

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Малыгина Анатолия Алексеевича 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.

Как известно, развитие тех или иных инновационных направлений вызывает необходимость для достижения возникающих при этом задач и их реализации разработки новых или расширения возможностей существующих подходов. В частности, почти всегда для достижения цели требуется создание соответствующих новых материалов и процессов для их получения.

Водородная энергетика, как яркий представитель альтернативных источников энергии, относится к таким инновационным направлениям. При этом практическое применение водорода требует решения целого ряда проблем и, в первую очередь, создания экономически эффективных способов его получения, к которым относят гетерогенные каталитические процессы. Поэтому не удивительно значительное число научных публикаций по разработке и созданию новых гетерогенных катализаторов для разложения воды как наиболее доступного источника водорода.

К перспективным материалам для создания катализаторов генерации водорода из воды относятся такие слоистые перовскитоподобные соединения, как ниобаты Диона-Якобсона и титанаты Раддлесдена-Поппера. Несмотря на большое количество работ по применению указанных соединений в качестве фотокатализаторов разложения воды, соискатель достаточно подробно рассмотрел публикации в указанной области и сумел обоснованно определить основные перспективные направления для выполнения своей диссертационной работы, которые позволяли внести существенный вклад в расширение функциональных возможностей перовскитоподобных материалов путем модифицирования межслоевого пространства в них, использования различных форм нанослоев, выявления закономерностей при исследовании фотокаталитических свойств указанных соединений. Также расширен подход к выбору водородсодержащих исходных реагентов с привлечением не только воды, но и водных растворов углеводов – основных компонентов растительной биомассы. Результаты изучения фотокаталитического разложения водных растворов с углеводородами также представляют интерес с точки зрения очистки сточных вод.

Таким образом, учитывая изложенное, а также сформулированные в работе цель и задачи для ее достижения, **актуальность диссертационной работы Курносенко А.С** не вызывает сомнений.

Основные научные результаты, представленные в диссертационной работе, связаны с двумя ее экспериментальными разделами – синтетическим (разделы 2.2 – 2.4) и фотокаталитическим (разделы 2.5 – 2.6). Подробное обсуждение физико-химических характеристик полученных объектов и их фотокаталитических свойств при получении водорода из органических водных растворов и воды излагается в разделах 3.1-3.5 диссертации.

В работе представлены методики получения и идентификации нескольких десятков различных производных перовскитоподобных титанатов лантана и

неодима, продуктов модифицирования их органическими соединениями, а также синтеза индивидуальных слоистых структур путем жидкофазного расщепления титанатов с последующей их пересборкой. С применением современных взаимодополняющих методов исследования, (см. разделы 2.7.1.1 – 2.7.1.18) охарактеризованы синтезированные гибридные органо-неорганические материалы. Показано, что применение аминных и органических модификаторов позволяет увеличить межслоевое расстояние в перовскитоподобной структуре материала. При этом значение указанного параметра возрастает пропорционально размерам молекулы модификатора. Автором разработана методика жидкофазного расщепления титанатов на отдельные слоистые частицы, что позволило увеличить концентрацию твердого компонента в суспензиях. В работе впервые предложен способ пересборки перовскитовых наноструктур и исследованы их физико-химические характеристики. Показано, что слоистые наноструктуры, полученные путем фильтрования раствора, отличаются от осажденных кислотой по содержанию прочно связанных с поверхностью катионов тетрабутиламмония, легче диспергируются в водных средах, обладают большей величиной удельной поверхности в суспензиях.

Фотокаталитические сравнительные исследования синтезированных продуктов, в том числе, в ряде случаев с добавкой платинового сокатализатора, проведены на примерах выделения водорода под действием ультрафиолета и без него из воды и 1% (мол) водных растворов D-глюкозы и D-ксилозы. Установлено, что фотокаталитическая активность модифицированных перовскитоподобных титанатов лантана и неодима существенно возрастает, что автор связывает, в первую очередь, с увеличением объема реакционного пространства и, как следствие, большей доступностью реагентов к межслоевым активным центрам. При этом межслоевое расстояние сохраняется даже при разрушении органического модификатора в процессе испытаний, не влияя на фотокаталитическую активность материала, что обеспечивает стабильность работы катализаторов в течение многократного использования. На основании проведенных сравнительных фотокаталитических исследований синтезированных образцов автором установлено, что трехслойные титанаты $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ существенно превосходят по активности образцы на основе однослойных перовскитоподобных соединений $HLnTiO_4$. Следует отметить также результаты по оценке каталитических свойств расщепленных и пересобранных слоистых наноструктур. Проведенные комплексные исследования показали, что фотокатализаторы на основе органо-неорганических производных титанатов перспективны для получения водорода из водно-органических смесей, а фотокатализаторы на основе слоистых наноструктур предпочтительно использовать при получении водорода из чистой воды.

