

## ОТЗЫВ

Члена диссертационного совета Штарева Дмитрия Сергеевича на диссертацию: «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 научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Блашкова И.В. направлена на проведение исследования методов активации номинально чистого фотокатализатора  $ZnO$ , применяя различные способы предварительной обработки образца, при облучении в разных спектральных областях и с использованием простых газов  $NO$  и  $CO$ . Представленная работа является в своей основе экспериментальной, выполненной на современном уровне техники и диагностики.

Основными методами исследования являлись кинетическая масс-спектрометрия и термодесорбционная спектроскопия. Диссертация Блашкова И.В. содержит ряд новых интересных результатов, которые могут быть использованы при разработке, создании и тестировании реальных фотокаталитических систем на основе  $ZnO$  и интерпретации получаемых данных. Впервые показана возможность протекания фотореакции  $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2_{\text{адс}} + 1/2N_2 \uparrow$  на поверхности оксида цинка при облучении светом УФ и видимого диапазонов. Предложенный подход к определению роли различных поверхностных центров  $ZnO$  в фотоадсорбции  $NO$  может быть использован в качестве эффективного метода идентификации фотогенерируемых при комнатной температуре активных центров на поверхности фотокатализаторов на основе  $ZnO$ . Также важно отметить, что все исследования в данной работе проведены на номинально чистом порошковом  $ZnO$  без каких-либо допантов, что может упростить создание реальных или новых тестовых систем.

Структура диссертационной работы:

Диссертационная работа Блашкова Ильи Владимировича состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы из 179 наименований. Содержит 121 страницу машинописного текста, включая 38 рисунков и 2 таблицы.

**Во введении** обосновывается актуальность области исследования и объектов исследования, сформулирована общая цель и основные задачи работ, приводится обоснование новизны, приводится описание научной и практической значимости полученных результатов, приводятся основные положения, выносимые на защиту, перечисляются научные конференции, на которых была проведена апробация работы и описывается структура самой работы.

**Первая глава** посвящена обзору литературы с общими сведениями о структуре  $ZnO$ , методах сенсibilизации к видимой области излучения, о взаимодействии  $ZnO$  с различными простыми газами, а также исследованиях реакции  $NO+CO+h\nu\rightarrow CO_2 + 1/2N_2$  на других фотокатализаторах.

**Во второй главе** описывается техника эксперимента, методы исследования и характеристики образца.

**В третьей главе** исследуются условия и закономерности протекания реакции  $NO+CO+h\nu\rightarrow CO_2 + 1/2N_2$  на  $ZnO$  в темноте и при облучении в различных спектральных диапазонах и отдельных длинах волн, проводится анализ этапов реакции и исследуется влияние облучения и давления на протекание реакции. Проведена активация реакции при возбуждении экситонного резонанса. Детально изучен механизм реакции.

**В заключении** диссертации приводятся основные результаты работы.

Следует отметить, что содержание проведенных исследований, как это следует из анализа основной третьей главы диссертации, соответствует паспорту специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертационной работы определяется как выбранными объектами исследований, так и применяемой методикой исследования активации оптически активных собственных дефектов для поглощения УФ и видимого света фотокатализатором  $ZnO$ , основанная на анализе скоростей фотоадсорбции  $NO$ , а также выделения  $N_2$  в реакции  $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$  при комнатной температуре. В диссертации выстроена логичная и последовательная цепочка экспериментальных исследований, нацеленная на изучение условий протекания реакции в целом и на анализ отдельных этапов реакции.

Наиболее интересными результатами работы, которые могут быть важными для практического применения, представляются основанные на проведенном исследовании выводы:

