

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Рябчука Владимира Константиновича 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 диссертационной работе Блашкова Ильи Владимировича обобщены результаты экспериментальных исследований фотокаталитической реакции $NO + CO$ на поверхности оксида цинка под действием УФ- и видимого света. Выбор исследованной гетерогенной системы можно считать удачным по ряду причин. Во-первых, исследуемая реакция интересна с научной и практической точек зрения. При этом она интенсивно исследовалась на различных фотокатализаторах в последние пару десятилетий как на кафедре фотоники в научной группе, в которой работал Блашков И.В., так и в других научных коллективах (см., например, ссылки 29-31, 35, 37 в Списке литературы). Во-вторых, оксид цинка является с одной стороны традиционным, но вместе с теми и перспективным фотокатализатором, который исследуется уже многие десятилетия. Вместе с тем насколько мне известно реакция $NO + CO$ на ZnO , систематически изучена Блашковым И.В. впервые. Все это в совокупности говорит и о новизне, и об актуальности, и о практической значимости диссертационной работы.

Диссертация И.В.Блашкова построена по классической схеме, включающей введение, обзор литературы, описание техники и методики экспериментов, главу с описанием и обсуждением экспериментальных результатов и выводы. Работа хорошо структурирована и оформлена, текст достаточно ясен и краток. Объем работы, за исключением списка цитированной (достаточно современной) литературы (170 наименований) и списка обозначений составляет 106 тр.

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

В Главе 1 (Обзор литературы, 33 стр.) достаточно полно описаны физико-химические свойства оксида цинка как фотоактивного материала и фотокатализатора. Подробно рассмотрены результаты изучения исследуемой в работе реакции на различных фотокатализаторах, а также способы сенсибилизации к видимому свету катализаторов, и оксида цинка в том числе. В целом, обзор литературы, сделанный автором, достоин высокой оценки. 2 оксида

Глава 2 (Техника и методика эксперимента. Характеризация образцов оксида

цинка, 18 стр.) подробно описаны разнообразные методы исследования фотокаталитических реакций, сочетание которых является оригинальным. Как пример, отмечу подробный анализ спектральных зависимостей поглощения света в реакторе типа «цилиндра Дьюара» (по терминологии автора) с тонким слоем образца, что позволяет корректно измерять квантовые выходы продуктов фотореакций и одновременно регистрировать ТД-спектры адсорбированных молекул с достаточно хорошим разрешением (раздел 3.2.3). В целом, методическая часть диссертации свидетельствует о достоверности полученных экспериментальных данных, а также о достаточно высокой квалификации, приобретенной автором при выполнении диссертационной работы.

Глава 3 (Реакция $NO + CO + hv \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ активируемая на ZnO в УФ и видимой области», 30 стр.) содержит основные результаты и их обсуждение. Отмечу, что изложение экспериментальных результатов проводится последовательно и логично, а встречающиеся стилистические и терминологические погрешности не влияют на восприятие текста. Вместе с тем, для меня оказалось непонятным на каком основании спектральная зависимость квантового выхода ФА NO на частично восстановленном оксиде цинка (Рисунок 3.7., стр. 80) в спектральной области меньше 2.9 эВ представлена как сумма 5-ти гауссианов с максимумами от 436 до 578 нм? Известно, что спектральная зависимость квантового выхода ФА с генерацией того или иного носителя далеко не всегда повторяет контур полосы поглощения соответствующего дефекта. Пояснение: Судя по величине удельной поверхности образца (20-33 м²/г Раздел 2.3, стр. 65) характеристический размер частиц d фотокатализатора с поверхностью, доступной для молекул, составляет величину не превосходящую 100 нм (10⁻⁴см). Таким образом только при концентрации дефектов $n \approx 10^{20}$ см⁻³ с предельным сечением поглощения $\sigma \approx 10^{-16}$ см характеристическая глубина проникновения фотона в частицу (обратная величина показателя поглощения $\alpha^{-1} = (\sigma n)^{-1}$) становится сопоставимой с характеристическим размером частиц, т.е. выполняется условие: $\alpha d \approx 1$. При $\alpha d \ll 1$ квантовый выход в пределах индивидуальной полосы поглощения, приводящего к ионизации центра не зависит от энергии фотона, если нет наложения «неактивного поглощения». По-видимому, именно это наблюдается в эксперименте (Рисунок 3.7.). Имеется две области постоянства квантового выхода: 436 – 490 нм и 546 – 578 нм, в которых квантовый выход постоянен и различен. Поэтому мне без дополнительных, отсутствующих в тексте разъяснений, участие в процессе 5-ти центров различной природы представляется спорным.

Сделанное замечание не влияет на сделанные Блажковым И.В. выводы и защищаемые положения.

Оценивая диссертационную работу в целом, я пришел к выводу, что она заслуживает положительной оценки.

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.

Член диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук,
профессор кафедры фотоники СПбГУ



В.К. Рябчук

26.10.2023