

## ОТЗЫВ

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

Высокий уровень загрязнения природных вод различными классами органических соединений является одной из важных проблем как собственно экологии, так и охраны окружающей среды, поэтому разработке новых эффективных методов и материалов, позволяющих оптимизировать процессы очистки жидких сред, в современной научно-технической литературе уделяется повышенное внимание. Перспективным методом очистки природных и сточных вод от органических загрязнителей является их разложение в ходе реакций фотодегradации в присутствии полупроводниковых наночастиц, выступающих в качестве фотокатализаторов. При разложении органических компонентов под действием ультрафиолетового излучения в качестве фотокатализаторов обычно используют оксиды переходных металлов, переход к более экономичному способу водоочистки – деструкции органических соединений под действием видимого света – требует разработки новых фотокатализаторов, в качестве которых могут быть использованы нанокomпозиты на основе широкозонных оксидных полупроводников. Поэтому тема диссертационной работы А.А. Подурец, посвященной разработке научно-обоснованного метода синтеза допированных 3d-элементами наночастиц оксида олова, обладающих фотокаталитической активностью и антибактериальными свойствами, является, несомненно, **актуальной**.

В работе А.А. Подурец были синтезированы композитные полупроводниковые наноматериалы с размером первичных частиц менее 5 нм: Ni-SnO<sub>2</sub>, Cu-SnO<sub>2</sub> и Co-SnO<sub>2</sub> с различным содержанием допантов в оксиде олова. Для полученных образцов проведены экспериментальные и теоретические (квантово-химические) исследования их морфологии и структурных параметров, включая оценку количества кислородных вакансий и общих дефектов кристаллической решетки, а также параметров структуры элементарных ячеек кристаллических решеток допированного оксида олова при концентрациях допантов 11 и 33 мол. %. Это позволило рассчитать зонные структуры и плотности состояний синтезированных наночастиц и обнаружить наличие в запрещенной зоне дополнительных энергетических уровней, объясняющих фотокаталитическую активность полученных

наноматериалов. **Научная новизна** работы связана также и с разработкой систематического подхода к анализу фотокаталитической активности наночастиц с использованием модельного красителя. Этот подход включает изучение кинетики процессов, в том числе адсорбционных, происходящих при фотокатализе, определение состава продуктов деградации и стабильности фотокатализатора. Проведенные исследования позволили впервые установить основной фактор, определяющий фотокаталитическую активность сферических наночастиц, связанный с соотношением кислородных вакансий и общих дефектов кристаллической решетки в допированных образцах оксида олова. В диссертационной работе на примере Ni-SnO<sub>2</sub> впервые обнаружено, что антибактериальная активность допированных наночастиц по отношению к бактериям *Escherichia coli* зависит как от соотношения количеств кислородных вакансий и общих дефектов кристаллической решетки, так и от интенсивности взаимодействия поверхности наночастиц с молекулами кислорода.

**Теоретическая значимость** работы определяется, в первую очередь, сочетанием широкого спектра экспериментальных исследований с квантово-химическими расчетами структуры кристаллических решеток синтезированных наночастиц и энергетики процессов происходящих на их поверхности, что является научной основой для проведения направленного синтеза композитных неорганических наноматериалов.

**Практическая значимость** работы А.А. Подурец связана с отработкой метода получения допированных 3-d элементами наночастиц оксида олова с оптимальными рабочими характеристиками, которые могут быть использованы в качестве эффективных экономически оправданных фотокатализаторов, активируемых светом видимого диапазона с использованием бытовых диодных ламп, а также в качестве антибактериальных материалов.

Большой объем выполненных на современном научном оборудовании экспериментальных исследований, связанных с определением морфологии, структуры, химического состава и поверхностных характеристик наночастиц (рентгенофазовый анализ, определение параметров решетки по методу Паули и размеров кристаллитов по Шерреру методом порошковой рентгеновской дифракции, инфракрасная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, определение удельной поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера, дифракция электронов, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, динамическое светорассеяние, лазерный доплеровский электрофорез) наряду с нахождением фотокаталитических и антибактериальных свойств полученных материалов,

обеспечивают **достоверность** полученных **результатов** и **обоснованность** сделанных в диссертации **выводов**.