- Напуск смеси  $NO + CO$  на образец приводит к быстрой адсорбции  $CO$  и  $NO$ , с выделением в газовую фазу  $N_2O$ . Увеличение давления  $CO$  в смеси с  $NO$  значительно ускоряет адсорбцию  $NO$ , так как адсорбция  $CO$  приводит к восстановлению  $ZnO$ , что подтверждается, в частности, ускорением образования  $N_2O$ . Последующий ТД спектр показал десорбцию  $CO_2$  с максимумом пика при 771 К,  $CO$  при 367 К,  $NO$  с максимумами около 378 К, 690 К, 730 К.
- Облучение УФ или видимым светом  $ZnO$  в смеси  $NO + CO$  приводит к резкому падению давления  $NO$  с выделением в газовую фазу  $N_2O$ , который далее восстанавливается до  $N_2$ . Реакция протекает в два этапа. Первый этап включает фотостимулированную адсорбцию  $NO$  и формирование промежуточных продуктов ( $N_2O$  в газовой фазе и ряд комплексов  $NO_x$ , адсорбированных на поверхности  $ZnO$ ). Второй этап начинается только после завершения ФА  $NO$  и включает расход адсорбированных форм  $NO$  на производство  $N_2O$  с параллельным восстановлением последнего до  $N_2$ . Вторым конечным продуктом реакции —  $CO_2$  — накапливается в адсорбированном сильно связанном состоянии ( $E_{\text{дес}} = 2.1$  эВ) и выделяется в ходе прогрева при температурах 500 – 800 К.
- По результатам измерения спектральных характеристик фотоадсорбции  $NO$ , установлено, что величина квантового выхода имеет максимумы при  $h\nu = 3.07$  эВ ( $\lambda = 404$  нм) и  $h\nu = 2.6$  эВ ( $\lambda = 480$  нм). Первый пик совпадает с поглощением  $F^+$ -центра, пики 2.6 эВ и 2.5 эВ отнесены соответственно к вакансии  $Zn$ , захватившей одну дырку  $V_{Zn}^-$  ( $V$ -центр), и к  $F$ -центрам. Эти пики дают основной вклад в наблюдаемый эффект фотоадсорбции  $NO$ . Незначительный вклад в суммарный эффект дают также междуузельные ионы кислорода  $O_i^-$ , вакансии цинка, захватившие две дырки  $V_{Zn}^{2-}$  ( $V^0$ -центры).
- Характер протекания реакции и состав формирующихся продуктов на поверхности и в газовой фазе не зависят от спектрального состава света, который влияет лишь на скорость протекания реакции (или ее отдельных стадий). Предложен механизм отдельных стадий реакции с участием исходных реагентов и промежуточных продуктов, в котором адсорбция  $NO$  и последующие трансформации его производных происходят с участием фотоактивированных центров электронодонорного типа:  $V_o^+$  ( $F^+$ -центр),  $V_{Zn}^-$  ( $Zn^+$ ) и  $V_o^0$  ( $F$ -центр), а реакции окисления  $CO$  с центрами электроноакцепторного типа (дырочные центры):  $O^-$ .

Новизна работы определяется тем, что основная часть экспериментальных результатов получена впервые, а именно: 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. Установлено, что величина квантового выхода фотоадсорбции  $NO$  имеет максимумы при  $h\nu = 3.07$  эВ ( $\lambda = 404$  нм) и  $h\nu = 2.60$  эВ ( $\lambda = 480$  нм): первый пик относится к поглощению  $F^+$ -центрами, второй формируется из совместного вклада вакансий  $Zn$ , захвативших одну дырку  $V_{Zn}^-$ , ( $V^-$  центр) и к  $F$ -центрам.

Достоверность и научная обоснованность полученных результатов и сделанных выводов определяются применением современных подходов и обеспечиваются корректностью постановки задач работы. Для научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, характерна внутренняя непротиворечивость. Выводы диссертации научно обоснованы. Все это определяет научную новизну и значимость результатов, научных положений и выводов, сформулированных в диссертационной работе. Полученные результаты имеют как фундаментальное значение, так и практическую ценность.

Несмотря на высокий уровень работы к ней имеются некоторые вопросы и замечания к диссертационной работе:

