

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Курносенко Сергея Алексеевича относится к области физической химии неорганических материалов и представляет собой исследование, направленное на поиск новых функциональных материалов в качестве фотокатализаторов для процессов получения водорода. Работа продолжает широкие исследования оксидов с перовскитоподобной слоистой структурой, успешно проводимые на протяжении многих лет в Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета под руководством профессора, доктора химических наук И.А. Зверевой.

Направленность работы на получение водорода, как альтернативного вида топлива экологически чистым и энергосберегающим фотокаталитическим методом определяет **актуальность темы диссертации** и чрезвычайную востребованность полученных результатов.

В диссертационной работе решается комплекс вопросов, встающих перед исследователем при создании новых перспективных материалов - разработка методов синтеза, изучение структуры и физико-химических характеристик, тестирование функциональных свойств. **Новизна и научная значимость** полученных результатов не вызывают сомнения – предложены методы повышения фотокаталитической активности перовскитоподобных слоистых оксидов путем создания на их основе органо-неорганических гибридов, а также эксфолиации слоистой структуры с получением наноразмерных частиц. Всего синтезировано более 60 новых гибридных фотокатализаторов с аминами, спиртами, ароматическими соединениями, эффективных в процессе генерации водорода, как под действием ультрафиолетового излучения, так и видимого света. Более того, получение водорода может осуществляться как из водно-органических растворов, так и чистой воды.

Достигнутые в работе экспериментальные результаты имеют большую **фундаментальную значимость** для развития представлений о взаимосвязи между составом, структурой и фотокаталитическими свойствами. Для этого автором все синтезированные фотокатализаторы подробно охарактеризованы с точки зрения их сложного состава, структуры, морфологии. Для всех материалов получены важные для фотокатализа характеристики, такие как ширина запрещенной зоны, положение валентной зоны и зоны проводимости, время жизни электрон-дырочной пары. Важным фундаментальным результатом является установление определяющей роли межслоевого пространства, как дополнительной реакционной зоны с размерами пропорциональными размерам интеркалированных молекул органического компонента. Эти фундаментальные результаты важны как для развития физической химии и химии твердого тела, так и для современного материаловедения в целом.

Практическая значимость рассматриваемой работы определяется важностью полученной информации для разработки новых фотокатализаторов для нужд экологически чистой водородной энергетики. Особого внимания заслуживают те образцы разработанных фотокатализаторов, для которых наблюдается высокий квантовый выход фотоиндуцированного процесса – до 40%. Не менее важно, что полученные фотокатализаторы, как показали результаты тестирования, могут быть использованы для получения водорода из продуктов переработки растительной биомассы – метанола, глюкозы, ксилозы.

Следует отметить очень большой объем работы – 243 страницы текста, 84 рисунка, 21 таблица. Литературный обзор и описание методов исследования заслуживают особого внимания и вносят самостоятельный методологический вклад в современное направление фотокаталитических исследований. При выполнении работы был использован широкий спектр физических методов исследования: рентгенодифракционный анализ, спектроскопия КР, твердотельная ЯМР спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, рентгено-фотоэлектронная спектроскопия, фотолюминесценция, сканирующая электронная микроскопия, различные методы элементного анализа, термический анализ. Особо следует отметить постановку и полноту решения важной задачи – получение устойчивых суспензий нанослоев титанатов.

Достоверность полученных данных обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования и надежной приборной базой Научного Парка СПбГУ. Интерпретация полученных данных проведена на высоком научном уровне с учетом взаимной согласованности полученных различными методами физико-химических характеристик. Сделанные автором выводы убедительны и хорошо аргументированы.

Публикации достаточно полно отражают содержание диссертации: 10 статей в профильных журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, в том числе, таких высокорейтинговых изданий как Nanomaterials, Catalysts, Ceramics International, Frontiers in Chemistry.

Результаты диссертационной работы прошли хорошую апробацию на многочисленных международных и российских конференциях и представлены в 20 тезисах докладов.

Диссертация полностью соответствует профилю специальности 1.4.4 – Физическая химия. Цель исследования четко сформулирована, поставленные задачи отражают ее внутреннее единство и определили порядок изложения полученных результатов. Выводы свидетельствуют о решении поставленной цели.

Диссертация написана ясно, хорошо оформлена, иллюстративный материал информативен. Однако по тексту имеются некоторые вопросы и замечания.

1. Обращает на себя внимания факт (Рис. 41) значительного увеличения (почти в 30 раз) фотокаталитической активности гибридов по сравнению с активностью классического фотокатализатора TiO_2 , но для платинированных образцов подобное сравнение отсутствует. В связи с этим возникает вопрос, проводилось ли исследование кинетики реакции на фотокатализаторе TiO_2/Pt ? И если да, то, как соотносятся активности платинированных образцов гибридов и оксида титана?

2. При выполнении диссертационной работы активно использовался метод ЯМР спектроскопии для подтверждения присутствия органических молекул в межслоевом пространстве слоистого оксида. Возможно ли использование ЯМР спектроскопии в данном случае не только для качественного, но и для количественного анализа органо-неорганических образцов?
3. Известно, что, в перовскитоподобных структурах имеют место атомные дефекты кристаллической решетки. Кроме того известно, что дефекты играют важную роль для фотокаталитической активности. Можно ли прокомментировать наличие наиболее характерных атомных дефектов для перовскитоподобных материалов, которые могли бы определять в существенной мере кинетику изучаемых фотоиндуцированных процессов.
4. Одним из ожидаемых свойств изучаемых автором протонированных слоистых перовскитоподобных оксидов является высокая ионная и протонная проводимость. Отражается ли это на фотокаталитической активности? Можно ли рассматривать данные материалы как материалы многофункционального назначения, например, возможного их использования при создании полностью твердотельных электрохимических устройств?
5. Несмотря на четкое изложение материала и хорошее оформление диссертационной работы, соискателю не удалось избежать ряда опечаток, неточностей.

Приведенные замечания ни в коей мере не отражаются на общей положительной оценке диссертации С.А. Курносенко, выполненной как законченное научно-квалификационное исследование. Объем работы и качество полученных данных и публикаций находятся на высоком уровне.

Таким образом, цель и задачи работы, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация С.А. Курносенко вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области физической химии фотокаталитических материалов.

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.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор, профессор с возложенными обязанностями
заведующего кафедрой химии твердого тела Института химии Федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Мурин Игорь Васильевич

24.11.2024