

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Колоколова Даниила Сергеевича на тему: «Управление комплексом параметров, задаваемых в ходе синтеза, и связанных с ними фотокаталитических характеристик наночастиц диоксида олова, допированных ионами редкоземельных элементов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Актуальность темы диссертационного исследования

Работа Колоколова Даниила Сергеевича, посвященная анализу влияния условий и параметров синтеза нанокристаллов на основе диоксида олова прежде всего на их фотокаталитические характеристики, несомненно **актуальна** и представляет значительный интерес с различных точек зрения. Прежде всего значимость выбранной автором тематики обусловлена необходимостью накопления теоретических и экспериментальных данных об особенностях протекания процессов формирования наноструктурированных оксидных материалов, совокупность которых является базисом для разработки теории физико-химического конструирования материалов с заданными функциональными характеристикам. Помимо фундаментального интереса, важной составляющей представляется перспективность полученных материалов в плане прикладного использования. Такая перспектива определяется в том числе и необходимостью решения целого ряда крайне актуальных в настоящее время проблем экологического характера, например, для очистки сточных вод от различного рода органических загрязнений. Предложенный автором подход очистки базируется на использовании эффекта фотокатализа. Такие методы считаются наиболее подходящей альтернативой традиционным химическим подходам.

Научная новизна работы определяется предложенным автором оригинальным подходом к синтезу наночастиц на основе диоксида олова, допированных ионами 4f-элементов. Предложенная методика позволяет в определенной степени управлять морфологическими и структурными параметрами формирующихся частиц.

Разработана методика и показана её корректность при определении количества кислородных вакансий на основе спектров РФЭС и количества дефектов на основе КР-спектров.

С использованием оригинального подхода к проведению расчетного эксперимента определены положения атомов допанта в структуре матрицы диоксида олова, рассчитаны плотности состояний, предложены упрощенные модели поверхности наночастиц, рассчитаны энергии взаимодействия компонентов реакционной среды и молекул красителя с поверхностью.

Экспериментально исследована фотокаталитическая активность полученных материалов на основе диоксида олова, показано, что значимым фактором, оказывающим влияние на процесс фотокатализа является дефектность кристаллов.

Практическая значимость работы состоит в определении параметров предложенного автором метода очистки сточных вод от органических загрязнителей, отличающегося быстротой, низкими финансовыми затратами и малым количеством побочных продуктов. Успешность метода продемонстрирована на возможности удаления красителя метиленового синего путем фотокаталитического разложения, кроме того, полученные наночастицы были использованы для апробирования возможности разложения промышленно значимого загрязнителя – антибиотика окситетрациклина. Анализ полученных результатов показал перспективность полученных материалов в качестве антибактериального агента.

Достоверность представленных результатов обеспечивается использованием широкого спектра современного аналитического оборудования, взаимодополняющих методов и методик физико-химического анализа,

Основным подтверждением новизны, достоверности и значимости полученных данных, является их публикация: 4 работ в рецензируемых научных изданиях квартиля Q1 соответствующего профиля, индексируемых как в международных, так и в российской библиографических базах данных. Также работа многократно апробирована в виде докладов на значимых всероссийских и международных научных мероприятиях.

Личный вклад автора, заключающийся в проведении литературного обзора, участии в постановке целей и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, подготовке докладов по результатам научной работы и выступлениях на научных конференциях, написании научных статей, не вызывает сомнений.

В целом, рассматриваемая диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование в области неорганической химии, выполненное на высоком научном уровне, подтверждающим квалификацию автора.

В качестве основных **вопросов и замечаний** по тексту диссертации можно отметить следующие:

1. Обращает на себя внимание избыточная лаконичность изложения материала. В том числе в экспериментальной части, например, при описании методик реального или расчетного эксперимента. Автор диссертации дает ссылки на публикации (свои или своих коллег), в которых указанные методики описываются более подробно, но это в большой степени затрудняет знакомство с работой.
2. Вызывает недоумение практически полное отсутствие в разделе «Литературный обзор» упоминания о исследованиях российских научных групп, занимающихся как разработкой методов синтеза и исследованием свойств оксидных материалов, в том

числе диоксида олова, так и анализом механизмов формирования нанокристаллов в условиях низкотемпературных методов получения, в том числе в гидротермальных условиях.

