

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Козловой Екатерины Александровны 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 настоящее время фотокатализ на полупроводниках привлекает большое внимание исследователей благодаря широкому спектру приложений – от очистки воды и воздуха от загрязнителей различной природы до получения водорода и трансформации углекислого газа в ценные продукты. Ранее в основном изучались фотокатализаторы на основе диоксида титана – доступного и нетоксичного материала. Однако диоксид титана проявляет высокую активность лишь под действием УФ-излучения, составляющего лишь 4% спектра излучения Солнца, поэтому актуален поиск новых фотокатализаторов, имеющих край фундаментального поглощения в видимом диапазоне, и, соответственно, функционирующих под действием видимого света.

Диссертация Штарева Д.С. «Фотостимулированные процессы в объеме и на поверхности висмутатов щелочноземельных металлов в гетерогенных системах» посвящена разработке методов синтеза и изучению фотокаталитических свойств висмутатов щелочноземельных металлов, что, безусловно, является актуальной задачей. В рамках работы были проведены систематические исследования по установлению влияния типа кристаллической решетки, степени ее дефектности и соотношения катионов в катионной подрешетке на фотостимулированные процессы в объеме и на поверхности висмутатов щелочноземельных металлов.

Работа имеет классическую структуру, состоит из введения, обзора литературы, описания методов и трех глав, описывающих основные результаты. Обзор литературы содержит 225 источников и вполне отражает современные взгляды в исследуемой области. В экспериментальной части (Глава 2) описаны синтетические процедуры, а также методы характеристики материалов и изучения фотокаталитической активности. В третьей главе описываются оптические свойства висмутатов щелочноземельных металлов, выясняется связь между составом и зонной структурой фотокатализаторов. Четвертая глава посвящена изучению фотокаталитической активности разработанных материалов в различных окислительных процессах и восстановлении диоксида углерода. Глава 5 посвящена теоретическому анализу зонной структуры висмутатов различных щелочноземельных металлов.

Научная новизна работы Научная новизна работы заключается в том, что впервые оптические физические, структурные, электронные и фотокаталитические свойства висмутатов щелочноземельных металлов изучаются систематически и во взаимосвязи как друг с другом, так и с их составом. Подобные исследования могут послужить научной основой для создания активных фотокатализаторов на основе висмутатов щелочноземельных металлов для различных приложений. Особый интерес представляет нахождение корреляций между шириной запрещенной зоны и положением электрохимических уровней валентной зоны и зоны проводимости.

Практическая значимость работы заключается в том, что впервые получены и исследованы ряд новых висмутатов щелочноземельных металлов, чья высокая фотокаталитическая

активность может быть использована в системах очистки воды и воздуха от органических загрязнителей, а также в возобновляемой и альтернативной энергетике для фотокаталитического расщепления воды и восстановления углекислого газа до солнечного топлива.

Диссертационная работа выполнена на высоком уровне с использованием современных экспериментальных синтетических и физико-химических методов, а также теоретических подходов. Точность физико-химических измерений, согласованность и воспроизведение данных обуславливает уверенность в надежности и достоверности полученных результатов. Автор регулярно публикует полученные научные результаты в журналах, входящих в международные базы цитирования, выступает на всероссийских и международных конференциях. Следует отметить, что по итогам диссертационной работы подготовлено 35 статей, при этом многие из данных работ опубликованы в изданиях, относящихся к 1 и 2 квартилям, в таких престижных журналах, как "Catalysis Today", "Chemosphere", "ChemCatChem".

Представленный список публикаций полностью соответствует уровню диссертации на соискание степени доктора наук.

Работа хорошо оформлена, написана ясным научным языком. Однако при изучении работы возник ряд замечаний:

1. В обзоре литературы указывается, что самым широко исследуемым фотокатализатором на настоящий момент является диоксид титана. Такая ситуация складывалась до последнего времени, сейчас гораздо большее внимание в литературе уделяется другим системам, например, на основе графитоподобного нитрида углерода.
2. Термин «фотодырки» не употребляется в русскоязычных текстах, лучше использовать словосочетание «фотогенерированные дырки», также вызывает вопросы использование термина «поллютант».
3. В обзоре литературы рассмотрен ряд параметров, влияющих на активность фотокатализаторов, при этом не проводится обсуждение такого важного фактора, как удельная поверхность материалов.
4. Методы синтеза фотокатализаторов, описанные в литературе, приводятся очень подробно. Не ясно, зачем в обзоре литературы указывать, например, навески, которые брали в процессе синтеза.
5. Автор исследует процессы окисления метиленового синего и фенола. Работа выглядела бы более полной, если бы была дана информация не только по скорости деструкции данных субстратов, но и об интермедиатах окислительных превращений.
6. Не слишком ясна постановка эксперимента по фотокаталитическому восстановлению CO_2 . Это скорее электрокаталитический эксперимент, гораздо более просто исследовать восстановление CO_2 в классической трехфазной системе с закрепленным фотокатализатором в атмосфере углекислого газа с насыщенными парами воды.
7. Для понимания структуры фотокатализаторов были бы более информативны снимки ПЭМ высокого разрешения, а не СЭМ.
8. Рисунки, содержащие данные РФА и РФЭС, не очень высокого качества. Следовало бы четко обозначать все пики, указать индексы Миллера для рентгенограмм.
9. Таблица 33. Для значений концентраций указано слишком много значащих цифр.
10. На всех графиках, содержащих кинетические кривые, должна быть указана ошибка эксперимента.

11. Хотелось бы, чтобы работа заканчивалась таблицей, в которой сравниваются фотокаталитические свойства всех исследуемых висмутатов в различных целевых процессах.

Следует отметить, что указанные замечания не умаляют высокого научного уровня работы. 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

Доктор химических наук (02.00.15 – кинетика и катализ), профессор РАН,
ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук»
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 5

Телефон: (383) 326-95-42;
E-mail: kozlova@catalysis.ru



Козлова Екатерина Александровна

Дата 11.05.2022

Подпись Козловой Е.А. заверяю
Ученый секретарь ФИЦ ИК СО РАН
К.х.н. Казаков М.О.

