

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора Федерального  
государственного бюджетного научного  
учреждения «Федеральный  
исследовательский центр «Красноярский  
научный центр Сибирского отделения  
Российской академии наук»,  
д.ф.-м.н.



С.Н. Варнаков

«13» 01 2025 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

на диссертационную работу **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 к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

#### Актуальность темы диссертационного исследования

Диссертационная работа Колоколова Даниила Сергеевича посвящена исследованию фотокаталитических характеристик, синтезированных гидротермальным способом наночастиц диоксида олова сферической и кубической формы, в том числе допированных ионами тербия, гадолиния и лантана. Допирование позволяет не только регулировать количество дефектов, благодаря разнице в размере атомов допанта и замещаемого атома олова, но и обеспечивает появление дополнительных функциональных свойств. Диоксид олова, имеющий структуру типа рутила, которую можно допировать для изменения ширины запрещенной зоны и, как следствие, смещения длин волн излучения из ультрафиолетовой в видимую область, хорошо зарекомендовал себя как фотокатализатор разложения циклических органических соединений (ЦОС), к которым в том числе относятся красители и антибиотики. Органические красители, используемые в текстильной и бумажной промышленности, попадают в сточные воды и

вызывают негативные экологические последствия. Антибиотики, в свою очередь, лишь частично усваиваются организмом, тем самым попадают в сточные воды, и, контактируя с бактериями, приводят к появлению устойчивых к антибиотикам штаммов. Современные системы очистки не способны нейтрализовать возрастающие количества ЦОС, поэтому возникает потребность в разработке новых, эффективных технологий очистки воды. Одним из перспективных путей удаления ЦОС из сточных вод являются процессы окисления, которые показали высокие результаты в процессе разложения органических веществ в воде. Следует отметить, что одним из высокоэффективных, дешевых, экологически нейтральных методов деградации ЦОС является фотокатализ. В результате окисления ЦОС образуются углекислый газ и вода, а фотокатализатор подходит для многократного использования.

Таким образом, на основании вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа Колоколова Д.С. обладает высокой актуальностью и затрагивает важные современные проблемы неорганической химии.

### **Научная новизна**

В данной работе разработана оригинальная методика синтеза наночастиц диоксида олова сферической и кубической формы, в том числе допированных ионами редкоземельных элементов. Изучены возможности использования процесса ориентированного присоединения для получения наночастиц SnO<sub>2</sub> заданной формы. Все образцы охарактеризованы комплексом методов, в том числе с использованием расчетного эксперимента, позволяющего определить положения атомов допанта в структуре матрицы диоксида олова, рассчитать плотности состояний, построить упрощенные модели поверхности наночастиц и рассчитать энергии взаимодействия компонентов реакционной среды с молекулами красителя и поверхностью. На основании рассчитанных и экспериментальных данных комплексно изучены процессы ориентированного присоединения в исследуемых системах. И, наконец, установлен основной фактор, оказывающий влияние на фотокаталитический процесс, которым для частиц сферической формы является отношение кислородных вакансий к дефектам, а для частиц кубической формы – отношение кислородных вакансий к дефектам с учетом энергии взаимодействия молекул с поверхностью фотокатализаторов.

### **Практическая значимость**

В диссертационной работе показано, что механизм взаимодействия структурных блоков друг с другом определяется состоянием их поверхности и составом, рН

реакционной среды. Разработан подход, позволяющий предсказывать свойства наночастиц, основываясь на параметрах их синтеза и результатах расчетного эксперимента. Установлено, что фотокаталитическая активность синтезированных в работе систем в процессах окисления красителя метиленовая синь зависит от дефектности структуры, которую можно регулировать условиями синтеза. Доказано, что допирование наночастиц редкоземельными металлами приводит к образованию структурных дефектов, таким образом, варьируя условия синтеза возможно изменение дефектозависимых свойств материалов.

Практическая новизна работы заключается в использовании синтезированных и охарактеризованных в работе фотокатализаторов на основе диоксида олова для разработки метода очистки сточных вод, загрязненных циклическими органическими веществами. Продемонстрирована возможность фотокаталитического разложения красителя метиленового синего и антибиотика окситетрациклина с использованием полученных в работе катализаторов. Установлено, что материалы кубической формы обеспечивают разложение окситетрациклина на 85% за 60 минут.

