

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Водянкиной Ольги Владимировны на диссертацию

Блашкова Ильи Владимировича на тему:

«Фотокаталитическая реакция $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 + \frac{1}{2}N_2 \uparrow$, 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.

Развитие современных научных подходов в области создания материалов с заданными фотокаталитическими свойствами требует понимания природы активных центров, формирующихся на поверхности таких материалов, в том числе под действием электромагнитного излучения с заданной длиной волны, и механизмов реализации химических процессов с участием этих центров и реагирующих молекул. Материалы на основе ZnO являются достаточно популярными, поскольку проявляют высокую активность в различных фотокаталитических процессах под действием УФ-излучения. Важным моментом является высокая биосовместимость материалов на основе оксида цинка, что также вызывает повышенный интерес исследователей для создания биологически активных систем. Повышенная активность полупроводниковых материалов в фотокаталитических процессах базируется на особенностях структуры их поверхности и объема, а также на их изменении под действием внешнего электромагнитного излучения.

Исследования, посвященные установлению кинетических закономерностей и механизмов фотостимулированных многостадийных процессов превращения молекул на поверхности полупроводниковых материалов, к которым относится ZnO, TiO₂ и др., позволяют существенно расширить область применения таких материалов и композиций на их основе, в том числе для реализации новых подходов к восстановлению оксида азота до молекулярного N₂ в присутствии CO. Последний процесс имеет большое прикладное значение для развития способов очистки воздуха и воздушных потоков от примесей опасных газов, к которым относится монооксид азота.

Принимая во внимание все вышесказанное, диссертационная работа Блашкова И.В., посвященная экспериментальному исследованию методов активации номинально чистого фотокатализатора ZnO с применением различных способов предварительной обработки образца, при облучении в разных спектральных областях и с использованием простых газов NO и CO, является, несомненно, актуальной.

Основными результатами, полученными в работе, являются следующие:

- 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^- ;
- 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), когда первый пик соответствует поглощению F^+ -центра, пики при 2.6 эВ и 2.5 эВ отнесены к вакансии Zn, захватившей одну дырку V_{Zn}^- , (V^- центр), и к F -центрам, соответственно;

- показано, что эффективность и квантовый выход азота в 5–7 раз больше при облучении ZnO электромагнитным излучением с длиной волны $\lambda=382$ нм, соответствующим максимуму поглощения экситонной полосы, чем при облучении светом с длиной волны $\lambda=365$ нм, которая соответствует области собственного поглощения вне полосы экситонного поглощения.

Научная новизна работы заключается в следующем:

На основании результатов проведенных исследований автором впервые установлено, что фотокаталитическая реакция $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{адс}} + 1/2N_2 \uparrow$ протекает на самосенсибилизированных катализаторах ZnO_{1-x} при облучении УФ- и видимым светом ($\lambda < 580$ нм) при комнатной температуре. Установлены кинетические закономерности образования продуктов реакции в зависимости от длины волны излучения, состава реакционной смеси и порядка введения компонентов.

Впервые использован экситонный канал фотоактивации ZnO для проведения фотокаталитической реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{адс}} + 1/2N_2 \uparrow$ на ZnO.

Показано, что формирование на поверхности ZnO квантово-размерной 2D структуры $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ приводит к безызлучательному распаду экситона с образованием пары долгоживущих локальных состояний электрона и дырки, способных принимать участие в фотопревращении молекул NO в смеси с CO.

На основании результатов температурно-программированной десорбции NO, CO и смеси NO+CO в сочетании с масс-спектрометрическим анализом предложен детальный механизм фотопревращений и вторичных превращений молекул оксида азота с образованием N_2 на поверхности ZnO, покрытой квантово-размерной 2D структурой $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$.

Впервые 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, которые дают основной вклад в фотоадсорбцию NO.

Практическая значимость работы:

Полученные результаты по исследованию механизма фотокаталитического восстановления NO в присутствии монооксида углерода могут быть использованы для разработки практически значимых фотокаталитических композиций на основе ZnO и способа удаления NO с применением фотокаталитической очистки воздуха и газовых выбросов.

Методический подход, предложенный в работе, для оценки роли различных поверхностных центров ZnO в фотоадсорбции молекул NO, CO из газовых смесей и индивидуальных компонентов может быть применен для идентификации и количественного определения вклада легирующих добавок на стадии получения высокоэффективных композиций.

Диссертационная работа общим объемом 232 стр. (121 стр. русскоязычный текст, 111 стр. англоязычный текст) состоит из 3-х глав, введения, основных результатов, заключения, списка литературы из 179 наименований. Материал диссертационной работы достаточно хорошо и последовательно изложен.

Результаты, полученные в работе, опубликованы в 2-х статьях (Журнал Оптика и спектроскопия, The Journal of Physical Chemistry C), доложен на 3-х международных конференциях и симпозиуме.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке и решении исследовательских задач, проведении экспериментальных исследований, а также в обработке и анализе полученных результатов и написании статей.

