

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Тойкка Александра Матвеевича на диссертацию Курносенко Сергея Алексеевича на тему «Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов  $\text{HLnTiO}_4$  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 С.А. Курносенко посвящена поиску и разработке новых фотокаталитических материалов (фотокатализаторов), в первую очередь для целей водородной энергетики, получения водородного топлива. В качестве указанных материалов выбраны органо-неорганические производные перовскитоподобных титанатов  $\text{HLnTiO}_4$  и  $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ). Актуальность и новизна исследования не вызывает сомнений, в силу оригинальности поставленной задачи (новые органо-неорганические соединения, их синтез и всестороннее исследование), значимости результатов для развития экологически чистых технологий.

Диссертация достаточно объемна, но хорошо структурирована, в соответствии с требованиями, предъявляемыми к соответствующим квалификационным работам, содержит детальное описание направлений исследования фотокаталитических материалов и процессов, также развернутую и подробную экспериментальную часть, обсуждение результатов. В результате получены и охарактеризованы 60 органо-неорганических производных вышеуказанных слоистых перовскитоподобных титанатов. В ходе синтеза проводилась интеркаляция первичных аминов, графтинг спиртов и ароматических соединений в межслоевом пространстве. Многие результаты являются эффектными в научном и прикладном отношении, например, чрезвычайно высокая и стабильная фотокаталитическая активность в отношении генерации водорода из водно-органических смесей. Другие результаты работы также, безусловно, интересны, в том числе, разработанная методика жидкофазного расщепления титанатов на нанослои, анализ влияния способа пересборки перовскитных нанослоев на фотокаталитическую активность. Обращает на себя внимание такое практическое и экологически значимое направление исследования как применение фотокатализаторов к растворам, моделирующим продукты переработки растительной биомассы.

В теоретическом отношении можно выделить результаты анализа высокой фотокаталитической активности органо-неорганических производных. Автор утверждает, что основной причиной является расширение межслоевой зоны за счет органических модификаторов.

Публикации по результатам исследования и их апробация включают 10 статей в рейтинговых журналах и доклады на конференциях различного уровня. Русскоязычный текст включает 243 страницы с 84 рисунками, 21 таблицей и списком литературы (250 наименований).

Замечания и вопросы:

1 Отмечу, что в работе, в которой рассматриваются временные зависимости (скорости процессов), могли бы быть применены элементы неравновесной термодинамики. Этот вопрос возникает, в том числе, уже в контексте литературного обзора, в котором рассматриваются термодинамические критерии фотокатализа, в частности, границы энергетических зон. Например, линейный ход кинетических кривых или участков указанных кривых, видимо, предполагает возможности применения даже линейного приближения неравновесной термодинамики. Производство энтропии, наверное, можно и в данном случае использовать как

критерий энергетической эффективности процесса. Это усилило бы теоретическую составляющую работы, тем более ее фундаментальную новизну. Очевидно, столетняя модель Ленгмюра-Хиншельвуда уже не лучший вариант для развития теории.

2. Автор, действительно, придерживается механизма генерации водорода за счет процессов в межслоевой зоне (из Выводов. «модификаторы расширяют межслоевую реакционную зону и тем самым существенно повышают её доступность для молекул реагентов»)? Насколько это обосновано экспериментально и, главное, теоретически? Исключаются ли другие механизмы, которые рассматривались ранее, например, процессы на границе указанной зоны? Если автор прав, то можно ли было увеличить скорость генерации и «выход» водорода за счет внедрения в межслоевое пространство других, более крупных (длинноцепочечных), модификаторов? И почему использовались именно амины и спирты?

3. Достаточно стандартный и простой вопрос: куда «уходит» кислород при разложении воды? В тексте диссертации этому не уделено достаточного внимания.

4. Что подразумевается под «чисто видимым излучением» («светом»)? (Из Выводов.)

5. Отдавая должное тщательности подготовки текста, детальности изложения, демонстрирующих высокую квалификацию автора, отмечу, все же, излишнюю многословность большинства разделов. Например, на 57 страницах Литературного обзора обсуждаются совсем уже общие и хорошо известные специалистам вопросы, такие, как строение слоистых оксидов. В Выводах детализация, фактически, не увеличивает, а снижает, для читателя, значимость результатов из-за включения в пункты (их 15) достаточно частных выводов.

В то же время, эти и другие замечания, только, по-своему, отражают значимость этой отличной работы, имеющей (в том числе, с учетом вышеприведенных комментариев) обширные перспективы для развития теории и практики фотокатализа. В целом, работа явно превышает средний уровень «обычных» кандидатских диссертаций. Таким образом:

Диссертация Сергея Алексеевича Курносенко на тему: «Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов  $\text{HLnTiO}_4$  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 Сергей Алексеевич Курносенко 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, доктор химических наук, профессор,  
профессор с возложенными обязанностями заведующего кафедрой химической  
термодинамики и кинетики Института Химии Федерального государственного  
Бюджетного образовательного учреждения высшего образования  
"Санкт-Петербургский государственный университет"



Тойкка Александр Матвеевич

10 ноября 2024 г