



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
(ФТИ им. А.Ф. Иоффе)



УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора  
по научной работе

П.Н. Брунков

2024 г.

М.П.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Курносенко Сергея Алексеевича на тему «Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов  $\text{HLnTiO}_4$  и  $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Диссертационная работа Сергея Алексеевича Курносенко посвящена разработке новых фотокатализаторов на основе слоистых перовскитоподобных титанатов  $\text{HLnTiO}_4$  и  $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ), предназначенных для эффективной генерации водорода. Автором исследованы структурно-химические особенности и фотокаталитические свойства материалов, включая органо-неорганические производные и нанослои, полученные методами модификации межслоевого пространства и жидкофазного расщепления. В работе разработаны новые подходы к увеличению фотокаталитической активности, такие как использование ароматических фотосенсибилизаторов и нанокompозитов с металлами, что позволило значительно улучшить использование видимого света. Экспериментально установлены ключевые факторы, влияющие на устойчивость и производительность катализаторов, включая форму нанослоёв и их состав.

Актуальность темы диссертационной работы С.А. Курносенко обусловлена стремлением к развитию экологически чистых и устойчивых источников энергии в условиях ограниченности традиционных ископаемых ресурсов. Водород, обладая высокой энергоёмкостью и экологичностью, является перспективным носителем энергии, однако современные методы его производства зачастую энергозатратны и не соответствуют принципам устойчивого развития. Фотокаталитическое разложение воды и органических соединений представляет собой эффективный подход к генерации водорода, используя возобновляемые ресурсы, такие как солнечное излучение и растительная биомасса. В данном контексте разработка новых материалов с повышенной фотокаталитической активностью и способностью к использованию видимого света имеет ключевое значение. Слоистые перовскитоподобные титанаты выделяются благодаря уникальной структуре и возможности их химической модификации, что делает их особенно перспективными для создания эффективных фотокатализаторов. Исследование механизмов, свойств и оптимизационных подходов для таких материалов способствует решению задач в области водородной энергетики и улучшению экологической обстановки.

В рамках диссертационной работы С.А. Курносенко успешно решены следующие конкретные задачи: разработаны и оптимизированы методы синтеза органо-неорганических производных слоистых титанатов  $\text{HLnTiO}_4$  и  $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  с различными типами модификаторов, включая аминные, спиртовые и ароматические соединения, с целью управления их фотокаталитическими свойствами, проведено исследование структурных и электронных характеристик синтезированных материалов, таких как ширина запрещённой зоны, положение энергетических зон и спектральные свойства, влияющих на их фотокаталитическую активность,

изучено влияние межслоевых органических модификаторов на эффективность фотоиндуцированного выделения водорода, что позволило выявить механизмы повышения активности и стабильности фотокатализаторов, оптимизированы методы жидкофазного расщепления титанатов на нанослои и их пересборки, что позволило создать новые наноструктурированные системы с улучшенными фотокаталитическими характеристиками. исследована фотокаталитическая активность разработанных материалов в реакциях генерации водорода из водных растворов органических соединений и чистой воды под воздействием ультрафиолетового и видимого света, проведена сравнительная оценка полученных фотокатализаторов с использованием различных параметров, включая их устойчивость, стабильность и квантовую эффективность, что позволило определить наиболее перспективные из них для водородной энергетики, выявлены ключевые факторы, определяющие фотокаталитическую активность и устойчивость материалов, включая роль межслоевых пространств, композиционных модификаций и метода сборки нанослоёв.