### **Структура и содержание работы**

Диссертационная работа изложена на 128 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав («Литературный обзор», «Экспериментальная часть», «Обсуждение полученных результатов»), выводов, благодарностей, списка литературы из 196 источников и 7 приложений.

Во введении детально освещается актуальность и новизна работы, личный вклад автора, апробация работы, изложена практическая значимость полученных результатов, кроме того указаны цели и задачи работы и приведены положения, выносимые на защиту.

**Глава 1** представляет собой обзор литературы по тематике работы, в котором проанализированы последние данные по вопросам синтеза наночастиц диоксида олова различной формы, с применением методов химического осаждения. Для получения несферических наночастиц используют гидротермальную обработку, которая может быть реализована в двух вариантах: гидротермальный метод синтеза и метод гидротермальной обработки предсинтезированных наночастиц. Гидротермальная обработка может инициировать неклассический механизм формирования материала, известный как ориентированное присоединение, механизм которого заключается во взаимодействии между частицами и их присоединении друг и другу соответствующими кристаллическими гранями с последующим формированием монокристалла. Далее в обзоре рассмотрены способы получения допированных 4f-элементами материалов. Введение в

кристаллическую структуру допантов, как правило, приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и к уменьшению размеров кристаллитов за счет появления в структуре большого количества дефектов. В ряде случаев зависимости нелинейные. Анализ литературных данных позволил выявить нелинейное влияние на морфологию наночастиц. Однако, объяснение данному факту в литературе не приведено, как и информация о сериях допированных образцов, полученных в одинаковых условиях.

В следующем разделе рассмотрены фотолюминесцентные и фотокаталитические характеристики наночастиц диоксида олова, в том числе допированных ионами 4f-элементов. Для диоксида олова характерно наличие собственной фотолюминесценции, обусловленной присутствием в структуре материала кислородных вакансий и дефектов. Проанализированы данные по фотокаталитической активности материалов на основе допированных ионами 4f-элементов наночастиц диоксида олова. Диссертантом отмечено, что в большинстве случаев, авторы не уделяют должного внимания комплексному рассмотрению механизма фотокатализа и не задаются вопросом, почему при такой значительной ширине запрещенной зоны фотокатализ проходит при облучении излучением в видимой области.

В **Главе 2** представлено описание используемых в работе материалов и оборудования, а также описано экспериментальные методики синтеза наночастиц SnO<sub>2</sub>, допированного ионами 4f-элементов и изучения фотокаталитического поведения синтезированных систем. В работе использованы такие методы анализа, как РФА, ПЭМ высокого разрежения с использованием энергодисперсионного детектора, РФЭС, газовая адсорбция азота, оптическая и ИК спектроскопия, КР спектроскопия и другие методы характеристики материалов. Далее подробно описаны методики проведения расчетных экспериментов, таких как, определение положения допанта в кристаллической структуре и расчет зонной структуры и плотности состояний синтезированных наночастиц, описанию процессов ориентированного присоединения и взаимодействия в системе «поверхность наночастицы – молекула красителя», расчет энергий взаимодействия молекулы загрязняющего вещества с поверхностью наночастицы.

Таким образом, проведенная комплексная характеристика и изучение фотокаталитических и люминесцентных характеристик синтезированных образцов с использованием современных физико-химических методов подтверждает соответствие работы актуальным научным требованиям и демонстрирует высокий уровень исследования, а также обеспечивает **достоверность полученных результатов**.

**Глава 3** посвящена обсуждению полученных результатов. В первом разделе экспериментально показано влияние pH реакционной среды на морфологию получаемых