По работе можно сделать следующие замечания.

1. Автор объясняет выбор допирующих наночастицы оксида олова 3-d элементов – Ni, Cu, Co – тем, что эти элементы замещают олово в кристаллической решетке и часто используются при допировании оксида олова. Этого достаточно?
2. Одним из основных результатов своей работы автор считает предложенный оригинальный метод получения допированных наночастиц оксида олова, однако конкретная методика синтеза практически не представлена, даны только ссылки на работы автора (в этой связи трогательно выглядит фраза в методической части: «Детальное описание условий синтеза приведено в разделе 3.1.1.»). Реакция, приведенная на странице 24, относится к получению частиц монооксида олова. Никаких сведений о концентрациях используемых при синтезе реагентов (кроме сведений о pH реакционной смеси) в тексте не содержится. При этом в приложении, а почему-то не в литературном обзоре, представлена таблица с 14-ю имеющимися в литературе вариантами условий синтеза допированных частиц оксида олова.
3. Автор проводит исследования характеристик частиц оксида олова, полученных при концентрациях 11 и 33 мол. % выбранных в качестве допантов 3-d элементов. Что конкретно означают эти молярные проценты? Мне казалось, что понятие допинга по отношению к кристаллической решетке означает, что количество допинга невелико, по сравнению с основным веществом. Насколько правомочно употребление термина «допинг (допант)»? Если, как пишет автор, по литературным данным 11 мол. % – это максимальный предел замещения олова в решетке на допант, то что происходит с еще 22 мол. % допантов в «однофазном продукте»? Автор пишет о кислородных вакансиях и общих дефектах решетки, о каких именно общих дефектах идет речь, поскольку вакансия – это тоже дефект решетки. Был ли сделан тривиальный элементный анализ полученных материалов? В работе в качестве результатов такого анализа приведено только EDX-изображение для 33 FR образца Ni-SnO<sub>2</sub> (рис. 3 Приложения А).
4. Распределение полученных частиц по размерам приведено только в приложении и только для Co-SnO<sub>2</sub> (рис. 6). Поскольку поясняющая подпись к рисунку отсутствует, то неясно, почему отличаются распределения частиц на диаграммах А-Д и Е-Н.
5. Если судить по приведенным в Приложении А СЭМ-изображениям, то полученные материалы являются агломератами первичных частиц. Об этом же говорит и то, что частицы отделяли от дисперсионной среды центрифугированием (частицы оксида

олова диаметром 5 нм при ускорении 50000 g оседали бы на 5 см за 3.4 часа), по-видимому, не вызывавшим экспериментальных осложнений. Как реально отмывали полученные материалы и как контролировали этот процесс?