Вопросы и замечания:

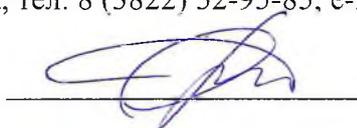
1. Поясните, пожалуйста, столь существенную разницу в интенсивности наблюдаемых пиков ТД спектре для CO_2 и CO , если количество десорбируемых молекул близко (например, для синей кривой и оранжевой кривой) на рис. 3.5 (с.77 диссертации).
2. На рис. 3.8-3.9 автор представил ТД спектры для темновой и фотостимулированной адсорбции NO в присутствии CO . Ни на одном из перечисленных рисунках не представлены результаты, свидетельствующие об образовании промежуточного продукта превращения N_2O при взаимодействии NO с поверхностью ZnO в присутствии CO . Вопрос, как автор наблюдает появление N_2O в продуктах ТДС в указанных условиях или с поверхности десорбируется NO ?
3. На с.84 появляется фраза "количество восстановленного NO "? Что имеется в виду? Что именно регистрировали в газовой фазе при реализации ТД NO или N_2O ?
4. В классическом варианте температурно-программированная десорбция предполагает адсорбцию и десорбцию одного и того же химического соединения с поверхности твердого тела. Если в результате взаимодействия молекул с поверхностью катализатора происходит образование продуктов, то речь идет о ТПР - температурно-программированной реакции.
5. На с.97-98 диссертации представлен механизм протекающих превращений в смеси $\text{NO}+\text{CO}$ под действием света и вторичные реакции. К представленному механизму есть вопросы: чем отличаются стадии 3.18 и 3.19? Как автор может пояснить тот факт, что реакция 3.24 протекает под действием света в обе стороны? О каком равновесии здесь может идти речь? Почему подобная реакция (см. уравнение 3.16) перечислена в совокупности темновых стадий? Является ли форма NO_2 -адсорбционной формой адсорбции NO на поверхности катализатора? Может ли автор экспериментально подтвердить накопление "неактивных" форм адсорбции NO на поверхности ZnO без добавления CO ?
6. Требуется пояснения фраза " N_2O формируется при взаимодействии NO - и $\text{NO}_{\text{адс}}$ (3.14)". Насколько я понимаю, отрицательно заряженной является адсорбированная молекула оксида азота, а не налетающая молекула из газовой фазы.
7. В работе встречаются незаконченные фразы, например, на с.21 диссертации автор пишет: "Из расчетов [86] следует, что образование собственных дефектов не может приводить к такой большой концентрации поверхностных. (чего? вероятно, речь идет о дефектах)".
8. Неясно, что именно имеет в виду автор, когда пишет "Когда ионы вышеперечисленных переходных металлов заменяют ионы Zn^{2+} на тетраэдрически координированный O в решетке ZnO , ширина запрещенной зоны сужается..." (на с.25)?
9. Что автор имел в виду в следующей фразе: "одномерные наноструктуры средней длины 700 нм и диаметром 70 нм образуются в результате гетерогенной нуклеации ZnO за счет поглощения полиэтиленгликоля на поверхности наночастицы CoFe_2O_4 " (с.27 диссертации)?
10. Автор пишет: "Изменение постоянной решетки (чего? ZnO ?) на поверхности нанопористого Au индуцировало встроенное электрическое поле внутри нанесенного слоя ZnO . Это привело к фотокатализу в видимой области и увеличению

времени жизни фотогенерированных дырок и электронов. Эти два фактора привели к образованию прочных связей Au/ZnO, осуществляющих фотокатализ в видимой области, поскольку поверхность Au/ZnO очень велика из-за собственной большой площади поверхности нанопористого Au." На мой взгляд, нарушена причинно-следственная связь в представленном выражении: сначала состав, потом структура и только потом свойства. Каким образом вышеперечисленные факторы " фотокатализ в видимой области и увеличенное время жизни фотогенерированных дырок и электронов" может привести к образованию прочной связи Au/ZnO?

11. На с.30 не очень удачным представляется термин "фаза адсорбции". Общепринятыми терминами являются "адсорбированное состояние", "состояние адсорбата", "состояние адслоя или адсорбированного слоя".
12. Уравнение (1.6) на с.31 требует пояснений, куда-то пропадает электрон в уравнении (1.8), в уравнении (1.18) куда-то пропал атом азота и наблюдается недостаток по кислороду, а в схеме дальнейшего взаимодействия Mo^{4+} с 2-мя молекулами NO куда-то пропадает 1 атом кислорода?

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Диссертация Блашкова Ильи Владимировича на тему «Фотокаталитическая реакция $NO+CO^{hv} \rightarrow CO_{2адс}+1/2N_2\uparrow$, 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, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ), Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, www.tsu.ru, тел. 8 (3822) 52-95-85, e-mail: vodyankina_o@mail.ru



О.В. Водянкина

19.10.2023 г.

Подпись О.В. Водянкиной заверяю
Ученый секретарь ТГУ



Сазонтова Наталья Анатольевна