

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.

Диссертация Колоколова Даниила Сергеевича посвящена синтезу и свойствам наночастиц диоксида олова, допированных ионами редкоземельных элементов, и фотокаталитической активности полученных наночастиц. Работа представляет междисциплинарное исследование, и лишь небольшое изменение ее акцентов сделало бы возможным защиту по другой специальности, например, по коллоидной химии. Для характеристики полученных наночастиц диссертантом использован широкий набор экспериментальных методов, включая рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасную спектроскопию (ИК), определение площади удельной поверхности методом БЭТ, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), в том числе высокого разрешения, дифракцию электронов в выбранной области (SAED), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), динамическое рассеяние света, а также методы численного эксперимента. Фотокаталитическая активность полученных наночастиц изучена с использованием спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, численного эксперимента и масс-спектрометрии.

В настоящее время в связи с ростом населения земли актуальной становится задача относительно быстрой и дешевой очистки сточных вод от циклических органических соединений (ЦОС), прежде всего, органических красителей, широко используемых в легкой промышленности, или антибиотиков, применяемых в медицине или ветеринарии. Высокая концентрация этих веществ в сточных водах вызывает экологические проблемы и проблемы со здоровьем человека. Так, например, антибиотики, попадая в сточные воды и взаимодействуя с бактериями, приводят к появлению устойчивых к антибиотикам штаммов бактерий. Наиболее эффективными технологиями очистки сточных вод оказываются методы, основанные на окислении загрязнений, которые могут использоваться даже для разрушения веществ, неподдающихся биологическому разложению. Для этих целей может использоваться фотокатализ, характеризующийся высокой эффективностью и относительной безвредностью для окружающей среды. Фотокатализ, обусловленный реакцией ЦОС с активными формами кислорода, приводит к полному разрушению ЦОС или к уменьшению их токсичности. При этом сам фотокатализатор подходит для многократного использования. В последнее время в качестве фотокатализатора часто используют наночастицы диоксида олова. Свойства такого катализатора могут быть улучшены в результате допирования наночастиц ионами редкоземельных элементов. Таким образом, тематика диссертационной работы Д.С. Колоколова, посвященной получению наночастиц диоксида олова, в частности допированных ионами 4f элементов, и фотокаталитическим свойствам этих наночастиц представляется, безусловно, **важной и актуальной**.

Из литературного обзора диссертации следует, что наночастицы диоксида олова исследовали во многих десятках работ. При этом во многих работах для получения наночастиц использовали процесс ориентированного присоединения в суспензии и наночастицы допировали ионами редкоземельных элементов. Фотокаталитическая активность наночастиц диоксида олова также изучалась многими авторами. Несмотря на представленные в литературе многочисленные исследования по тематике диссертации, автору все же удалось получить принципиально новые научные результаты в этой области. Наиболее важным представляется установление основного фактора, влияющего на процесс фотокатализа – отношения кислородных вакансий к дефектам структуры наночастиц. Во многом этот результат получен благодаря широкому набору используемых методов, превышающему число методов в большинстве опубликованных работ. Автору диссертации также удалось определить положения атомов допанта в структуре матрицы диоксида олова, построить упрощенные модели поверхности наночастиц, рассчитать энергии взаимодействия компонентов реакционной среды и молекул красителя с поверхностью, и оценить механизм процессов ориентированного присоединения в исследуемых системах. Таким образом, отмеченные фундаментальные научные результаты, полученные диссертантом, обладают **высокой степенью новизны**.

С другой стороны, полученные результаты характеризуются и значительной **практической новизной**, прежде всего, заключающейся в создании относительно дешевого метода очистки сточных вод от циклических органических загрязнителей, использование которого приводит к малому числу побочных продуктов. Реализуемость этого метода успешно продемонстрирована на примерах удаления из водных систем путем фотокаталитического разложения красителя метиленового синего, и разложения часто встречающегося загрязнителя - антибиотика окситетрациклина. При этом было установлено, что наночастицы диоксида олова кубической формы обеспечивают высокую степень разложения молекул окситетрациклина за 60 минут процесса. Также показано, что основным типом активных форм кислорода, участвующих в разложении загрязнителей оказывается супер-оксид радикал, что означает высокую антибактериальную активность полученных фотокатализаторов.

Основные результаты диссертации представлены на 17 научных международных и российских конференциях. По результатам работы опубликовано 5 статей в журналах, входящих в международные базы данных и относящихся к первому и второму квартилям (Q1 и Q2) по цитируемости. **Высокий личный вклад автора диссертации** в эти работы не вызывает сомнений.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается необходимым объемом проведенных экспериментальных исследований и их воспроизводимостью, использованием большого набора современных методов анализа.

Вместе с тем, по диссертации можно высказать несколько замечаний и уточняющих вопросов.

1. Выше уже было отмечено, что результаты диссертации характеризуются высокой степенью новизны. В то же время это едва ли видно из очень краткого раздела

диссертации «Научная новизна». Если автор пишет, что «разработан оригинальный подход к синтезу...», то необходимо кратко обозначить, в чем эта оригинальность состоит. Если утверждается, что «использован и комплексно изучен процесс ориентированного присоединения ...», то важно знать, в чем отличие комплексного изучения от выполненных ранее работ. К сожалению, знакомство с основным разделом диссертации не всегда позволяет ответить на возникающие вопросы, поскольку новые результаты должны сравниваться с ранее полученной информацией, а это далеко не всегда выполнено в диссертации. Очевидно, что если число работ по тематике диссертации очень велико, то нужно было выделить наиболее близкие работы и выполнить такое сравнение. Поскольку это не всегда сделано, то определение степени новизны результатов потребовало чтения опубликованных статей диссертанта.

2. В диссертации неоднократно упоминается оригинальный подход к проведению расчетного эксперимента (стр. 7, 14, 62). Однако в чем состоит этот оригинальный подход остается неясным. В экспериментальной части приведено только название пакта программ и параметры ячеек, использованные при расчетах.

3. При квантово-химических расчетах рассматривалось взаимодействие между слоями, находящимися на расстоянии 15 ангстрем друг от друга (стр. 38). В этом случае стандартные квантово-химические расчеты уже не оправданы, и нужно учитывать квантово-электродинамические эффекты (эффекты запаздывания). Учитывался ли эффект Казимира-Польдера в этом случае, и каким образом?

4. В экспериментальной части указано, что растворитель не учитывался при всех расчетах. Между тем, наночастицы диоксида олова в присутствии воды должны иметь достаточно плотную гидратную оболочку, которая должна сильно влиять на взаимодействие наночастиц с ионами редкоземельных элементов или молекулами загрязнителя. На каком основании пренебрегалось влиянием гидратной оболочки, и какие последствия это может иметь для результатов расчета?

5. На рис. 2 представлена зависимость дзета-потенциала от рН реакционной среды и на этой основе утверждается, что точка нулевого заряда находится вблизи 3. Однако известно, что измерения дзета-потенциала не позволяют найти точку нулевого заряда, а только изоэлектрическую точку. Есть ли какая-нибудь информация о различии изоэлектрической точки и точки нулевого заряда для исследованных систем?

Сделанные замечания, однако, не снижают общего положительного мнения о диссертации и ее автор заслуживает присуждения искомой научной степени. Поэтому 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.

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

Доктор химических наук (02.00.11 Коллоидная химия), профессор кафедры коллоидной химии СПбГУ



Носков Борис Анатольевич

14 января 2025 г.