

## ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Емелина Алексея Владимировича  
на диссертацию Блашкова Ильи Владимировича  
на тему «Фотокаталитическая реакция  $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2_{адс} + 1/2N_2\uparrow$ ,  
активируемая на оксиде цинка при облучении в УФ и видимом спектральных  
диапазонах»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук  
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Блашкова Ильи Владимировича посвящена экспериментальным исследованиям фотостимулированного взаимодействия тестовых молекул NO и CO с поверхностью оксида цинка и установлению механизма гетерогенной фотостимулированной реакции NO + CO на поверхности оксида цинка. Исследование таких фотопроцессов представляет несомненный интерес, как с точки зрения фундаментальных исследований по взаимодействию тестовых молекул с фотоактивированной поверхностью фотоактивных материалов, так и с точки зрения прикладных исследований, направленных на решение экологических задач. Данные фотопроцессы исследованы систематически на поверхности перспективного фотоактивного материала ZnO впервые. Таким образом, проведенные исследования и полученные результаты, несомненно, актуальны и обладают практической значимостью и научной новизной.

Диссертация И.В.Блашкова написана по классической схеме и состоит из введения, трех глав и заключения.

Во **Введении** представлены сведения о диссертации, ее структуре и содержании, сформулированы цель и задачи исследования.

В **первой главе** представлены результаты проведенного литературного обзора, обобщающего сведения об основных физико-химических свойствах ZnO, включая кристаллическую и электронную структуры материала, его спектральные характеристики, способы улучшения спектральной сенсibilизации к видимому свету, дефектные состояния и данные о фотохимической и фотокаталитической активности. Также, представлены результаты исследования тестовых реакций в других гетерогенных системах.

**Вторая глава** посвящена описанию техники и методики эксперимента и характеристики исследуемых образцов оксида цинка, дано подробное

описание применяемых методов исследования гетерогенных фотостимулированных реакций. Особо следует отметить оригинальное сочетание различных экспериментальных методов, таких как масс-спектрометрический контроль изменения парциальных давлений реагентов и продуктов реакций, термопрограммируемая десорбция адсорбированных молекул, измерение спектральных зависимостей квантового выхода фото процессов. Такое сочетание различных методик позволяет говорить о достоверности полученных экспериментальных результатов.

В **третьей главе** представлены основные экспериментальные результаты исследования темновых и фотостимулированных процессов на поверхности оксида цинка с участием тестовых молекул NO и CO, в том числе для установления механизма целевой фотостимулированной реакции  $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ , при фотоактивации оксида цинка в областях собственного и несобственного поглощения. На основе анализа полученных результатов предложен механизм фотовозбуждения оксида цинка и протекания молекулярных процессов на его поверхности. Особо следует подчеркнуть экспериментально установленный факт, указывающий на высокую эффективность фото процессов с участием экситонных состояний и роль восстановленной поверхности в активном распаде экситонов с образованием долгоживущих поверхностных активных центров.

При ознакомлении с результатами, представленными в этой главе, возникли следующие замечания и вопросы:

1. Стр. 80. Рисунок 3.7. В случае фотовозбуждения в области слабого (несобственного) поглощения и независимости квантового выхода от интенсивности фотовозбуждения, в пределах индивидуальной полосы поглощения квантовый выход по определению является величиной постоянной. Соответственно, разложение спектральной зависимости квантового выхода на отдельные полосы (гауссианы?) является некорректным.

2. Стр. 83. Уравнение 3.1:  $CO + 2NO \rightarrow CO_2 + N_2O$

Не ясно, чем подтверждается участие молекул CO в реакции? Ведь, как показано в работе ранее, N<sub>2</sub>O образуется уже при фотоадсорбции NO без присутствия CO.



3. Стр. 85. «Таким образом, на первом этапе реакции В.1 на поверхности образуются углерод содержащие формы:  $Zn^{+}-CO$ ,  $Zn^{2+}-CO$ ,  $CO_2^{-}$ ,  $CO_3^{-}$ , и азот содержащие:  $Zn^{2+}-NO$ ,  $NO^{-}$ ,  $NO_2^{-}$ ,  $NO^{+}$ .  $N_2O$  выделяется в газовую фазу.» Каким образом определены эти адсорбированные формы?
4. Стр. 90. «Заметно выделение молекул  $NO$ , вытесненных с центров адсорбции молекулами  $CO$ .» Ранее (уравнения 3.3 и 3.5) в тексте утверждалось, что  $NO$  взаимодействует с электронными центрами, а  $CO$  с центрами  $O^{\cdot}$ , т.е. с дырочными центрами. Как эти молекулы могут конкурировать за центры разной природы?
5. Стр. 91. «Исследование показало, что квантовый выход реакции  $NO+CO+h\nu\rightarrow CO_2+1/2N_2$  при засветке светом видимого диапазона практически на порядок больше, чем при засветке в УФ диапазоне за счет увеличения освещаемой поверхности порошкового катализатора.» Независимость квантового выхода от интенсивности фотовозбуждения автоматически означает независимость квантового выхода от величины освещаемой поверхности. Соответственно, данная трактовка различия значений квантовых выходов в области собственного и несобственного поглощений некорректна.
6. Стр. 93. При проведении тестовой реакции «Второй конечный продукт —  $CO_2$  в газовой фазе не обнаружен, он накапливается в адсорбированном состоянии.» Можно ли в этом случае говорить о фотокаталитическом процессе, если по определению фотокатализа фотокатализатор должен оставаться в исходном состоянии после окончания процесса, т.е. без адсорбированного продукта?

Указанные замечания не влияют на основные результаты, сделанные выводы и защищаемые положения, и, в целом, на общую положительную оценку диссертационной работы Блашкова Ильи Владимировича.

Диссертация Блашкова Ильи Владимировича на тему: «Фотокаталитическая реакция  $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2_{\text{адс}} + 1/2N_2\uparrow$ , активируемая на оксиде цинка при облучении в УФ и видимом спектральных диапазонах» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Блашков Илья Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Председатель диссертационного совета  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры фотоники  
Санкт-Петербургского государственного университета  
email: [alexei.emeline@spbu.ru](mailto:alexei.emeline@spbu.ru)

2 ноября 2023 г.



/А.В. Емелин/



*Конст* 02.11.2023

