

Отзыв

члена диссертационного совета Мурина Игоря Васильевича на диссертационную работу 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 научной специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Диссертационная работа Подурец Анастасии Александровны относится к области неорганической химии и химии твердого тела и представляет собой классическое исследование, направленное на поиск перспективных подходов в современном материаловедении, составляющих основу создания функциональных материалов нового поколения, изучение их структурных и физико-химических характеристик. Работа продолжает исследования оксидных систем, успешно проводимые на протяжении многих лет в Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета на кафедре неорганической химии.

В диссертационной работе Подурец А.А. проведено комплексное исследование соединений на основе чистого и допированного 3d – элементами (Ni, Cu, Co) наночастиц SnO₂ с целью создания нового класса материалов, обеспечивающих возможность реализации функций высокоэффективного фотокатализатора, работающих при облучении видимым светом. В связи с этим при проведении исследования было уделено большое внимание выяснению влияния условий синтеза на кристаллохимические, включая структурные и морфологические, особенности наночастиц диоксида олова при модификации исходной матрицы гетеровалентными компонентами. Важность этих процессов для развития методов синтеза новых наноструктурированных материалов, собственно, и определяет чрезвычайную **актуальность** данной диссертационной работы.

Достигнутые в работе экспериментальные результаты имеют большую **фундаментальную значимость** для развития представлений о взаимосвязи между составом, структурой, устойчивостью изучаемых соединений и их свойствами, являющимися основой создания перспективных функциональных материалов. Эти фундаментальные результаты, обсуждаемые автором в большинстве случаев на атомном уровне, важны как для развития отдельных областей неорганической химии и химии твердого тела, так и для современного материаловедения в целом. **Практическая значимость** рецензируемой работы определяется прежде всего важностью разработки оптимальных и эффективных методов синтеза наночастиц допированного диоксида олова для фотокаталитического разложения органических соединений, а также наличием антибактериальной активности данных наночастиц под воздействием видимого света. Это в свою очередь позволит использовать данные наноматериалы для фотокаталитической очистки вод с целью решения важных экологических задач.

Основные результаты диссертационной работы А.А. Подурец представляют собой новые оригинальные данные. Среди них условия синтеза чистых и допированных 3d – элементами (Ni, Cu, Co) наночастиц SnO₂ с контролируемыми структурными и

морфологическими параметрами, данные их полной характеристики, полученные с использованием взаимодополняющих методов исследования (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ РФА и РСА, ИК спектроскопия, спектроскопия КР, просвечивающаяся электронная микроскопия высокого разрешения ПЭМВР, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия РФЭС, дифракция электронов в выбранной области (SAED), метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), абсорбционная спектроскопия и др.). Особо следует отметить выполнение квантово-химических расчетов плотности состояний и зонной структуры изучаемых материалов методом DFT с использованием кода Caster в Material Studio и функционала HSE06.

К наиболее существенным научным результатам, отражающим новизну и научную значимость диссертационной работы, следует отнести:

1. Разработку оригинального подхода для синтеза наночастиц диоксида олова, допированных ионами 3d-элементов (Ni, Cu, Co) с контролируемыми морфологическими и структурными параметрами.
2. Апробацию методики оценки концентрации кислородных вакансий и других атомных дефектов в структуре наночастиц диоксида олова на основе данных РФЭС и КР-спектроскопии.
3. Установление влияния условий синтеза наночастиц SnO₂ на их морфологические и структурные параметры.
4. Установление взаимосвязи между фотокаталитической активностью наночастиц и наличием в запрещенной зоне дополнительных уровней.
5. Предложенную гипотезу объяснения антибактериальной активности сферических наночастиц SnO₂ комбинацией факторов, влияющих на фотокаталитическую активность, и выраженностью взаимодействия поверхности наночастиц с молекулами кислорода.

Достоверность полученных данных обеспечивается использованием многочисленных современных физико-химических методов исследования и надежной приборной базой Научного Парка СПбГУ. Интерпретация полученных данных проведена на современном научном уровне с учетом взаимной согласованности полученных различными методами физико-химических характеристик и привлечением большого объема научных литературных данных. Сделанные автором выводы убедительны и достаточно хорошо аргументированы.

Публикации полно отражают содержание диссертации: 5 статей в профильных журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, в том числе, таких высокорейтинговых изданиях как Applied Surface Science и Journal of Alloys and Compounds. Основные результаты диссертационной работы прошли также хорошую апробацию на 17 научных конференциях (из них 12 международных) и опубликованы в тезисах докладов.

Диссертация соответствует профилю научной специальности 1.4.1. – Неорганическая химия. Цель исследования четко сформулирована, поставленные задачи соответствуют содержанию работы и определяют логичный порядок изложения полученных результатов. Выводы свидетельствуют о решении поставленных задач. Диссертация написана ясно, хорошо оформлена, иллюстративный материал информативен. Однако по тексту представленной работы имеются некоторые вопросы и замечания.

Основные замечания и вопросы включают следующее.

1. В научной литературе ведется дискуссия о зарядовом состоянии возникающих вакансий в наночастицах диоксида олова при гетеровалентном допировании. Позволяют ли полученные экспериментальные результаты прояснить эту ситуацию?
2. При обсуждении результатов не приведено объяснения, каким может быть механизм появления в наночастицах диоксида олова, допированных кобальтом, олова в степени окисления плюс два?
3. Синтез наночастиц диоксида олова проводился при $\text{pH} = 3$ и в нейтральной среде. Почему при проведении синтеза ограничились использованием растворов только со значением $\text{pH} = 7$, а не более щелочной областью?
4. Проводилось ли сопоставление размеров кристаллитов и величин удельной поверхности? Из какого числа кристаллитов состоит наночастица диоксида олова?

В работе имеется ряд неудачных выражений и формулировок. Например, “о влиянии синтетических условий” на стр. 5., и на той же странице “общие дефекты”, и ряд других.

Приведенные выше замечания ни в коей мере не отражаются на общей чрезвычайно положительной оценке диссертации А.А. Подурец, выполненной как законченное научно-квалификационное исследование. Объем работы и качество полученных данных и публикаций находятся на высоком уровне.

Таким образом, цель и задачи работы, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация А.А. Подурец вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области химии неорганических материалов с перспективными функциональными свойствами.

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», а 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, профессор,
заведующий кафедрой химии твердого тела
Института химии Санкт-Петербургского
государственного университета



И.В. Мурин

31.03.2023