В диссертационной работе С.А. Курносенко применён широкий спектр современных методов неорганического синтеза и физико-химических исследований. Синтез исследуемых материалов основывался на высокотемпературной керамической технологии с последующим ионным обменом, а также топохимических модификациях с использованием мягких химических подходов, включая ионный обмен, интеркаляцию органических соединений и расщепление на нанослои. Для изучения структуры, состава и свойств полученных образцов использовались рентгенодифракционный анализ, спектроскопия диффузного отражения, атомно-эмиссионная спектрометрия, термогравиметрия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, а также атомно-силовая микроскопия. Кроме того, проводились исследования оптических свойств и электронной структуры методами фотоэлектронной спектроскопии и люминесцентной спектроскопии с временным разрешением. Для изучения удельной поверхности и стабильности суспензий применялись методы динамического светорассеяния и лазерной гранулометрии. Такой комплексный подход обеспечил детальное изучение морфологии, электронных и оптических характеристик фотокатализаторов, что позволило получить новые научные данные и разработать материалы с улучшенными фотокаталитическими свойствами.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается применением комплекса современных экспериментальных методов, взаимодополняющих и согласованных между собой, а также воспроизводимостью полученных данных. Обоснованность выводов основывается на систематическом анализе экспериментальных данных, их сопоставлении с литературными источниками и строгой интерпретации в рамках современных представлений о механизмах фотокатализа. Применение разнообразных методов синтеза и физико-химической характеристики обеспечило надежную верификацию структурных, оптических и каталитических свойств исследуемых материалов, что позволило сделать обоснованные и научно значимые выводы.

Диссертационная работа по содержанию и структуре соответствует требованиям, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание учёной степени кандидата наук. Работа выполнена в классическом формате и включает введение, три основные главы, заключение и список использованной литературы. Общий объём текста составляет 243 страницы, включая 21 таблицу и 84 рисунка. Библиографический список содержит 250 источников, что свидетельствует о широком охвате актуальной научной литературы по теме исследования.

В результате проведённых исследований в диссертационной работе Сергея Алексеевича Курносенко получены следующие наиболее значимые и новые научные результаты:

1. Разработаны и детально охарактеризованы методы синтеза новых органо-неорганических производных слоистых перовскитоподобных титанатов, которые включают аминные, спиртовые и ароматические модификации, существенно увеличивающие фотокаталитическую активность материалов.
2. Впервые проведено систематическое изучение влияния органических модификаторов на структуру и оптические свойства слоистых титанатов, что позволило выявить корреляцию между изменением межслоевого пространства, энергией запрещённой зоны и эффективностью каталитических процессов.

3. Разработан и оптимизирован метод жидкофазного расщепления слоистых перовскитоподобных титанатов на нанослои с высокой степенью выхода, что открыло возможности создания новых наноструктурированных фотокатализаторов.
4. Установлена взаимосвязь между формой нанослоёв (исходные, фильтрованные и осаждённые) и их фотокаталитической активностью, что позволило выявить наиболее эффективные методы подготовки материалов для специфических реакций водородной генерации.
5. Проведено детальное исследование устойчивости полученных фотокатализаторов, включая органо-неорганические производные и нанослои, в условиях длительного фотокатализа, что подтвердило их стабильность и перспективность для практического применения в водородной энергетике.

Результаты, представленные в диссертационной работе С.А. Курносенко, обладают высокой научной и практической значимостью. Исследованные фотокатализаторы на основе модифицированных слоистых перовскитоподобных титанатов демонстрируют существенное повышение активности в процессах генерации водорода, что вносит вклад в развитие фундаментальных знаний о механизмах гетерогенного фотокатализа. Новые подходы к модификации межслоевого пространства и расщеплению титанатов на нанослои позволяют создавать материалы, эффективно работающие как в ультрафиолетовом, так и в видимом диапазоне света. Полученные данные имеют ключевое значение для разработки экологически чистых технологий производства водородного топлива, что отвечает глобальным задачам устойчивого развития. Предложенные методы синтеза и исследования устойчивости фотокатализаторов обеспечивают создание долговечных материалов, применимых в промышленной водородной энергетике. Научные достижения автора открывают перспективы для дальнейших исследований и применения фотокатализаторов в очистке воды и переработке биомассы.

Полученные в диссертации результаты могут быть рекомендованы для использования в разработке и масштабировании технологий производства водорода из водных растворов органических соединений с применением солнечного излучения. На основе представленных данных целесообразно провести дополнительные испытания фотокатализаторов в промышленных условиях для оценки их эффективности в реальных системах. Рекомендовано использование подходов, описанных в работе, для создания специализированных фотокаталитических покрытий, способных одновременно обеспечивать производство водородного топлива и очищать сточные воды. Разработанные методы модификации титанатов и получения нанослоёв могут быть применены при создании новых материалов для водородной энергетики, а также в области экологически безопасных технологий переработки биомассы. Кроме того, предложенные подходы к изучению устойчивости фотокатализаторов позволяют использовать полученные материалы в длительных промышленных процессах с минимальными затратами на их замену или регенерацию.

