

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Козловой Екатерины Александровны на диссертацию 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», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В настоящее время остро стоит проблема разработки новых перспективных методов очистки воздуха от различных загрязнений. Одним из современных инновационных способов очистки воздуха является фотокаталитическая деструкция вредных органических и неорганических загрязнений, к которым относятся угарный газ и оксиды азота. К сожалению, как в мире, так и в России данный метод пока не получил широкого распространения, в основном из-за отсутствия эффективных фотокатализаторов окисления. При этом, в основном используются фотокатализаторы на основе диоксида титана – доступного и нетоксичного материала. Однако диоксид титана проявляет высокую активность лишь под действием УФ-излучения, составляющего лишь 4% спектра излучения Солнца, поэтому актуален поиск новых фотокатализаторов окисления, функционирующих под действием видимого света. Перспективным полупроводниковым фотокатализатором является оксид цинка, регулируя дефектность которого можно увеличить поглощение света в видимом диапазоне.

Диссертационная работа Блашкова И.В. «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» посвящена исследованию экологически значимой реакции взаимодействия оксида азота(II) с монооксидом углерода, что безусловно, является актуальной задачей.

Работа имеет классическую структуру, состоит из введения, 3-х глав, заключения, списка сокращений и терминов, списка цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 121 странице печатного текста, включает 38 рисунков и 2 таблицы. Список литературы содержит 179 наименований и вполне отражает современные взгляды в исследуемой области. В экспериментальной части описаны синтетические процедуры, а также методы характеризации материалов и изучения фотокаталитической активности. Глава по результатам содержит разделы по изучению целевой реакции в различных условиях, а также данные по темновым превращениям реагентов.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые показано, что фотокаталитическая реакция $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2\uparrow$ может протекать на самосенсибилизированных катализаторах ZnO_{1-x} при облучении УФ и видимым светом ($\lambda < 580$ нм) при комнатной температуре. Выявлены условия и особенности протекания реакции восстановления NO до N_2 . Кроме того, впервые был использован экситонный канал фотоактивации ZnO для проведения фотокаталитической реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2\uparrow$ на ZnO . Также следует отметить, что методами масс-спектрометрии и термодесорбционной спектроскопии исследованы начальные, промежуточные и конечные продукты целевой реакции, особенности влияния друг на друга молекул исходных газов

NO и CO при взаимодействии их и их смеси с ZnO в темноте и при облучении. По результатам исследования построен детальный механизм изучаемой реакции.

Полученная информация об условиях и особенностях протекания реакции взаимодействия оксида азота(II) с монооксидом углерода при облучении ZnO может использоваться в обновлении современных представлений о возможности фотокаталитической очистки воздуха от распространенных промышленных загрязнителей NO и CO . Подобные исследования могут послужить научной основой для создания систем фотокаталитической очистки воздуха от различных вредных примесей, а также имеют потенциальное применение в возобновляемой и альтернативной энергетике для фотокаталитического расщепления воды и восстановления углекислого газа.

Диссертационная работа выполнена на высоком уровне с использованием современных экспериментальных синтетических и физико-химических методов, а также теоретических подходов. Точность физико-химических измерений, согласованность и воспроизведение данных обуславливает уверенность в надежности и достоверности полученных результатов. Автор регулярно публикует полученные научные результаты в журналах, входящих в международные базы цитирования, выступает на всероссийских и международных конференциях. Результаты работы опубликованы в 2 статьях в отечественном и зарубежном журналах и в сборниках тезисов 4 конференций и симпозиумов.

Работа хорошо оформлена, написана ясным научным языком. Однако при изучении работы возник ряд замечаний:

1. Введение стоило бы начать с обоснования актуальности работы, например, дать информацию о состоянии дел в области развития фотокаталитической деструкции вредных неорганических соединений, а не описывать свойства полупроводниковые свойства оксида цинка. При этом, описание актуальности появляется в Главе 3, что выглядит не очень логичным.
2. Положения, выносимые на защиту. Автор использует два разных термина, «фотоактивируемая реакция» и «фотокаталитическая реакция», следовало бы придерживаться единообразия и использовать второй термин.
3. Глава 1 (Обзор литературы). Автор упоминает о том, что «Кристаллы ZnO почти всегда n-типа, что является причиной обширных исследований». Как связан тип проводимости и «обширность» исследований.
4. Возникает вопрос, почему при описании допирования оксида цинка металлами в обзоре литературы рассматривается только два металла – кобальт и марганец.
5. Выводы из обзора литературы заканчиваются странными вопросами.
6. На стр. 65 упомянуто о том, что площадь удельной поверхности ZnO составляет $20.33 \text{ м}^2/\text{г}$. Возникает вопрос о том, как величина удельной поверхности была получена с такой точностью и об относительной ошибке метода БЭТ.
7. Рис. 2.7. Следовало бы сделать рисунок более четким и обозначить индексы Миллера.
8. Основной вопрос относится к подтверждению структуры фотокатализатора $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$. Как следует из работы, формирование подобной структуры было описано в предыдущих работах коллектива, однако и в рамках диссертационной работы следовало бы представить данные о характеристиках дефектной структуры, например, методами РФЭС и ПЭМ ВР.

9. Следовало бы четче сформулировать итоговые выводы из работы. Заключение выглядит слишком обширным и не конкретизированным.

10. В тексте встречаются не очень удачные выражения, типа «вылета их в газовую фазу», «Азот в газовой фазе появился» и т.д.

Тем не менее, высказанные замечания носят дискуссионный либо рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертации. Работа по совокупности и степени обоснованности научных положений, основных результатов и выводов представляет собой завершённую научно-квалификационную работу. Диссертационная работа выполнена с применением современных физико-химических методов исследования, а сделанные выводы не противоречат результатам исследования и являются вполне обоснованными.

Диссертация 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» 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.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук (02.00.15 – кинетика и катализ), профессор РАН,
ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук»
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 5

Телефон: (383) 326-95-43;
E-mail: kozlova@catalysis.ru

Козлова Екатерина Александровна

Дата 01.11.2023

Личную подпись *Козловой Е. А.*
заверяю.

Зам. начальника отдела кадров

01.11.2023



Е. А.
О.Г. Колотовкина