продуктов по механизму ориентированного присоединения. Отмечено две области рН с границей в точке нулевого заряда ( $\text{pH} \sim 4$ ), в которых рост частиц происходит по отличным механизмам. Далее показано влияние температуры и длительности гидротермальной обработки на морфологию продуктов ориентированного присоединения: размеры наночастиц закономерно увеличиваются с ростом температуры и длительности обработки. Следующий раздел посвящен определению морфологических параметров (не)сферических наночастиц диоксида олова допированного ионами 4f-элементов. С помощью метода ПЭМ высокого разрешения установлено, что образцы, синтезированные методом соосаждения, имеют сферическую форму и размер около 5 нм, что согласуется с результатами, полученными методами газовой адсорбции и из обработки дифракционных данных. Последующая гидротермальная обработка приводит к образованию наночастиц кубической формы с полиблочной структурой, когда несколько кристаллитов соединены в частицы. В следующем разделе определены электронные свойства (не)сферических наночастиц диоксида олова, допированного ионами Tb, La, Gd по данным спектроскопии поглощения и расчетного эксперимента. Определение энергий прямых и не прямых переходов проведено по данным, полученным из твердотельных спектров поглощения UV-VIS. Для образцов характерно поглощение в области меньше 400 нм. Для определения ширины запрещенной зоны полупроводников использовались графики Тауца. Установлено наличие линейной зависимости в области 3 – 5 эВ, что свидетельствует о прямой запрещенной зоне, ширина которой составила около 3,8 – 3,9 эВ для материалов сферической формы и 3,7 – 3,8 эВ – кубической. В следующих разделах автором установлена взаимосвязь между условиями синтеза и характеристиками получаемых наночастиц, такими как размер кристаллитов, параметры элементарной ячейки, количество кислородных вакансий и дефектов, дзета-потенциал. Показано, что для систем Tb-SnO<sub>2</sub> и Gd-SnO<sub>2</sub> количество дефектов увеличивается с ростом удельной поверхности, однако, для сфер второй системы зависимость обратная. Данный факт может указывать на то, что дефекты располагаются в объеме образца. Для системы La-SnO<sub>2</sub> количество дефектов определяется концентрацией допанта вне зависимости от формы частиц.

Завершается глава тремя разделами, в которых рассмотрены фотолюминесцентные и фотокаталитические характеристики наночастиц диоксида олова сферической и кубической формы, допированных ионами 4f-элементов.

На основе полученных данных можно заключить, что **цель диссертационной работы успешно выполнена, а все поставленные задачи были решены.**

Проведенные исследования продемонстрировали, что наибольший вклад в деградацию красителя метиленовый синий вносит супероксид радикал; установлены оптимальные составы для каждой системы: Tb-SnO<sub>2</sub> и Gd-SnO<sub>2</sub> обеспечивают деградацию красителя не менее 95% за 60 минут. Для частиц сферической формы эффективность фотодegradации зависит от соотношения вакансий и дефектов, а для частиц кубической формы – необходимо, помимо прочего, учитывать энергии взаимодействия молекул красителя с поверхностью наночастиц. Изучена возможность использования полученных материалов в процессе фотокаталитического разложения антибиотика окситетрациклина, наилучшие результаты достигнуты системе Tb-SnO<sub>2</sub>.

В разделе **Приложения** представлены данные по характеристике полученных образцов различными методами, в том числе результаты квантово-химического моделирования и изучения фотолюминесцентных характеристик.

**Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию** в научных исследованиях ученых Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Московского института сталей и сплавов, Института химии Санкт-Петербургского университета, Уральского отделения РАН, Сибирского отделения РАН, Национального исследовательского Томского политехнического университета и других ведущих научно-исследовательских коллективах, занимающихся исследованиями в области нанохимии и химии твердого тела.

### **Основные вопросы и замечания к диссертации**

При ознакомлении с диссертацией возникли следующие замечания, которые не носят принципиального характера:

1. Работа не лишена некоторых опечаток, стилистических и пунктуационных ошибок. Например, стр. 6 «...отвечающий данным требованиям...» отсутствует точка, стр. 7 «...отношение кислородные вакансии/дефекты...», «...с учетом энергия взаимодействия...» - несогласованность, стр. 8 «Таким образом регулировать...» - отсутствует запятая, стр. 8 «...промышленно значимого загрязнителя антибиотика окситетрациклина...» отсутствует тире, стр. 9 «...и содержат 54 рисунков...», стр. 13 «Фотокаталитическая активность для сфер зависит...» - для частиц сферической формы, стр. 15 «...сферических и (не)сферических...», стр. 32 «...демонстрируют неплохую эффективность, что открывает возможности её улучшения.», стр. 37 «...позволяет различить образцы различной формы...», стр. 52 «La-SnO<sub>2</sub>», «SnO<sub>2</sub>», стр. 62 «...которая далее исследовалась с помощью расчетного эксперимента, обсуждаемого далее.», стр. 23-28 значения энергии (эВ) записаны не единообразно, в некоторых случаях разделителем

является точка, в других запятая (например, [63] – «302 нм (4,1 эВ). Наблюдаемые пики эмиссии: ~390 нм (3.2 эВ)»).

