

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 диссертации обусловлена необходимостью разработки эффективных методов очистки сточных вод, что особенно важно в условиях роста промышленного производства. На сегодняшний день удаление циклических органических соединений (ЦОС), таких как красители и антибиотики, представляющие опасность для здоровья человека, а также модернизация традиционных систем очистки является ключевыми условиями для устойчивого развития экосистемы и предотвращения последствий техногенных катастроф. В современной научной литературе особое внимание уделяется развитию энергоэффективных технологий, а именно изучению процесса фотокатализа в качестве метода безотходной очистки сточных вод с помощью генерируемых радикалов или активных форм кислорода (АФК). Популярностью пользуются универсальные широкозонные полупроводниковые оксиды, среди которых наночастицы SnO_2 с фотолюминесцентными свойствами зарекомендовали себя как перспективный материал для создания multifunctional фотокаталитических систем. По данным множества научных исследований тренд на сокращение энергопотребления вызвал большой спрос на использование источников видимого излучения, в связи с чем позволил открыть новое направление по созданию допированных фотокатализаторов на основе SnO_2 , эффективность которых можно регулировать не только с помощью различной формы наночастиц, но и варьируемого содержания дефектов. Важной задачей остается изучение влияния условий синтеза на структурные и морфологические параметры для получения материала с контролируемыми фотокаталитическими и фотолюминесцентными свойствами. В связи с этим диссертационная работа 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» является актуальной для развития новых теоретических и прикладных аспектов науки.

В рамках диссертации получена серия образцов наночастиц SnO_2 различной формы, допированные ионами тербия, гадолиния и лантана варьируемой концентрации. Практическая новизна работы заключается в разработке экспрессного и экономически выгодного метода очистки сточных вод от ЦОС, таких как красители и антибиотики, с минимальным набором побочных продуктов. Детальное изучение механизма фотокатализа позволило установить, что основную роль в процессе фотодегградации играет супероксид радикал, который, в свою очередь, делает полученные фотокатализаторы перспективными в области антибактериальной очистки.

Фундаментальная новизна работы заключается в разработке и апробации методики синтеза (не)допированных наночастиц диоксида олова с применением метода ориентированного присоединения. С помощью комбинации расчетного и практического подходов определены положения допантов, установлены энергии прямых и непрямых переходов в зонной структуре.

Предложены механизмы взаимодействия структурных блоков по граням 100 и 001, приводящих к формированию единого крупного нанокристалла. Впервые показано, что поверхность структурных блоков и состав реакционной среды влияет на механизм взаимодействия структурных блоков друг с другом.

Спектры фотолюминесценции были математически обработаны для выделения вкладов различных пиков в общий спектр. На примере корреляционных зависимостей установлено, что спектры эмиссии фотолюминесценции и фотокаталитическая активность полученных систем зависят от дефектности структуры, которую можно регулировать с помощью допирования. Показано, что введение допанта – не люминофора не приводит к тушению собственной эмиссии фотолюминесценции.

Фотокаталитическая активность разработанных материалов изучена на модельной и практико-ориентированной системах по разработанному протоколу. Впервые определен основной фактор, оказывающий влияние на процесс фотокатализа: для частиц сферической формы – соотношение кислородные вакансии/дефекты, для частиц кубической формы – соотношение кислородные вакансии/дефекты с учетом энергии взаимодействия молекул загрязнителей с поверхностью фотокатализаторов.

Таким образом, разработанный комплексный подход позволяет успешно решить практическую задачу создания высокоэффективного фотокатализатора для разложения ЦОС под видимым светом.

Диссертация состоит из трех основных частей. Первая глава посвящена литературному обзору, где приводятся данные по синтезу (не)допированных наночастиц SnO_2 различной формы и использованию их в качестве фотокатализаторов. Особо следует отметить, что в разделе описывается не только природа и механизм фотокатализа, но и детально описаны спорные с точки зрения химии материалов вопросы в области фотокаталитической очистки. Автор также уделил внимание вопросам изучения фотолюминесцентных свойств допированных 4f-элементами наночастиц SnO_2 . Вторая глава посвящена экспериментальной части, где приводится описание метода синтеза наночастиц допированного диоксида олова, перечисляются методы их характеристики, детали проведения расчетного эксперимента, а также алгоритм изучения фотокаталитических свойств полученных образцов. Третья глава посвящена обсуждению результатов, где установлена взаимосвязь между структурными особенностями наночастиц и фотолюминесцентными и фотокаталитическими свойствами, а также приводится детальное описание процесса формирования наночастиц по механизму ориентированного присоединения.

Особенно хочется отметить четкость и доступность изложения, подкрепленное качественными иллюстрациями, что особенно важно для работ с обширной методологической базой и большим набором экспериментальных данных. Работа получила высокую оценку международным научным сообществом, о чем говорит список из 5 публикаций в журналах издательства Elsevier, четыре из которых имеют рейтинг Q1.

Достоверность результатов и обоснованность выводов подтверждаются апробацией работы на 17 конференциях, где 2 доклада были отмечены дипломами победителя конкурса, а также участие в качестве исполнителя в гранте РФФИ.

Личный вклад автора очевиден и не вызывает сомнений. Сделанные выводы полностью соответствуют поставленной цели, а необходимые для её достижения задачи нашли полное отражение в результатах исследования.

Вместе с тем, в диссертации недостаточно раскрыты следующие вопросы:

1. Почему в работе выбрана кубическая модель для представления поликристаллических частиц?
2. Сохраняется ли стабильность фотокатализаторов при их повторном использовании?
3. Почему из двух основных теорий формирования наночастиц — теории созревания Оствальда и ориентированного присоединения — вы рассматриваете только второй вариант?

Приведенные выше вопросы и замечание не влияют на общую положительную оценку работы в целом. Диссертация Д.С. Колоколова представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой получен большой объём значимых результатов, подтверждающих квалификацию, необходимую для присуждения ученой степени кандидата химических наук.

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

Профессор кафедры аналитической химии

Санкт-Петербургского государственного университета,

доктор химических наук

14.01.2025

Пенькова А.В.