Результаты диссертационной работы С.А. Курносенко могут быть рекомендованы для ознакомления и использования в профессиональной деятельности следующим образовательным, научным и промышленным организациям Российской Федерации:

1. Высшие учебные заведения и университеты:
  - Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (МГУ), химический факультет и факультет наук о материалах;
  - Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ), Институт химии;
  - Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева (РХТУ), кафедры неорганической химии и химических технологий;
  - Московский физико-технический институт (МФТИ), кафедры прикладной физики и наноматериалов;
  - Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», кафедры современных материалов и технологий.
2. Научно-исследовательские академические институты:
  - Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН;
  - Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН;
  - Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН;

- Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН;
- Институт проблем химической физики РАН;
- Институт экологии и эволюции имени А. Н. Северцова РАН для исследования экологических аспектов применения технологий;

3. Промышленные предприятия и инжиниринговые компании:

- ПАО «Газпром», подразделения, занимающиеся развитием водородных технологий;
- Госкорпорация «Росатом», научно-технические центры по разработке экологически чистых источников энергии;
- ПАО «СИБУР Холдинг», исследовательские центры по переработке отходов и созданию новых материалов;
- АО «Институт Гидропроект», специализирующийся на технологиях очистки воды;
- НПО «Энергия» и другие предприятия, участвующие в реализации программ устойчивого развития и технологий водородной энергетики.

Представленные организации заинтересованы в передовых разработках, направленных на решение проблем энергетики, экологической безопасности и создания функциональных материалов, что делает результаты диссертации значимыми для их дальнейшего развития.

В результате ознакомления с содержанием диссертационной работы возникают следующие вопросы и замечания:

1. В работе подробно описаны структурные и оптические свойства полученных материалов, однако не хватает детализированного объяснения роли межслоевого пространства в разделении зарядов и повышении фотокаталитической активности, особенно в условиях использования видимого света.

2. Чем обусловлен выбор аминных, спиртовых и ароматических модификаторов для интеркаляции? Были ли проанализированы другие органические соединения, потенциально способные повысить активность материалов?

3. В диссертации проводится сравнение полученных материалов с некоторыми коммерческими катализаторами, однако хотелось бы увидеть более расширенный анализ, включающий современные международные аналоги (например, Acticat™ TiO<sub>2</sub>, Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P25, CristalACTiV™ PC500 и др.), используемые в опытно-промышленной фотокаталитической генерации водорода.

4. Приведённые методики жидкофазного расщепления и пересборки нанослоёв являются значимыми, но остается открытым вопрос об их масштабировании. Рассматривалась ли потенциальная возможность их применения в опытно-промышленных условиях?

5. При изучении фотокатализа из водных растворов органических соединений целесообразно было бы дать оценку экологических последствий применения данных материалов, в том числе возможного загрязнения вследствие деградации используемых органических модификаторов.

6. В тексте выводов результаты из разных разделов работы иногда излагаются фрагментарно. Было бы полезно дополнить их интегративным обсуждением основных факторов, определяющих высокую фотокаталитическую активность разработанных материалов.

7. Хотелось бы увидеть более чёткие рекомендации по практическому применению фотокатализаторов, включая, например, их потенциальную роль в составе отдельных устройств современных многостадийных систем для очистки промышленных сточных вод.

Приведенные вопросы и замечания не снижают значимость и достоверность полученных результатов, а также не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертационное исследование С.А. Курносенко выполнено на высоком научном уровне и характеризуется глубокой аналитической проработкой, методологической точностью и обоснованностью экспериментальных подходов. В работе успешно решены задачи, связанные с разработкой и исследованием новых фотокатализаторов для генерации водорода, что имеет как фундаментальное значение для физической химии новых функциональных материалов, так и практическую ценность в контексте развития экологически чистой водородной энергетики. Представленные результаты отличаются высокой степенью достоверности, подкреплены разнообразными экспериментальными данными и четко интерпретированы. Полученные выводы

обоснованы и открывают новые перспективы для дальнейшего изучения слоистых перовскитоподобных материалов и их применения в современных энергетических технологиях.