2. Некоторые предложения можно было сформулировать иначе, избежав повторы слов. Например, стр. 7 «Результаты расчетного эксперимента были подтверждены экспериментально».

Стр. 16 «...используют термообработку в гидротермальных условиях...» - гидротермальные условия и так подразумевают повышенные температуры.

Стр. 16 «...ситуация, когда исходные реагенты сливают и помещают в автоклав...» - сливают не самое удачное слово.

Стр. 17 «...из первичных частиц размером 1,9 нм образуются очень мелкие частицы.» - что подразумевает фраза «очень мелкие», больше или меньше исходного размера? Лучше указать конкретный размер конечных частиц.

стр. 17 «...при синтезе наночастиц .... в сушильном шкафу с различными концентрациями гидроксида натрия...» - смысл этого предложения непонятен, скорее всего под сушильным шкафом подразумевается термообработка.

стр. 48 «Это дает основания предположить предполагаем, что...».

3. На стр. 8 встречаются аббревиатуры АФК, ОЦ расшифровка которых приводится только в следующей главе диссертации (стр. 30). Аналогично, написание «метиленовый синий» по тексту диссертации чередуется с сокращением (МВ).

4. Удельную поверхность определяют не «методом БЭТ», а методом низкотемпературной адсорбции/десорпции азота с использованием (в приближении) модели БЭТ (стр. 8, стр. 34). Аналогично, абсорбционной спектроскопией нельзя определить ширину запрошенной зоны, ее можно оценить по модели Тауца, используя данные, полученные методом абсорбционной спектроскопии (стр. 8-9).

5. Приложений в работе обнаружено только 7, а не 8, как написано на стр. 9.

6. Качество большинства рисунков, особенно рис. 23-25, 26, 35-37 крайне низкое, подписи не читаемы, линии очень блеклые. При распечатке, часть данных на рисунках теряется. На рис. 13 отсутствуют подписи (а) и (b).

7. В работе (стр. 33) автором было синтезировано «...18 образцов (по 3 образца сферических и несферических наночастиц для каждого из трех допантов)», т.е. по одному образцу уникального состава. Проверяться ли автором воспроизводимость структурных характеристик материалов при синтезе?

8. стр. 14. «...красителя метиленового голубого...» - в других разделах использовано название «метиленовый синий», лучше придерживаться единообразия в терминах.

Помимо указанных выше замечаний, при ознакомлении с диссертацией возник ряд уточняющих, методологических и дискуссионных вопросов:

1. Квалификация солей 4f металлов, используемых в работе (99% стр. 33) существенно ниже, чем у известных производителей Sigma-Aldrich (99.9%). В то же время метиленовая синь использовалась фирмы Sigma-Aldrich. По всей видимости, чистота связана с загрязнением таких солей другими редкоземельными металлами. Проводилась ли автором оценка возможного допирования синтезированных материалов примесными элементами? Оценивалось ли, например, методом ICP-МС количество примесей в растворе реактивов?
2. Верхний предел рабочих температур фторопласта марки Ф4 составляет 260 °С, свыше которых характерно снижение его физико-механических характеристик, например, деформации («подтекание»). Как автор обеспечивал герметичность реактора при проведении эксперимента при 280 °С в течение нескольких часов? Перемешивалось ли содержимое реакторов в процессе гидротермальной обработки (ГТО)?
3. Какова была величина калибровочной энергии связи для линии C1s?
4. Почему, по мнению автора, для системы Gd-SnO<sub>2</sub> фотокаталитическое разложение ОТЦ существенно хуже для кубических частиц с оформленными гранями по сравнению со сферическими частицами, а для системы Tb-SnO<sub>2</sub> наблюдается обратная ситуация, когда частицы кубической формы более активны, чем сферические? (Табл. 12)
5. На стр. 40 автор пишет, что «Суспензию сразу же исследовали методом ДРС для определения значения дзета-потенциала наночастиц». На стр. 35 указано, что ДРС – это динамическое рассеяние света. Каким образом, был измерен дзета-потенциал методом динамического рассеяния света?
6. На рис. 5, рис. 9 и рис. 13 приведены дифрактограммы систем Tb-SnO<sub>2</sub>, Gd-SnO<sub>2</sub> и La-SnO<sub>2</sub>, соответственно. Во всех случаях для частиц сферической формы характерны большие уширения рефлексов, чем для кубической, что автором обсуждается в диссертации. Однако, на всех дифрактограммах прослеживается гало, связанное, по всей видимости, с наличием аморфных форм редкоземельных металлов. Оценивалось ли автором доля аморфных фаз и их возможный состав, строение?
7. На рис. 24 график Тауца для образца (f) существенно отличается от других образцов серии (a-e), также отличается и значение ширины запрещенной зоны. Является ли это выбросом или каковы возможные причины таких отличий? Например, отличий в фазовом составе (рис. 13) для этого образца, в сравнении с предыдущим, не зафиксировано. К сожалению, качество рисунка не позволяет сравнить спектры поглощения Uv-Vis.
8. На стр. 34 указано, что «Спектры O1s XPS были обработаны с использованием программного обеспечения Origin 2018 в диапазоне 542 – 528 эВ...». Неясно, как были



