

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Чарыкова Николая Александровича на диссертацию Курносенко Сергея Алексеевича на тему «Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация Курносенко С.А. посвящена разработке и исследованию методик повышения фотокаталитической активности слоистых перовскитоподобных оксидов на примере протонированных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). В ходе выполнения работы автором также разработана высокоэффективная методика жидкофазного расщепления вышеупомянутых титанатов с использованием их аминопроизводных в качестве прекурсоров, что позволило создать высокоэффективные фотокатализаторы реакций генерации водорода из смешанных водно-органических растворов. Таким образом, постановка задачи определяет актуальность диссертации Курносенко С.А.

Научная новизна диссертации Курносенко С.А. заключается в следующем:

- Разработан новый подход к повышению фотокаталитической активности слоистых перовскитоподобных оксидов – модификация межслоевого пространства ионно и ковалентно связанными органическими компонентам;
- Разработана высокоэффективная методика жидкофазного расщепления титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с использованием их аминопроизводных в качестве прекурсоров, что открыло путь к созданию фотокатализаторов на основе последних, ранее не описанных в литературе;
- Выявленные при исследовании взаимосвязи между структурно-химическими особенностями соединений и проявляемой ими активностью имеют существенное значение для дальнейшего научно обоснованного создания новых высокоэффективных и долговечных фотокатализаторов генерации водорода.

Практическая значимость диссертации Курносенко С.А. заключается в следующем:

- В реакциях получения водорода из водно-органических растворов аминные и спиртовые производные титанатов превосходят по своей активности исходные протонированные соединения и один из наиболее популярных фотокатализаторов TiO_2 P25 Degussa практически на 2 порядка, а после восстановления на поверхности

наночастиц Pt как сокатализатора и оптимизации условий кажущаяся квантовая эффективность процесса повышается до 58%;

- На основе титаната $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ были успешно получены производные с ароматическими модификаторами, графтинг которых в межслоевом пространстве позволил добиться существенного уменьшения оптической ширины запрещённой зоны и проявления фотокаталитической активности как в ближней ультрафиолетовой, так и в видимой части спектра;

- Показано, что расщеплённые титанаты превосходят по фотокаталитической активности исходные протонированные формы до порядка и после платинирования демонстрируют кажущуюся квантовую эффективность генерации водорода из водно-органических растворов до 14.2%;

- Фотокатализаторы на основе нанослоёв исследуемых титанатов демонстрируют явное преимущество перед органо-неорганическими производными в реакции получения водорода из чистой воды в отсутствие каких-либо жертвенных агентов.

Положения, выносимые на защиту в диссертации Курносенко С.А., не вызывают каких-либо возражений и соответствуют содержанию диссертации и публикаций автора.

Материалы диссертации достаточно полно опубликованы в 10 статьях по теме работы, все из международных баз цитирования, и докладывались на нескольких десятках международных конференций.

В целом, диссертация Курносенко С.А. выполнена на достаточно высоком научно-техническом уровне и производит на члена диссертационного совета самое благоприятное впечатление.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания:**

1. На стр. 40 соискатель отмечает, что: “Ключевые причины снижения скорости реакции при больших объёмных концентрациях фотокатализатора состоят в уменьшении полноты светопоглощения в сильно рассеивающей среде, замедлении диффузии реагентов и продуктов в растворе, а также повышении интенсивности протекания обратных реакций”. Согласно закону Рэлея, интенсивность упругого рассеяния света дисперсной фазой прямо пропорциональна объёмной концентрации дисперсии, т.е. доля поглощенной световой интенсивности не должна изменяться с изменением концентрации. И еще вопрос: о каких обратных реакциях идет речь (вторичное окисление H_2 ?), и реализуется ли в таких случаях химическое равновесие между прямыми и обратными процессами?
2. На стр. 100 автор вводит понятие “абсолютной скорости” генерации водорода – w в мкмоль/ч и “удельной скорости” – w' в мкмоль/ч • г (катализатора). При этом скорость

гетерогенного процесса в кинетике обычно нормируется на единицу реакционной площади (которая, конечно, пропорциональна массе гетерогенного катализатора). Иными словами, w' в обозначениях автора это и есть скорость процесса, но не “удельная скорость”, а w – просто скорость образования водорода при неопределенной массе катализатора. Для члена совета непривычно применение термина “удельный” к заведомо интенсивной характеристике процесса – скорости реакции в данном случае. Замечание носит исключительно терминологический характер, поскольку введенные параметры используются соискателем далее вполне корректно.

3. На стр. 101 авторами также вводится “кажущаяся квантовая эффективность” гетерогенного процесса – ϕ (как отношение удвоенной скорости генерации водорода к световому потоку источника излучения “в диапазоне светопоглощения фотокатализатора”). При этом спектры излучателей различны - линейчатые (для Hg лампы), узкополосные для (для светодиода) и сплошные в спектральном диапазоне 200-800 нм (для Хе лампы) (Рис. 27), а спектры поглощения – все сплошные (Рис. 24) диффузные - без выраженных полос поглощения. Чем вызван именно такой набор источников света? По какой причине соискатель полагает, что полученные абсорбционные спектры в дисперсной фазе являются именно спектрами поглощения по направлению распространения иницирующего излучения (т.е. носят турбодиметрический характер), а не спектрами рассеяния (под разными углами, возможно комбинационного с заметным вкладом неупругого рассеяния, т.е. имеют вклад нефелометрического характера)? Использовались ли соискателем турбодиметрическая и/или нефелометрическая приставка к электронному спектрофотометру?

4. Полагает ли соискатель при определении меры эффективности платинирования фотокатализатора $k_{р\tau}$, что при таком процессе не изменяется реакционная удельная поверхность (стр. 101)?

5. Автор на стр.102 использует для определения устойчивости суспензий определение оптических плотностей на длинах волн $\lambda = 225 \div 240$ нм. Возникает вопрос: насколько растворитель – H_2O прозрачен при таких длинах волн (при $\lambda = 225$ нм, особенно) ? Ясно, что поглощение света молекулами растворителя в двухлучевом спектрофотометре будет скомпенсировано, однако, точность такого определения может существенно снизиться. Не зря, наверное, именно для этого спектрального диапазона используются кварцевые кюветы марок “КУ”, практически не содержащие воду. Почему для спектрофотометрии был выбран такой коротковолновой диапазон? Определение ~~ба~~ льших длинах волн, пусть, и не в максимумах поглощения, возможно, было бы более удобным.

6. На стр. 184 соискатель пишет, что "... ζ -потенциалы... ± 30 мВ, условно принимают в коллоидной химии за границу между малоустойчивыми и высокоустойчивыми дисперсными системами...". У члена совета возникает вопрос, а связаны ли условные граничные значения агрегационной устойчивости ζ -потенциалов с линейными размерами частиц (помимо собственно значений самих потенциалов)?

Высказанные вопросы и замечания не затрагивают существа диссертации Курносенко С.А.

Диссертация Курносенко Сергея Алексеевича на тему: «Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Курносенко Сергей Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета
д.х.н., проф., проф. каф. физ-химии СПбГТИ(ТУ)

Н.А.Чарыков

11.11.24

Подпись *Чарыков Александрович*
Начальник отдела кадров



Я

Александрович
Александрович