Работа получила широкую апробацию, её результаты были представлены на ведущих российских и международных научных мероприятиях. По теме диссертации опубликовано 10 статей (в общей сложности соискатель является автором 24 статей по тематике фотокатализа) в журналах, индексируемых в международных базах данных WoS и Scopus, а также включённых в перечень ВАК, что свидетельствует о высоком уровне признания полученных результатов в научном сообществе. Кроме того, автор представил более 20 тезисов докладов на различных конференциях, что подчеркивает значимость и актуальность темы исследования.

Автореферат и публикации соответствуют основному содержанию диссертации.

Основные результаты представленной диссертационной работы соответствуют следующим направлениям исследований в рамках научной специальности 1.4.4 «Физическая химия»:

П. 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров» - в части изучения влияния межслоевых модификаторов на формирование активных центров в фотокатализаторах. Экспериментально определены зависимости фотокаталитической активности от структурных и термодинамических характеристик материалов, включая их гидратацию, свойства межслоевого пространства и энергетическое расположение зон.

П. 5. «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии внешних факторов» - в части исследования изменений свойств органо-неорганических производных и нанослоёв под воздействием излучения. Автором изучены спектральные характеристики и фотокаталитическая активность материалов в условиях воздействия ультрафиолетового и видимого света, что позволило выявить механизмы их высокой эффективности в фотокаталитической генерации водорода.

П. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» - в части разработки методов синтеза новых фотокаталитически активных материалов на основе слоистых перовскитоподобных титанатов. Разработанные методы модификации межслоевого пространства и жидкофазного расщепления на нанослои не только способствуют значительному повышению фотокаталитической активности материалов, но и демонстрируют потенциал применения в различных областях химической технологии, включая создание функциональных покрытий и композитов.

Таким образом, представленные результаты соответствуют ключевым направлениям физической химии, касающимся синтеза новых материалов, исследования их поверхностных свойств и изучения поведения в условиях воздействия внешних факторов. При этом данное исследование носит заметный междисциплинарный характер, что обусловлено логикой современного развития наук о материалах.

На основании изложенного, диссертация Курносенко Сергея Алексеевича на тему "Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов  $\text{HLnTiO}_4$  и  $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )" представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, направленную на решение актуальных задач разработки новых методов синтеза и исследования свойств фотокатализаторов, имеющих значительное значение для развития физической химии процессов формирования новых функциональных материалов. Диссертационная работа отличается высокой научной новизной, практической значимостью и широтой экспериментальных исследований, соответствуя требованиям к работам такого уровня. Полученные результаты обладают как фундаментальным, так и прикладным потенциалом, внося существенный вклад в развитие экологически чистых технологий водородной энергетики.

Диссертация Курносенко Сергея Алексеевича на тему: «Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов  $\text{HLnTiO}_4$  и  $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )» 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.

Отзыв подготовлен Попковым Вадимом Игоревичем, кандидатом химических наук

(специальности 02.00.21 Химия твёрдого тела и 02.00.04 Физическая химия), доцентом (специальность Физическая химия), ведущим научным сотрудником и заведующим лабораторией материалов и процессов водородной энергетики Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН", адрес электронной почты составителя отзыва - vadim.i.porkov@mail.ioffe.ru.

Ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики, кандидат химических наук (специальности 02.00.21 Химия твёрдого тела и 02.00.04 Физическая химия), доцент (специальность Физическая химия) ФТИ им. А.Ф. Иоффе

  
27.11.2024 г.

Попков Вадим Игоревич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
Адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
Факс: (812) 297-1017  
Телефон: (812) 297-2245  
Адрес электронной почты: post@mail.ioffe.ru



Подпись Попкова В.И. удостоверяю  
зав. отделом кадров ФТИ им. А.Ф. Иоффе