обработаны спектры других энергий? Не указана методика моделирования фона (по Ширли, Тугарду или др.). Для обработки спектров РФЭС существуют специализированное ПО.

9. На стр. 52 автор пишет: «Для образцов S\_25 и C\_25 четко видно, что пик не демонстрирует гауссову форму, поэтому была проведена математическая обработка всех полученных спектров и выделено два пика, наибольшее различие в положении для которых наблюдается при максимальной концентрации допанта.». Компоненты РФЭС-спектров практически никогда не описываются гауссовой формой. Для подгонки симметричных линий используют смесь функций Гаусса и Лоренца (функцию Фойгта), а с несимметричными пиками и вовсе отсутствует единый подход. В чем заключалась математическая обработка?

### **Заключение**

Диссертационная работа Колоколова Даниила Сергеевича вносит значительный вклад в понимание фотокаталитических и фотолюминесцентных характеристик материалов на основе диоксида олова различной формы, допированных ионами тербия, гадолиния и лантана. Работа проясняет вопрос влияния ионов допанта на процессы формирования наночастиц SnO<sub>2</sub> различной формы и их структурные характеристики, в том числе по механизму ориентированного присоединения, что позволяет целенаправленно получать материалы с заданными фотокаталитическими и фотолюминесцентными параметрами.

В ходе работы был предложен новый способ получения фотоактивных в видимой области материалов на основе диоксида олова с контролируемыми структурными характеристиками, допированных ионами редкоземельных металлов. С помощью оригинального подхода квантово-химических расчетов установлены положения атомов допантов в структуре допированных систем, рассчитаны зонные структуры и плотности состояний. Предложена методика, позволяющая оценить количество кислородных вакансий и дефектов в структуре полученных образцов. На основании разработанного протокола исследована фотокаталитическая активность допированных наночастиц SnO<sub>2</sub> против красителя метиленового синего и продемонстрирована возможность применения ряда полученных материалов для фотокаталитического разложения антибиотика окситетрациклина.

Результаты работы представлены в четырех публикациях в высокорейтинговых международных профильных журналах первого квартала и в одной публикации в журнале

второго квартиля; материалы диссертации многократно обсуждались на всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работы 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» представляет собой завершённое научное исследование, которое по актуальности, объёму материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Колоколов Даниил Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Отзыв по материалам работы Колоколова Даниила Сергеевича был заслушан, обсужден и утвержден на семинаре Лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН 10 января 2024 года (протокол №1 от 10.01.2025 года).

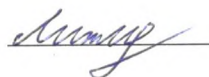
**Отзыв подготовили:**

Н.с. Лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН - обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, к.х.н.



Роман Владимирович  
Борисов

С.н.с. Лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН - обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, к.х.н.



Максим Николаевич  
Лихацкий

Подписи к.х.н. Борисова Р.В. и к.х.н. Лихацкого М.Н. заверяю:  
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН  
обособленного подразделения ФИЦ КНЦ  
СО РАН, к.х.н.



Сергей Александрович  
Воробьев