Таким образом, полученные автором новые результаты как по режимам синтеза, составу и структуре, так и по фотокаталитическим свойствам перовскитоподобных титанатов лантана и неодима и продуктов их вторичных превращений, обладают **научной новизной**.

Оценивая **практическую значимость** результатов проведенных в рамках диссертационной работы исследований можно отметить, что предложен комплексный подход к разработке процесса синтеза, идентификации и оценке фотокаталитических свойств перовскитоподобных титанатов лантана и неодима исходных, модифицированных и подвергнутых вторичным превращениям. Анализ фотокаталитических свойств синтезированных образцов в процессах выделения

водорода из воды и водных 1%(мол) растворов метанола, глюкозы и ксилозы позволил продемонстрировать существенное увеличение скорости и полноты дегидрирования указанных продуктов. При этом выявлены наиболее перспективные катализаторы в зависимости от среды, в которой их целесообразно использовать. Т.е. сформирована серьезная научная база для создания в дальнейшем фотокатализаторов с целью их практической реализации, причем не только применительно к водородной энергетике, но и для очистки загрязненных органическими соединениями сточных вод.

В целом, в рамках диссертационной работы выполнен большой объем экспериментальных исследований, достоверность полученных новых результатов не вызывает сомнений благодаря комплексному подходу к их обработке. Апробация работы и ее основное содержание отражены в 10 научных статьях, в докладах на международных и российских конференциях, а также при выполнении трех грантов РНФ. Автореферат в достаточной степени отражает содержание диссертации.

По диссертационной работе имеется ряд вопросов и пожеланий.

1. При выполнении исследований разработаны методики синтеза перовскитоподобных титанатов и других образцов на их основе с указанием конкретных режимов - концентрационных, температурных, временных (см. стр. 81-84, 88, 90, 91, 95, 98, 100 и др.). К сожалению, в работе не представлено их обоснование. Необходимо было либо сослаться на ранее проведенные работы, либо обосновать выбранные условия синтеза.

2. Почему в работе использовали только 1%(мол) водные растворы органических реагентов для генерации водорода?

3. На стр. 14 в п. 3 научной новизны указано, что фотокатализаторы стабильно сохраняют свою активность «на протяжении длительного времени». Можно ли конкретизировать, что понимается под длительным временем?

4. Возможно ли получить более эффективные фотокатализаторы на основе перовскитоподобных титанатов без добавления платины в качестве сокатализатора?

5. Проводился ли, хотя бы предварительно, анализ возможности масштабирования процессов синтеза фотокатализаторов и генерации водорода с их использованием из воды и органических водных растворов, что важно для практического применения в дальнейшем полученных результатов?

6. Несколько пожеланий по структуре диссертации и терминологии:

- целесообразно было бы несколько уменьшить объем диссертации за счет сокращения литературного обзора, исключив хорошо известные данные, например, по механизму действия фотокатализаторов;

- можно было бы убрать разделы, посвященные определению среднего времени жизни люминесценции (разделы 3.4.3, 3.2.1.3) или перенести их в Приложения;

- термин «нанослой» все-таки в большей степени связан с нанесенными на подложку покрытиями; продукты жидкофазного расщепления перовскитоподобных титанатов лучше называть не нанослоями, а наноразмерными частицами или слоистыми наноструктурами.

7. В целом, результаты работы изложены хорошим научным языком, серьезных опечаток нет. Но почему-то в тексте нет ссылки на рис. 35 (стр. 125) и отсутствует обсуждение представленных на нем зависимостей.

Высказанные вопросы и пожелания не снижают положительного мнения о диссертационной работе.

Оценивая проведенные исследования в целом, считаю, что 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», а 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., профессор, заведующий
кафедрой химической нанотехнологии
и материалов электронной техники
Санкт-Петербургского государственного
технологического института (технического
университета)

Малыгин А.А.

19.11.2024 г.

Подпись Малыгина А.А.
Начальник отдела Трохорова

