

Отзыв

члена диссертационного совета на диссертационную работу Подурец Анастасии Александровны «Взаимосвязь «условия синтеза – морфологические и структурные параметры – фотокаталитические свойства» в допированных ионами 3d-элементов наночастицах диоксида олова», представленную на соискание степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия

В последние три десятилетия наноразмерные материалы превратились из экзотических диковинок в объекты интенсивного исследования и практического применения в самых разнообразных областях. Особое внимание уделяется возможностям применения наноматериалов в возобновляемой энергетике, медицине и повышении качества жизни при решении экологических проблем. И наночастицы полупроводниковых материалов на основе оксидов ряда металлов находят применение в этих областях благодаря присущим им структуре и особым свойствам. Поэтому безусловно **актуальным** является выбор в данной работе в качестве объектов исследования наночастиц оксида олова(IV), а также продуктов допирования их ионами меди(II), никеля(II) и кобальта(II) как инструментов фотостимулированного катализа окисления потенциальных загрязнителей природных и техногенных вод.

Диссертационная работа А.А. Подурец оформлена в стиле, отличающемся от традиционного. Например, ее полный объем составляет 73 страницы, а без списка литературы, благодарностей и приложений – 46 страниц. При этом в Приложение вынесены и те иллюстрации, которые удобнее было бы видеть в основном тексте.

Положительной стороной является четкая структурированность работы, а также наличие разделов типа “Frequently Asked Questions”, где автор дает ответы на первые возникающие при чтении работы вопросы. Это стимулирует более внимательно относиться к последующему обсуждению менее очевидных на первый взгляд вопросов.

Список литературы включает 140 ссылок на статьи в научных журналах, монографию и ряд интернет-ресурсов. В список включены и ссылки на свои работы.

В литературном обзоре, занимающем всего 6 страниц, очень кратко обсуждены следующие вопросы: основные положения фотокатализа и некоторые

дискуссионные вопросы, конкретные аспекты фотокатализа с участием частиц SnO_2 и их антибактериальные свойства, синтез допированных частиц оксида олова(IV).

В экспериментальной части описаны использованные реагенты, методики синтеза и методы характеристики наночастиц на основе оксида олова(IV), детали экспериментов по определению фотокаталитических и антибактериальных свойств.

В обсуждении результатов представлены несколько разделов, которые посвящены взаимосвязи условий синтеза и структурных и морфологических параметров получаемых допированных наночастиц, особенностям фотокаталитического процесса окисления красителя метиленового синего такими наночастицами, и антибактериальным свойствам допированных никелем(II) наночастиц оксида олова(IV) под действием видимого света.

Представленные результаты обладают **научной новизной, теоретической и практической значимостью**. Так, впервые описаны и охарактеризованы комплексом методов наноразмерные частицы оксида олова(IV), допированные катионами меди, никеля и кобальта, в частности, установлены степени и характер замещения атомов олова атомами-допантами в зависимости от условий соосаждения и концентрации реагентов. Сформулирован основной фактор фотокаталитической активности исследуемых наночастиц в модельной реакции с метиленовым синим - соотношение «кислородных вакансий» и общих дефектов. Сделаны выводы о природе активных частиц в фотокатализе у наночастиц разных серий, что позволило, в частности, выбрать наиболее эффективный образец для анализа антибактериальной активности в отношении бактерий *E. coli* под действием видимого излучения и при аэрировании.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов синтеза новых наночастиц оксида олова(IV), допированных ионами меди, никеля и кобальта, которые могут быть использованы в качестве активных сред в фотокаталитической очистке водных объектов от органических загрязнителей. Кроме того, они потенциально обладают антибактериальной активностью, что может быть использовано в соответствующих методиках антибактериальной обработки.

В работе использовано большое число методов характеристики полученных наноразмерных объектов, включая электронную микроскопию и рентгеновскую дифракцию, эксперименты по определению фотокаталитической активности

проводились с использованием методов статистической обработки, что не вызывает сомнения в **достоверности** полученных результатов и **обоснованности** выводов.

Работа в целом хорошо написана, тем не менее, к ней имеются некоторые замечания.

