

ОТЗЫВ

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.

Диссертационная работа Курносенко Сергея Алексеевича посвящена синтезу и комплексному исследованию ряда перовскитоподобных титанатов с последующим их применением для синтеза водорода фотокаталитическим методом. Снижение обеспеченности топливными ресурсами приводит к необходимости поиска новых источников энергии. В качестве перспективного топлива рассматривают водород, однако методы его получения в промышленных масштабах либо обладают высокой энергоемкостью, либо используют в качестве источника водорода топливные ресурсы. Многообещающей технологией получения водорода является фотокаталитическое разложение воды и водных растворов органических соединений, представляющих компоненты или продукты переработки растительной биомассы. Данная технология опирается на использование возобновляемых источников энергии и реализуется при комнатной температуре и атмосферном давлении при использовании солнечного излучения. Однако для практического применения предлагаемой технологии необходимо разработать активные фотокатализаторы. Семейство перовскитоподобных титанатов являются перспективными фотокатализаторами получения водорода, тем не менее, существует достаточно широкий круг неизученных вопросов, исследование которых позволило бы приблизить фотокаталитический метод к практической реализации. Таким образом, **актуальность работы** соискателя не вызывает сомнений.

В ходе диссертационного исследования были получены важнейшие результаты, обладающие высокой степенью **научной новизны**. Соискателем впервые было получено и всесторонне охарактеризовано более 40 новых органических производных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Впервые показано, что аминные и спиртовые производные титанатов демонстрируют стабильно высокую фотокаталитическую активность в реакциях получения водорода из водно-органических смесей, превосходящую активность исходных немодифицированных титанатов и TiO_2 P25 Degussa до 117 и 87 раз, соответственно. Разработана и оптимизирована высокоэффективная методика жидкофазного расщепления титанатов на нанослои, обеспечивающая концентрацию последних в суспензиях до 2.1 г/л и выход до 95%. Исследовано влияние способа пересборки перовскитных нанослоев на их физико-химические свойства и фотокаталитическую активность. Наконец, впервые соискателем была показана общность тенденций, касающихся фотокаталитических свойств органических производных и перовскитных нанослоев, для титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) и ниобатов $\text{HANb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$).

Полученные автором работы научные результаты имеют **большое теоретическое и практическое значение**. Так, установленные взаимосвязи между структурой, составом, физико-химическими свойствами и фотокаталитической активностью материалов на

основе слоистых перовскитоподобных оксидов существенно расширяют фундаментальные представления об указанных материалах. С точки зрения практики наибольший интерес представляет новый, разработанный автором высокоэффективный подход к многократному повышению фотокаталитической активности слоистых перовскитоподобных материалов – межслоевая органическая модификация. Применение данного подхода позволит увеличить эффективность фотокаталитического выделения водорода, что имеет важное значение для развития экологически чистой водородной энергетики.

Достоверность полученных научных результатов не вызывает сомнений. Она обусловлена использованием современного оборудования, позволяющего измерять аналитический сигнал с высокой точностью, воспроизводимостью полученных результатов и их согласованностью между собой. Кроме этого, результаты работы неоднократно **обсуждались** на всероссийских и международных научных конференциях, автором **опубликовано** 10 научных статей в журналах, индексируемых в базах научного цитирования Web of Science и Scopus.

Диссертационная работа производит приятное впечатление. Соискатель грамотно и последовательно приводит основные научные результаты. Следует отметить большой объем систематизированных данных, логичность повествования в тексте, четкие и аргументированные выводы, обоснованные причинно-следственные связи. Тем не менее, к диссертации имеются некоторые замечания и вопросы:

1. На стр. 27 автор пишет, что о термодинамически необходимых, но недостаточными условиях фотокаталитического разложения воды. Данный момент требует дополнительного пояснения: недостаточность условий имеет отношение к термодинамике или кинетике процесса? Какая совокупность условий, по мнению автора, является достаточной для проведения фотокаталитического разложения воды на полупроводниковых катализаторах?
2. Автор не всегда точен в терминологии. Так, вызывает сомнение подпись к рисунку 59 и аналогичным рисункам «Графики Кубелки-Мунка...». Функция Кубелки-Мунка действительно используется при вычислении ширины запрещенной зоны полупроводников, однако непосредственный расчет проводят из графиков функции Таука. Не совсем удачным представляется использование автором термина «условно-бесплатные ресурсы».
3. На стр. 81 в уравнениях реакций допущены опечатки в химических формулах карбонатов натрия и калия.
4. Для характеристики каталитической активности автор использует, в том числе, коэффициент, служащий мерой эффективности платинирования, приводит подробное сравнение образцов разных серий по этому параметру. Однако в работе отсутствует обсуждение изменения этого параметра внутри серий образцов, описанных, например, в табл. 8, 9, 20. О чем свидетельствует изменение этого параметра в рамках одной серии фотокатализаторов?
5. Автор указывает, что у Nd-содержащих образцов в оптических спектрах присутствуют полосы поглощения в видимой области от 4f орбиталей. Оказывает ли данный факт влияние на фотокаталитическую активность Nd-содержащих образцов?

6. Автор описывает куполообразную зависимость скорости реакции от концентрации реагента и говорит об аппроксимации полученных данных моделью Ленгмюра – Хиншельвуда для мономолекулярной реакции. Однако есть ряд работ, в которых показано, что диссоциацию спиртов можно записать как бимолекулярную реакцию с участием адсорбированного спирта и свободного центра на поверхности: $Z\text{-ROH} + Z = Z\text{-RO}^- + Z\text{-H}^+$. В таком случае будет наблюдаться куполообразный график зависимости скорости реакции от концентрации субстрата. Хотелось бы в будущем увидеть у автора диссертации аппроксимации с использованием и такой модели.

Представленные замечания носят рекомендательный характер и не снижают высокой научной ценности представленной работы. 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.

Доктор химических наук (02.00.15 – кинетика и катализ), профессор РАН,
ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук»
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 5

Телефон: (383) 326-95-43;
E-mail: kozlova@catalysis.ru

Козлова Екатерина Александровна

Дата 27.11.2024



Личную подпись
заверяю.

Козловой Е. А.

Зам. начальника отдела кадров

О.Г.Колотовкина

27.11.2024