов щелочноземельных металлов.

Во **второй главе** диссертации описывается методика экспериментов, происхождение использованных материалов способы приготовления исследуемых гетероструктур, методы их характеристики и определения фотокаталитической активности. Впервые успешно применены методы получения висмутатов металлов путем пиролитического синтеза из органических прекурсоров и путем твердофазного синтеза из нитратов

висмута и щелочноземельных металлов. Впечатляет широкий ряд используемых экспериментальных методик, включающий рентгеноструктурный анализ, электронную микроскопию, спектроскопию диффузного отражения и КР, ИК-спектроскопию, спектроскопию люминесценции, спектроскопию электрохимического импеданса, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, определение удельной поверхности и распределения частиц по размерам, а также хроматографическое разделение продуктов фотокаталитических реакций.

Третья глава посвящена изучению оптических, структурных и диэлектрических свойств висмутатов щелочноземельных металлов и уточнению их зонной структуры. Используя широкий комплекс методов автор установил зонные структуры десятка висмутатов различных щелочноземельных металлов: магния, кальция, стронция и бария и исследовал люминесцентные свойства некоторых из них. По данным люминесценции и фотоокрашивания был обнаружен эффект фотостимулированного дефектообразования двух висмутатов стронция. Показано, что с применением методов пиролитического и твердофазного синтеза можно эффективно управлять степенью дефектности катионной подрешетки висмутатов щелочноземельных металлов и получать фазово однородные висмутаты некоторых из них. Продемонстрирована возможность управления зонной структурой и оптическими свойствами висмутатов магния и кальция путем изменения соотношения катионов в катионной подрешетке.

Центральное место в диссертации занимает **четвертая глава**, содержащая результаты исследования механизмов фотостимулированных процессов и их связи со свойствами висмутатов щелочноземельных металлов.

С применением широкого ряда экспериментальных методов показано, что механизм фотокаталитического действия большинства висмутатов заключается в образовании супероксидного радикала в качестве восстановительной полуреакции и прямого переноса фотодырки и изменения степени окисления висмута или образования кислорода и перекиси водорода в качестве окислительной полуреакции. Показано, что фотокаталитическая активность $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ может быть увеличена путем добавления жертвенного агента, содержащего оксалат-ион.

Фотостимулированные процессы восстановления углекислого газа на поверхности висмутата бария BaBi_2O_4 исследованы с использованием

хроматографического анализа продуктов и ИК-спектроскопии поверхности. Обнаружено образование ряда углеводов в результате происходящих реакций.

Сравнительно короткая **пятая глава** обобщает полученные результаты для определения взаимосвязи между шириной запрещенной зоны и потенциалами валентной зоны и зоны проводимости для висмутатов различных щелочноземельных металлов.

Интересным результатом работы, на наш взгляд, представляется не раз упоминаемое в работе аномальное уменьшение оптического поглощения висмутата стронция в диапазоне 330-370 нм. На основании изучения спектров люминесценции автор предлагает оригинальное объяснение этого явления. По его мнению, наблюдаемая аномалия спектров диффузного отражения связана с люминесценцией $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$: при регистрации СДО в диапазоне 330-370 нм образец люминесцирует, что спектрофотометром регистрируется как увеличение «отраженного» света, то есть уменьшению поглощения. Это возможно, поскольку использованные в его работе и ряде публикаций спектрофотометры регистрируют все излучение диффузно отраженное образцом, а монохроматором регулируется лишь длина волны падающего луча. Казалось бы, это объяснение можно было бы легко проверить, помещая при регистрации СДО перед детектором светофильтры, отсекающие ту или иную спектральную область. Были ли предприняты подобные попытки?

Альтернативным объяснением, на наш взгляд, является следствие сильной зависимости коэффициента рассеяния от длины волны, когда, как следует из цитируемой в работе ссылки [130], формула Кубелки-Мунка не работает, а на краю собственного поглощения можно ожидать сильных вариаций показателя преломления, а значит и рассеяния на частицах висмутата. С подобным явлением нам довелось столкнуться при изучении ИК-спектров сильно рассеивающих объектов [Materials Chemistry and Physics 261 (2021) 124235, p.1-9].

Описывая данные ИК-спектроскопии применительно к изучению восстановления углекислого газа на поверхности висмутата бария, автор не приводит описания конструкции использованной ячейки, материала окон и данных об использованном спектрометре. Приведенные на рисунке 140 спектры вселяют надежду, что этим методом можно было бы получить более

подробную информацию об исследуемой системе, например, подтвердить спектрально образование супероксидного радикала при облучении.

Говоря о диссертации в целом, следует отметить огромный объем проделанной экспериментальной работы и анализа полученных данных. Текст ее хорошо структурирован, написан ясным языком, хотя обращает на себя внимание заметное число грамматических ошибок и опечаток, многие из которых неоднократно повторяются. Так, «в присутствии» в ряде случаев написано правильно, но во многих местах написано через «е»: «в присутствиЕ»; не раз попадаетея и «в соответствиЕ». Слово «Рисунок», видимо, в результате автозамены, часто не согласуется с текстом: «на Рисунок» и др.; это же относится к слову «Таблица». В английской версии списка литературы русскоязычные источники отмечены как «in Russia», как будто речь идет о стране, а не о языке публикации.

Впрочем, эти мелкие замечания ни в коей мере не затрагивают защищаемых положений и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку работы. Все основные результаты являются новыми, оригинальными и получены автором самостоятельно и, как правило, впервые. Их достоверность и обоснованность подтверждаются согласием с имеющимися в литературе данными и надежностью используемой техники эксперимента.

Диссертация Штарева Дмитрия Сергеевича на тему: «Фотостимулированные процессы в объеме и на поверхности висмутатов щелочноземельных металлов в гетерогенных системах» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Штарев Дмитрий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета
д-р физ-мат. наук, профессор
профессор физ ф-та СПбГУ



Цыганенко А.А.

12.05.2022