- 1) Как уже отмечалось выше, очень скупо описаны известные литературные данные, да и собственные результаты можно было раскрыть подробнее. Также можно было проверить на антибактериальную активность не один состав и все или большую часть остальных образцов, чтобы дополнительно проверить свои идеи об эффективности наночастиц в данном процессе.
- 2) Почему в качестве матрицы выбран оксид олова(IV), а не более доступный оксид цинка, к тому же имеющий меньший энергетический зазор?
- 3) Автор не привел описания собственных экспериментов по синтезу допированных наночастиц оксида олова(IV) с указанием количеств реагентов, температурных и временных режимов, выходов продуктов. Состав продукта охарактеризован по остатку реагентов в маточном растворе. А почему не проводили прямого определения самого продукта?
- 4) Никаким серьезным литературным источником не подтверждены принятые автором положения о составе комплексов меди, кобальта и никеля в растворах с рН 3 и 7, представленных в разделе 3.1.1. Наш собственный опыт изучения хлоридных комплексов указанных металлов позволяет однозначно отрицать возможность образования тетрахлоридных комплексов Ni(II) и Cu(II) в условиях описанного эксперимента (для этого требуется порядка 10 моль/л ионов Cl⁻). И высшие аммиачные комплексы всех трех металлов не образуются при рН 7, где практически весь аммиак расходуется на нейтрализацию образующейся при гидролизе SnCl₄ кислоты, и присутствует в виде ионов аммония, что подтверждает приведенная в тексте реакция. Для образования же аммиачных комплексов необходима заметная концентрация свободного аммиака, что требует рН среды существенно выше 7.
- 5) Отсутствует схема установки для исследования фотокатализа. Какая площадь раствора освещалась, на какую глубину проникал свет? Автор

указывает электрическую мощность ламп освещения, но не приводит значение освещаемой площади, поэтому непонятно, какова мощность облучения на единицу поверхности раствора красителя? При описании выбранных источников освещенности в фотокатализе автор дает спектры ламп (рис. 9 и рис. 5 Приложения) с ограничением шкалы видимой областью. Но у этих ламп может быть излучение и в УФ области. Как-то отсекалась УФ-составляющая излучения этих ламп? В тексте диссертации на это нет никаких указаний. Между тем, при наличии УФ-освещенности, наночастицы оксида олова и сами способны катализировать разложение красителя. Кстати, нигде не увидел поправки на саморазложение красителя на свету в отсутствие добавок. Проводился такой учет?

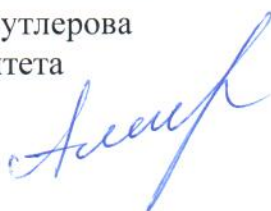
- б) При приготовлении наночастиц не использовали никаких добавок для стабилизации их поверхности с целью противодействия агрегации. Поэтому неудивительно, что на снимках ПЭМ (рис. 3-5 приложения) видны, в основном, многослойные агрегаты, а не отдельные наночастицы. Возникает несколько вопросов. а) как определяли размеры агрегированных НЧ и оценивали распределение по размерам? на основании какой выборки? б) как изменились бы результаты экспериментов по фотокатализу, если бы использовали НЧ с защищенной поверхностью? Да, изменилась бы способность молекул красителя к адсорбции на поверхности НЧ, но ведь автор утверждает, что адсорбция – не главное в фотокатализе?
- 7) На стр. 37 автор задает вопрос: «Что является основным фактором, влияющим на фотокаталитическую эффективность и можно ли упростить ее улучшение? Можно ли предсказать эффективность фотокатализатора?», и дает ответ в виде таблицы 4, из которой следует, что четкой зависимости эффективности нет ни от одного перечисленного фактора. Между тем, для наночастиц одним из основных факторов является размерный, но автор его не включил в свой перечень, а следовало. И, скорее всего, определенная зависимость в этом случае бы появилась.

Все приведенные замечания возникли при глубоком погружении в материал диссертации, имеют характер научной дискуссии, и не имеют критического характера в отношении научной добросовестности диссертанта и ценности работы.

По результатам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых базами Web of Science и Scopus, и 17 тезисов докладов. Работа апробирована на российских и международных научных конференциях.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам диссертационная работа работу Подурец Анастасии Александровны «Взаимосвязь «условия синтеза – морфологические и структурные параметры – фотокаталитические свойства» в допированных ионами 3d-элементов наночастицах диоксида олова» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена проблема создания новых наноматериалов для фотокатализа, имеющая существенное значение для неорганической химии, соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Подурец Анастасия Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета
Доктор химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия),
заведующий кафедрой неорганической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
Казанского федерального университета



Амиров Рустэм Рафаэльевич

31.03.2023

420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Телефон: +7(843)2337145
e-mail: Rustem.Amirov@kpfu.ru

