

ОТЗЫВ

председателя 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 научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа, представленная Колоколовым Д.С., посвящена развитию химии наночастиц диоксида олова SnO_2 , материала, перспективного в качестве фотокатализатора разложение ароматических соединений, в частности, широко используемых красителей и некоторых лекарственных форм (антибиотиков).

В работе делаются выводы на основе проведенных исследований влияния ионов допанта (La(III) , Gd(III) , Tb(III)) на процессы формирования наночастиц SnO_2 различной формы, их структурные параметры и некоторые физико-химические свойства, что необходимо для разработки материалов с регулируемыми фотокаталитическими и фотолюминесцентными характеристиками. Таким образом, работа вносит вклад в развитие нанохимического дизайна и сопутствующих ему областей химической науки.

Тема диссертационного исследования соответствует специальности 1.4.1 Неорганическая химия и направлениям исследования п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.»

Целью диссертационной работы являлось исследование фотокаталитических и фотолюминесцентных характеристик наночастиц диоксида олова различной формы, допированных ионами тербия, гадолиния и лантана, и определение параметра, который оказывает наибольшее влияние на физико-химические свойства материала.

Актуальность настоящей работы связана с возрастающей потребностью в практических, эффективных и экономически обоснованных методах очистки сточных вод от циклических и гетероциклических соединений, угрожающих экологическому балансу окружающей среды. С другой стороны, предлагаемый автором подход, включающий использование расчетного эксперимента с экспериментальными данными в качестве входных параметров, позволяет предсказывать свойства наночастиц, основываясь на условиях синтеза. Практическая привлекательность именно диоксида олова обусловлена такими факторами, как невысокая стоимость материала, предсказуемость получения заданной фазы, толерантность кристаллической структуры к замещению, дефектозависимость физико-химических свойств на наноразмерном уровне.

Практическая значимость работы определяется вкладом в создание потенциальной технологии для эффективной очистки сточных вод от циклических органических загрязнителей с малым количеством побочных продуктов.

Научная новизна работы заключается в получении следующих результатов:

- Разработан оригинальный подход к синтезу наночастиц диоксида олова, допированных ионами 4f-элементов с контролируемыми морфологическими и структурными параметрами и изучен процесс ориентированного присоединения для получения наночастиц SnO₂ с заданными параметрами.
- Разработана методика для определения количества кислородных вакансий на основе данных рентгенофотоэмиссионной спектроскопии и количества дефектов на основе данных спектроскопии комбинационного рассеяния.
- При помощи расчетного эксперимента определены положения атомов допанта в структуре матрицы диоксида олова, рассчитаны плотности состояний (DOS), построены упрощенные модели поверхности наночастиц, рассчитаны энергии взаимодействия компонентов реакционной среды и молекул красителя с поверхностью; рассмотрены процессы ориентированного присоединения в исследуемых системах.
- Определен фактор, оказывающий наибольшее влияние на процесс фотокатализа, а именно отношение «кислородные вакансии/дефекты». Показано, что для частиц кубической формы этот фактор должен рассматриваться с учетом энергия взаимодействия молекул разлагаемого вещества с поверхностью фотокатализатора.

Результаты, полученные в работе, характеризуются достаточной внутренней согласованностью, соответствием литературным данным, и могут быть признаны достоверными. Это подтверждается большим числом проанализированных объектов каждого типа, применением современного научного оборудования, корректным привлечением результатов квантово-химических расчетов для поддержки химических моделей.

Изложенные в работе результаты получены соискателем лично или при его непосредственном участии. Личный вклад автора включает сбор и анализ литературных данных, постановку цели, экспериментальную часть работы (разработка и оптимизация методик синтеза, идентификация полученных соединений и фаз, получение наноструктурированных материалов, расшифровка спектральных данных, уточнение состава и описание структур, квантово-химические расчеты), интерпретация полученных экспериментальных и расчетных данных.

По материалам настоящей работы опубликованы 5 (пять) статей в международных научных журналах из списка ВАК (4 их них – в журналах уровня Q1), которые с достаточной степенью полноты отражают содержание диссертации. Результаты работы прошли апробацию на 17 профильных конференциях (из них 8 – международные).

Текст диссертации написан удовлетворительным языком с относительно небольшим количеством опечаток, материал относительно систематизирован, обсуждение изложено последовательно и вполне аргументированно. По тексту работы имеются следующие замечания:

1. Формулировка цели работы не позволяет четко определить, достигнута ли поставленная цель, поскольку исследование, как процесс, целью быть не может.
2. Стр. 8. Что такое «собственная эмиссия фотолюминесценции»?