Говоря о процессах ориентированного присоединения уместно было бы упомянуть, например, довольно подробный обзор *Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. «Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов» Успехи химии, 2014, 83 (12), 1204–1222.*

3. Автор не всегда корректен в формулировках, что, зачастую обусловлено, по-видимому, использованием «кальки» с англоязычных источников. Например, весьма странно звучат фразы:

«Гидротермальный метод синтеза заключается в выдерживании исходных реагентов в водном растворе в герметично закрытом автоклаве под давлением паров воды и при нагреве в течение длительного времени. Таким образом, под гидротермальным синтезом понимается ситуация, когда исходные реагенты сливают и помещают в автоклав.

Гидротермальной обработкой называется ситуация, когда в автоклав помещают суспензию наночастиц с известными параметрами (известны размер, форма, фазовый состав и состав поверхности и пр.)» (стр. 16).

4. Требуется более подробного пояснения, на каком основании автор считает, что в ходе гидротермальной обработки оксида олова реализуется механизм ориентированного присоединения, а не, например, перекристаллизации или кристаллизации аморфной составляющей продукта осаждения.
5. Анализировалось ли автором распределение по размерам кристаллитов на основе оксида олова (на основании анализа профиля линий рентгеновской дифракции). Сопоставление этой информации с распределением частиц по размерам позволило бы сделать заключение о механизме роста наночастиц на основе SnO₂ более обоснованным.
6. Описывая влияние pH среды на механизм роста наночастиц диоксида олова автор пишет (стр. 42) *«Грани 001 более активно взаимодействуют с ионами аммония, а грани 100 – с ионами хлора.»* Из текста непонятно на каком основании сделано заключение о предпочтении взаимодействия.
7. Как правило, разрабатывая методики синтеза материалов, в том числе для фотокатализа, исследователи пытаются получить как можно более мелкие частицы, однако в данном случае автор пишет, что *«Наибольшие размеры наблюдаются для температуры 260°C и длительности 5 часов, поэтому в дальнейших экспериментах мы использовали именно эти параметры.»* (стр. 42).
8. Автор пишет, что *«Полное внедрение допанта в структуру подтверждается анализом супернатантов и промывных жидкостей методом АЭС-ИСП.»* Анализировался ли элементный состав непосредственно полученных образцов.
9. Требуется более подробное пояснение зависимости параметров элементарной ячейки допированного диоксида олова от вида и количества примесного компонента. Из текста остаётся непонятным на каком основании автор делает те или иные выводы. Например, уменьшение параметров элементарной ячейки диоксида олова, допированного тербием систематически уменьшаются с увеличением содержания тербия, и это автор объясняет наличием кислородных вакансий. Тогда

как при допировании диоксида олова гадолинием «...В случае сфер ... параметры решетки a и c увеличиваются с увеличением содержания допанта, что связано с большим радиусом допанта ... по сравнению с оловом.... В случае образцов С-серии параметры решетки также возрастают с ростом концентрации допанта до 15 %, а затем уменьшаются, что вероятно, связано с увеличением размеров частиц в случае образца С_25 ...». Во-первых, и радиус тербия больше, чем радиус олова, во-вторых, как по мнению автора размер частиц влияет на параметры элементарной ячейки. Для системы La-SnO₂ зависимость параметров элементарной ячейки от состава тоже не вполне понятна и требует пояснения.

Уверен ли автор, что допант (особенно в случае 25%) локализован в структуре, а не, например, и в кристаллической решетке, и на поверхности наночастиц.

Перечисленные вопросы и замечания не сказываются на общем хорошем впечатлении от работы и ни в коем случае не умоляют её достоинств.

С учетом всего вышесказанного полагаю, что содержание диссертации Колоколова Даниила Сергеевича на тему: «Управление комплексом параметров, задаваемых в ходе синтеза, и связанных с ними фотокаталитических характеристик наночастиц диоксида олова, допированных ионами редкоземельных элементов» соответствует специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний.

Нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук соискателем ученой степени мною не установлено.

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ.

Член диссертационного совета
д.х.н., доцент, профессор РАН
заведующая кафедрой физической химии
Санкт-Петербургского государственного
электротехнического университета
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)



Альмяшева О.В.

ДИПЛОМ ЗАВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК ОДС
Т.Л. РУСЯЕВА