

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Цыганенко Алексея Алексеевича 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.

Диссертация И.В. Блашкова посвящена изучению экологически важной фотокаталитической реакции между загрязняющими атмосферу газами NO и CO с образованием азота и диоксида углерода, протекающей под действием видимого света и УФ облучения на поверхности оксида цинка. Проведенное автором детальное исследование используемого фотокатализатора и протекающей на нем реакции с применением методов масс-спектрометрии, термопрограммированной десорбции и спектроскопии поглощения диффузно отражённого света позволило глубже понять механизм фото процессов в исследуемой системе и оценить влияние различных факторов на эффективность протекающей реакции. Полученные в работе данные представляют несомненный интерес в связи с развитием методов очистки воздуха и воды, связывания солнечной энергии и др. Таким образом, работа И.В.Блашкова представляется вполне актуальной и весьма перспективной.

Построение диссертации традиционно. Она состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы, насчитывающего 179 наименований. Общий объем работы составляет 121 страницу (232 страницы вместе с англоязычной версией), включает 38 рисунков и 2 таблицы.

Во **введении** формулируется цель и актуальность работы, приводятся общие данные о структуре и содержании диссертации.

В **первой главе** приведен обзор литературы, по современному состоянию исследований свойств поверхности оксида цинка и протекающих на ней темновых и фотостимулированных процессов.

Во **второй главе** описаны используемые автором экспериментальные методы. Приведены характеристики используемого оксида и адсорбируемых газов.

В **третьей главе**, название которой, на наш взгляд, не вполне отражает ее содержание, приводятся результаты собственных исследований. Манометрически изучена адсорбция исходных составляющих газовой смеси в отсутствие света и под действием излучения различного спектрального состава. Масс-спектрометрический анализ состава десорбируемых газов в процессе кинетических и термодесорбционных измерений с использованием в том числе изотопозамещенных молекул позволил получить уникальные

данные о механизме и промежуточных продуктах протекающей реакции, ее эффективности при возбуждении светом различной длины волны. Важным результатом работы, на наш взгляд является демонстрация того, что для фотоиндуцируемой реакции между NO и CO квантовый выход и эффективность при возбуждении в области экситонного возбуждения в 5–7 раз выше, чем при возбуждении в области межзонного поглощения.

В заключении проведено обобщение полученных результатов, указаны возможные области их использования и намечены возможные направления развития дальнейших исследований.

Из дискуссионных моментов или недостатков работы мы бы отметили следующее:

1. Диссертация снабжена обстоятельным литературным обзором, где цитируется около 170 источников. Однако, хотя работа выполнена на кафедре, когда-то организованной академиком А.Н.Терениным, среди ряда статей по ИК-спектроскопии поверхности оксида цинка, обсуждаемых автором, не упоминается ни одна из многочисленных работ теренинской школы по этой тематике, даже из тех, на которые ссылаются используемые диссертантом работы итальянских авторов. На наш взгляд, говоря об УФ-индуцированном поглощении оксида цинка в ИК-области нельзя было не упомянуть пионерские работы В.Н.Филимонова (напр., «Электронные полосы поглощения ZnO и TiO_2 в инфракрасной области спектра.» Оптика и спектроскопия, 1958, т. 5, 709-12.)

2. Приводя формулы поверхностных соединений, автор диссертации приписывает им странные значения заряда. Так, карбонатный ион CO_3^{2-} оказывается однозарядным (стр. 37, 83, 85), а на стр. 82 заряд анионов вообще ставится под сомнение: «десорбция нитритов NO_2 или нитратов NO_3 , возможно отрицательно заряженных».

3. Обсуждая механизм адсорбции NO диссертант не отмечает, что эта молекула имеет неспаренный электрон, и по сути является радикалом, что обуславливает ее склонность к димеризации и к диспропорционированию с образованием N_2O и продуктов адсорбции NO_2 , если реакция идет на поверхности оксидов металлов, что может происходить даже без облучения (Alekseev et al. React. Kinet. Catal. Lett., 1976, vol. 5, N 1, 9-14.).

4. Получив, на наш взгляд, весьма интересный результат о различии ТД спектров продуктов реакции $NO+CO$ при засветке в УФ и видимой областях (рис. 3.3 и 3.4) автор не пытается даже высказать предположение о

возможных причинах этого, заявляя, что анализ этого «выходит за рамки данной работы».

5. Образование нитрата в результате адсорбции NO вполне ожидаемо, однако вторичная реакция, при которой нитрит спонтанно окисляется до нитрата за счет восстановления цинка (реакция 3.17 на стр. 97) представляется противоестественной.

В тексте присутствует много неточностей и неудачно сформулированных утверждений, из-за чего смысл высказываний часто искажается. Например:

Стр.25: ...ионы вышеперечисленных переходных металлов заменяют ионы Zn^{2+} на тетраэдрически координированный O в решетке ZnO...

Стр. 26: Высокий уровень легирования Mn также может увеличить ширину запрещенной зоны ZnO [104] Ni [109] из-за эффекта Бурштейна-Мосса

Стр. 26 ZnO, допированный Co, показал лучшую активность в видимой области спектра излучения

Стр. 27 ... получили гетероструктуру... в результате двухэтапного процесса, состоящего из начального ZnO с трехмерной структурой

Стр. 30 ... фотодесорбция кислорода связана с ... УФ-индуцированной адсорбцией в ИК-области [27] -Очевидно, имелась в виду абсорбция.

Стр. 30-31 В работе [131] доказано, что десорбция O₂ с освещаемого образца приводит к его уменьшению в адсорбированном слое...

Стр. 31 Фундаментальное поглощение запрещенной зоной

Стр. 32 ... $(1.3-2.0 \times 10^{-18} \text{ см}^2)$. Центры, с которых происходит фотодесорбция, по данным той же работы, имеют значительно меньшее сечение — $(1.3-2.0 \times 10^{-18} \text{ см}^2)$. - значительно меньшее, а приводится та же величина.

Стр. 35 ИК-пропускание восстановленных образцов ZnO показало бы, что процессы захвата свободных электронов, образующихся в фазе ZnO во время восстановительной обработки, вызваны взаимодействием молекул NO. -взаимодействием с чем?

Стр. 43 за счет рекомбинации парной e^-h^+ и с центрами рекомбинации.

Стр. 92. В такой 2D-структуре экситон не излучается...

Стр. 81. Сумма указанных полос позволяет аппроксимировать спектральную зависимость фотоадсорбции NO с точностью $\sim 97\%$.

Говоря о диссертации в целом, следует сказать, что она написана достаточно ясно, хорошим языком (в том числе английская версия), достаточно иллюстрирована рисунками. Однако, нельзя не отметить, что в диссертации встречаются стилистические погрешности и неточности терминологии. Вряд ли можно считать литературной нормой, когда на стр. 94 читаем:

На рисунке 3.18 приведены *кинетики* реакции ...: *кинетики* отмечены цветной заливкой). Называть кинетиками отдельные кривые- жаргон.

Или на стр.67: Циклы «восстановление-окисление» проводились многократно, тем самым получая воспроизводимые характеристики образца.

Высказанные замечания, однако, никак не затрагивают результатов работы и не умаляют их ценности. Защищаемые положения и выводы представляются достаточно обоснованными.

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

Профессор кафедры общей физики-2

физического факультета СПбГУ,

д-р. физ.-мат. наук, профессор



А.А. Цыганенко

02.11.2023