

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.

Диссертационная работа Колоколова Даниила Сергеевича представляет собой фундаментальное исследование в области неорганической химии и химии твердого тела, посвященное разработке перспективных подходов, направленных на создание новых функциональных материалов, а также совершенствованию методов исследования их физико-химических свойств. Данная работа продолжает традицию многолетних исследований оксидных систем, успешно проводимых на кафедре неорганической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, и вносит значительный вклад в развитие данного научного направления.

В диссертационной работе Колоколова Д.С. проведено комплексное исследование материалов на основе наночастиц SnO_2 , допированных ионами редкоземельных 4f элементов (Tb, Gd, La) с целью создания материалов нового поколения. Такие материалы обладают фотолюминесцентными свойствами и выполняют функцию высокоэффективных фотокатализаторов под воздействием видимого света. Особое внимание в работе уделено вопросам влияния условий синтеза на структурные и морфологические параметры наночастиц для выявления наиболее важных параметров, с помощью которых можно регулировать функциональные свойства материала. **Актуальность работы** обусловлена прежде всего важностью этих процессов для создания контролируемых методов синтеза наноструктурированных материалов с уникальными функциональными свойствами.

Экспериментальные результаты, представленные в работе, имеют большую **фундаментальную значимость** для понимания механизмов регулирования функциональных свойств через состав, форму и структуру, что способствует созданию современных представлений о процессе формирования наночастиц на атомарном уровне в рамках теории ориентированного присоединения. Эти результаты играют ключевую роль как в развитии неорганической химии и химии твердого тела, так и в современном материаловедении в целом. **Практическая значимость** исследования обусловлена разработкой эффективного метода очистки вод с применением (не)допированных наночастиц SnO_2 с фотолюминесцентными свойствами для фотокаталитического разложения циклических органических загрязнителей под воздействием видимого света, обладающих перспективой в области антибактериальной очистки. Разработка multifunctional фотокатализаторов открывает возможности создания фотокаталитических систем нового поколения для решения столь актуальных экологических проблем.

В работе представлены новые оригинальные данные, которые включают синтез наночастиц на основе SnO_2 , допированных ионами редкоземельных 4f элементов (Tb, Gd, La) различной формы с регулируемым содержанием дефектов. Полученные наночастицы охарактеризованы комплексом методов: рентгенофазовый анализ (РФА), определение

параметров решетки по методу Паули и размеров кристаллитов по методу Шеррера, инфракрасная (ИК) спектроскопия, определение площади удельной поверхности методом БЭТ, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), в том числе высокого разрешения, дифракция электронов в выбранной области (SAED), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); спектроскопия комбинационного рассеяния (КР); динамическое светорассеяние и определение дзета-потенциала, спектроскопия поглощения и отражения в УФ и видимом диапазоне. Важно отметить разработку оригинальных квантово-химических методов с использованием кода Castep в пакете Material Studio и функционала GGA-PBE.

К основным научным результатам, подчеркивающим новизну и высокую научную значимость диссертационной работы следует отнести:

1. Разработку оригинального подхода для синтеза (не)сферических наночастиц диоксида олова, допированных ионами 4f-элементов с контролируруемыми морфологическими и структурными параметрами.
2. Исследование процесса ориентированного присоединения для получения несферических (не)допированных наночастиц SnO₂.
3. Апробацию разработанной методики для оценки содержания кислородных вакансий на основе РФЭС-спектров и количества дефектов на основе КР-спектров.
4. Изучение зонной структуры квантово-химическими методами и проведение проверки полученных результатов с помощью экспериментальных данных.
5. Установление взаимосвязи между условиями синтеза, параметрами наночастиц и фотокаталитическими свойствами; определение основного фактора, оказывающего влияние на процесс фотокатализа.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов подтверждается применением большого количества современных физико-химических методов исследования и уникальной приборной базы Научного парка СПбГУ. Результаты работы автора представлены на 17 конференциях, 8 из которых международные, опубликованы в 5 статьях в международных профильных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, в том числе, таких высокорейтинговых изданий как Journal of Alloys and Compounds, Applied Surface Science, Ceramics International и Journal of Physics and Chemistry of Solids.

Личный вклад автора не вызывает сомнений, интерпретация результатов выполнена на высоком научном уровне с учетом согласованности данных, полученных различными методами, а также с привлечением обширной современной научной литературы. Работа хорошо структурирована, подкреплена высокоинформативными иллюстрациями.

Однако, к содержанию диссертации имеется несколько замечаний:

1. Почему автором не представлена общая зависимость фотокаталитической активности для всех типов наночастиц?
2. В научной литературе продолжается активное обсуждение вопроса о зарядовом состоянии вакансий в наночастицах диоксида олова при допировании трехвалентными ионами. Могут ли полученные результаты способствовать прояснению этого вопроса?
3. Какие практические выводы можно извлечь из данных о фотолюминесцентных свойствах полученных наночастиц?
4. При определении энергии взаимодействия поверхность – поверхность, квантово – химические расчеты применялись для оценки этого взаимодействия между двумя

основными гранями кристалла (001 и 100), ориентированными друг относительно друга. Расстояние между гранями изменялось от нуля, что соответствует присоединенным кристаллам до 15-20Å. Обычно на расстоянии более 5Å изменение величины энергии взаимодействия не происходило. Зачем тогда надо было увеличивать расстояние до 15-20Å ?

Вышеуказанные замечания не умаляют общей положительной оценки диссертации Д.С. Колоколова, которая представляет собой завершенное научно-квалификационное исследование, имеющее существенное значение для развития соответствующей отрасли знания в области неорганической химии и современного материаловедения. Объем работы, качество полученных данных и публикаций находятся на высоком научном уровне.

Диссертация 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 требованиям, 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», а соискатель Колоколов Даниил Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Нарушений пунктов 9, 11 указанного Порядка соискателем ученой степени не обнаружены.

Член диссертационного совета
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии твердого тела
Института химии СПбГУ

Мурин И.В.

11.01.25