3. Стр. 15. Означается ли выражение «...методики получения сферических и (не)сферических наночастиц диоксида олова», что были получены сферические, несферические и (снова) сферические наночастицы диоксида олова?
4. Стр. 17. Известно, что диоксид олова нерастворим в воде. Как нужно понимать фразу «Этот процесс конкурирует с классическим механизмом созревания Освальда, но превалирует из-за малой растворимости наночастиц SnO₂ в воде»?
5. Стр. 21. Соединения Eu(III) демонстрируют интенсивную красную фотолюминесценцию, а интенсивность фотолюминесценции соединений Sm(III), Ce(III) и Dy(III) определяется свойствами окружения и также может быть довольно высока.
6. Стр. 22. В работе не приведены данные, позволяющие оценить интенсивность собственной фотолюминесценции SnO₂. Возможно, «...авторы забывают о наличии собственной люминесценции и не изучают ее» потому что она несопоставимо ниже, чем люминесценция некоторых допантов?
7. В работе практически все спектральные сигналы называются «пиками», что является жаргонизмом.
8. Стр. 28. Энергетическая схема уровней SnO₂, ответственных за люминесценцию, является ключевой для понимания материала, изложенного в работе, и должна была быть приведена в хорошем качестве и в читаемом формате.
9. Стр. 30, Рис. 1. В главе «Фотокаталитические характеристики допированных ионами 4f-элементов наночастиц диоксида олова» рисунок, посвященный свойствам TiO₂, выглядит странно.
10. Из каких соображений был сделан выбор допантов, а именно ионов La(III), Gd(III) и Tb(III)? И чем отличаются наночастицы, полученные автором, от тех, что приведены в Таблице 4, стр. 31?
11. Все механизмы процессов с участием наночастиц описаны с наличием в реакционной системе ионов Cl⁻ и NH₄⁺, однако для введения ионов Gd(III) использовался **нитрат** гадолиния (стр. 33, Экспериментальная часть).
12. Стр. 40. Почему на Рис. 2 доверительный интервал указан только для некоторых данных?
13. Стр. 44. Означает ли фраза «Такой синтез обеспечивает избыток допанта при формировании частиц, что **приводит к полному замещению атомов олова в кристаллической решетке матрицы на атомы допанта**», что в результате описанной реакции между раствором хлорида олова и гидроксида аммония были получены оксиды La(III), Gd(III) и Tb(III)?
14. На Рис. 29–32, 50 и 51 показаны сложные нелинейные зависимости, построенные по 3 (трём) точкам, при этом не приведены математические функции, выбранные для обработки экспериментальных результатов и обоснование их выбора.
15. Стр. 71. В работе постоянно подчеркивается рассмотрение «сферических и несферических» частиц, как разных объектов. При этом, при обсуждении результатов автор вводит следующее упрощение «Образцы перед гидротермальной

обработкой имеют **сферическую форму** и размер около 3 нм. Исходя из основных принципов процесса ориентированного присоединения **и для простоты восприятия мы можем представить их в виде маленьких кубов**».

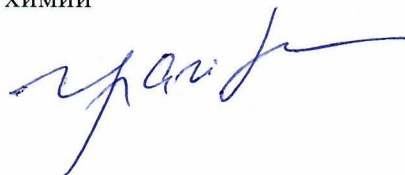
16. Стр. 74, Рис. 35. Полоса эмиссии около 490 нм не может быть отнесена к переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, поскольку эта полоса должна быть менее интенсивна, чем полоса, отвечающая переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ при 544 нм.
17. Стр. 75. Каким образом была нормирована общая площадь полос люминесценции для разных образцов для сравнения их между собой?
18. Стр. 77, Рис. 37. Почему полоса фотолюминесценции, соответствующая люминесценции мостиковой кислородной вакансии, проявляется только для систем La-SnO₂?
19. Стр. 77. Вывод «...собственная люминесценция определяется большим набором различных параметров» не несет полезной информации.
20. Стр. 78. Для проведения квантово-химических расчетов автором были использованы данные из базы Chemicalize, однако никаких упоминаний об этом в Экспериментальной части не приведено.
21. Отсутствие схемы, отвечающей (и иллюстрирующей) модели описания структуры электронных уровней, ответственных за поглощение и испускание энергии в видимом диапазоне для полученных материалов на основании данных, полученных автором, очень затрудняет восприятие соответствующей информации, приведенной в работе.
22. Стр. 81, Рис. 40. Что такое «темная адсорбция»?
23. Стр. 84. Возможно ли, что слабый сигнал в ИК-спектрах при 1071 см^{-1} принадлежит адсорбированному CO₂ воздуха, а не продуктам деградации?
24. Стр. 90. Что такое «экстра электроны» и каким образом кислородные вакансии могут быть их источником?
25. Выводам работы недостает конкретности и более четкой классификации полученных данных по структурным типам наночастиц и ионам допантов.
26. Вывод 4. Из всех допантов только Tb(III) является люминофором. Как связано изменение собственной фотолюминесценции SnO₂ с допированием ионами La(III) и Gd(III)?

Сделанные замечания носят дискуссионный (технический или рекомендательный) характер и, в общем, не снижают общей оценки диссертационной работы. С учетом всего вышесказанного полагаю:

- 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 научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, либо изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны
- 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.

Председатель диссертационного совета
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры общей и неорганической химии
Института химии СПбГУ



Грачева Е.В.

14.01.2025