1. При формировании научной новизны работы (стр. 9) и далее по тексту работы сказано: «Более высокий, чем в УФ области, квантовый выход реакции в видимой области, несмотря на низкую поверхностную концентрацию активных центров **объясняется большей, чем при УФ засветке освещаемой поверхностью...**». Прошу пояснить, что имеется ввиду, как поверхность облучаемого материала зависит от спектрального состава?
2. В разделе 1.3 рассмотрены только три способа сенсibilизации оксида цинка к видимому излучению. При этом допирование неметаллами рассмотрено лишь на примере кремния. Мне кажется данный раздел неполон и не содержит важных данных о методах сенсibilизации.
3. В работе присутствуют стилистические неточности, жаргонизмы, ошибки и прочие недочеты редакционного характера:
  - a. Автор работы не всегда строго придерживается правильной научной терминологии. Иногда  $ZnO$  называется оксидом, тогда как иногда применяется термин «окись», хотя речь идет не о дефектном соединении. С другой стороны, монооксид углерода  $CO$ , для которого уместно было бы применить термин «окись углерода», наоборот, называется оксидом углерода.
  - b. Впервые аббревиатура ФИО упоминается на стр. 46, однако его расшифровка дана лишь на стр. 48.
  - c. Раздел 3.1 выглядит избыточным и повторно содержит данные об экологической важности использования фотокатализаторов, актуальности их сенсibilизации к видимому свету и прочее.
  - d. Много повторений текста. Сравните, например, начало п. 3.2.5 и 3.4. 2 абзаца повторяют друг друга, при этом даже формулы 3.1-3.2 приводятся дважды. Соответственно, в п.3.4 формула 3.7 идет сразу формулы 3.2.
  - e. Между формулами 3.26 и 3.27 обнаруживаем формулу 3.11.
  - f. При введении уравнения Вигнера-Поляни не объясняется физический смысл отдельных множителей данного уравнения, что затрудняет восприятие.
  - g. Время жизни долгоживущих электронных и дырочных центров составляет в некоторых случаях 6000, а в некоторых – 8000 секунд.
4. В чем заключается экологическая важность реакции В.1 с учетом того, что в ней участвует опасный угарный газ (которого немного в атмосфере) а конечным продуктом является парниковый диоксид углерода, на борьбу с которым направлены значительные усилия ученых?

5. В заключительной части работы есть фраза: «Это позволяет рекомендовать систему  $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$  для очистки воздушной среды в замкнутых помещениях с использованием для активации фотокатализатора высокоэффективных резонансных светодиодных источников света (LED), излучающих в экситонной области  $ZnO$ ». Прошу соискателя прояснить, от чего планируется очищать помещение и каком механизм работы подобной станции очистки предполагается?
6. Если рекомендовать данную систему для практического использования в системах отчистки воздуха, необходимо исследовать вопрос стабильности свойств системы  $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$  в циклических тестах. Что может сказать автор работы о том, как изменяются основные параметры системы при ее многократном использовании?
7. Хотелось бы, чтобы соискатель представил свое видение причин следующих наблюдаемых им экспериментально явлений:
  - a. На стр. 84-85 читаем: «Первая из них проявляется в виде пика с  $T_{\text{макс}} \approx 650$  К ( $E_{\text{лес}} \approx 1.84$  эВ), у второй формы величины  $E_{\text{лес}}$  различаются для темновой и фотоактивированной форм —  $E_{\text{лес}} \approx 1.94$  эВ ( $T_{\text{макс}} \approx 740$  К) и  $E_{\text{лес}} \approx 2.08$  эВ ( $T_{\text{макс}} \approx 760$  К) соответственно. **Таким образом, облучение незначительно увеличивает энергию связи адсорбированной формы  $NO$ .**»
  - b. На стр. 86 читаем: «Заметим, что **величина квантового выхода  $N_2$  в видимой области вплоть до 530 нм выше, чем в УФ.**»
  - c. На стр. 75 читаем: «**Анализ различий ТД спектров, полученных при засветках в УФ-видимой и видимой областях (сравнение рисунков 3.3 и 3.4) выходит за рамки данной работы.**»
8. Во вводной части главы 2 анонсируется, что для характеристики образцов использовались такие методики как дифракция рентгеновских лучей, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, дифференциальная ультразвуковая спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия. При этом **метод РФА и СЭМ был использован лишь для аттестации исходных порошков, методы РФЭС, СДО, ДУС не использовались вообще.** Хотелось бы, чтобы соискатель продемонстрировал и подкрепил именно этим набором методов, какие изменения в структуре поверхности и оптических свойствах оксида цинка и структуры  $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$  происходят на различных этапах (напуск газов, облучение, нагрев) и после фотокаталитических реакций.

Тем не менее, сделанные замечания не снижают общей высокой ценности диссертации работы, носят частный характер и не могут повлиять на высокую оценку результатов диссертации. Результаты диссертации Блашкова Ильи Владимировича опубликованы в 2 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus.

Считаю, что диссертационная работа Блашкова Ильи Владимировича представляет собой завершённое научное исследование. В диссертации получен целый ряд новых научных результатов и решена научная задача, имеющая значение для физики конденсированного состояния.

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 научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета  
Доктор физико-математических наук, доцент,  
Профессор департамента ядерных технологий,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
фотоактивных полупроводниковых материалов  
Дальневосточного федерального университета



Штарев Д.С.

Дата: 30.10.2023.