6. Способа определения дзета-потенциала «методом электрофоретического рассеяния света» не существует, поскольку не существует такого рассеяния. Методом динамического светорассеяния анализатор SZ100 определяет размер частиц, кроме того измеряется и электрофоретическая подвижность частиц методом лазерного доплеровского электрофореза.
7. Если гидродинамический размер частиц в таблице 1 относится к условиям измерений электрокинетического потенциала, то, соответственно, в электрофорезе двигаются ионопроницаемые агрегаты частиц, для которых использование уравнения Смолуховского при расчете электрокинетического потенциала, строго говоря, неправомерно. При анализе результатов электрокинетических измерений недостаточно сказать, что эти измерения проводили с использованием «Суспензии на основе дистиллированной воды ... при pH 6» (стр. 21, 30). Для сопоставления величин  $\zeta$ -потенциалов частиц, отличающихся по размерам в 2-3 раза необходимо знать, по крайней мере, удельную электропроводность той дисперсионной среды, в которой проводили измерения, поскольку электрофоретическая подвижность частиц зависит как от размеров частиц, так и от состава жидкой фазы. С учетом всех этих соображений фраза «наблюдается тенденция увеличения значения дзета-потенциала с увеличением концентрации допанта», конечно, может быть заменена на то, что наблюдается уменьшение отрицательных величин электрофоретической подвижности частиц для Co-SnO<sub>2</sub>, а для Ni-SnO<sub>2</sub> и Cu-SnO<sub>2</sub> электрокинетический потенциал меняет знак с отрицательного на положительный, но не более того. Вопрос почему не наблюдается перемены знака  $\zeta$ -потенциала для Co-SnO<sub>2</sub> остается открытым. Кстати, об одной из строк Таблицы 4 – «Заряд поверхности (дзета-потенциал)» – знак заряда поверхности и дзета-потенциала могут не совпадать – это зависит от ионного состава жидкой фазы. И если искать корреляции между полезными свойствами материалов и их поверхностными характеристиками, то следует, в первую очередь, интересоваться именно зарядом твердой фазы. В том случае, когда в решетку вводятся допинги, заряд не сосредоточен на физической поверхности частицы (кислородная вакансия – отсутствие отрицательного заряда – означает рост положительного заряда материала, замещение четырехзарядного олова на двухзарядный допант означает рост отрицательного заряда), а распределен в объеме твердой фазы, что еще усложняет интерпретацию результатов электрокинетических измерений.

8. Как соотносятся между собой данные таблицы 4, из которой следует, что нет четкой корреляции между такими параметрами материала, как кислородные вакансии и дефекты, и эффективностью фотодеградации, с одним из выводов работы: «основным фактором, определяющим фотокаталитическую активность в реакции разложения модельного красителя, является соотношение «кислородных вакансий и общих дефектов»?
9. Почему все прямые экспериментальные данные вынесены в приложения? В результате текст, посвященный содержанию работы, скорее можно назвать расширенным авторефератом диссертации. Список литературы тоже выглядит несколько странно: все ссылки имеют вид типа Ivanov et al. Автор «экономил» строки?
10. Несколько корявым выглядит (с точки зрения правильности согласования членов предложения и смысла самого высказывания) название работы – «Взаимосвязь «условия синтеза – морфологические и структурные параметры – фотокаталитические свойства» в допированных ионами 3d-элементов наночастицах диоксида олова»: условия синтеза – наночастиц, параметры – наночастиц, свойства – наночастиц, а не «в наночастицах». Синтаксические погрешности, к сожалению, нередко встречаются и в самом тексте.

Указанные замечания не затрагивают основных положений диссертации и сделанных автором выводов.

Работа, состоящая из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения, а также списка литературы и двух приложений, достаточно логично изложена, литературный обзор – 140 ссылок – в удовлетворительной степени отражает современное состояние исследований, тематически относящихся к рассматриваемым в диссертации вопросам. Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в научных журналах, индексируемых в наукометрических базах РИНЦ, WoS и Scopus, полученные результаты были также представлены на 17 конференциях. **Личный вклад автора**, заключающийся в выполнении экспериментальных исследований, подготовке полученных результатов к публикации и представлении их научному сообществу (сделано 13 устных докладов на конференциях), носит определяющий характер и не вызывает сомнений. Проведенные исследования были поддержаны грантом Российского фонда фундаментальных исследований №20-03-00762 А «Разработка подходов к компьютерному моделированию процессов роста наночастиц

из растворов: теоретическое и экспериментальное исследование на примере диоксида олова – материала с фотокаталитической активностью» (2020 – 2022 гг.).

Диссертация Подурец Анастасии Александровны на тему: «Взаимосвязь «условия синтеза – морфологические и структурные параметры – фотокаталитические свойства» в допированных ионами 3d-элементов наночастицах диоксида олова», 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 специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета,  
доктор химических наук, старший научный сотрудник,  
профессор кафедры коллоидной химии,  
Института химии, Санкт-Петербургского государственного  
университета

Л.Э. Ермакова  
28.03.2023 г.