

УТВЕРЖДАЮ
Директор Института химии
Санкт-Петербургского государственного университета


Балова И.А.
2024 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии
Санкт-Петербургского государственного университета
(протокол № 43/6/13-02-8 от 6 мая 2024 года)

Диссертация “Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)” выполнена на кафедре химической термодинамики и кинетики Института химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Соискатель, Курносенко Сергей Алексеевич, в 2024 году заканчивает очную аспирантуру Института химии Санкт-Петербургского государственного университета по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2024 году Санкт-Петербургским государственным университетом.

Научный руководитель – доктор химических наук Зверева Ирина Алексеевна работает профессором кафедры химической термодинамики и кинетики в Санкт-Петербургском государственном университете.

По результатам рассмотрения диссертации “Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)” принято следующее заключение:

Актуальность работы обусловлена тем, что в современных условиях водород рассматривается как один из наиболее перспективных источников энергии, выгодно отличающийся от традиционных аналогов экологичностью в использовании и высокой теплотворной способностью. Ввиду того, что широко используемые на данный момент методы промышленного производства водорода энергозатратны и используют запасы полезных ископаемых, большое внимание направлено на альтернативные методы получения водородного топлива, такие как фотокаталитическое разложение воды и водных растворов органических соединений, в частности продуктов переработки растительной биомассы. Доступность ресурсов в виде солнечного излучения, воды и возобновляемой растительной биомассы определяет преимущества фотокаталитической технологии, как с экологической, так и с экономической точки зрения. Поэтому одним из активно развивающихся направлений современной химической науки является разработка новых фотокаталитически активных материалов для нужд водородной энергетики. Именно разработке нового подхода в этом актуальном направлении исследований и посвящена рассматриваемая диссертационная работа.

Цель работы состояла в разработке и комплексном исследовании фотокатализаторов генерации водорода на основе органо-неорганических производных и нанослоёв слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Задачи работы одновременно включали: синтез аминных и спиртовых производных титанатов с различной длиной углеводородной цепи межслоевого органического модификатора и производных с ароматическими фотосенсибилизирующими модификаторами разной природы, а также получение нанослоёв титанатов; физико-химическое исследование структуры, состава, морфологии, области поглощения и времени жизни люминесценции полученных образцов; исследование кинетики фотоиндуцированного выделения водорода из водных растворов метанола, D-глюкозы, D-ксилозы, а также чистой воды под ультрафиолетовым и видимым излучением с использованием в качестве фотокатализаторов полученных органо-неорганических производных, нанослоёв и их композитов с наночастицами Pt; исследование устойчивости и структурно-химических трансформаций полученных фотокатализаторов в условиях функционирования; сравнительный анализ фотокатализаторов на основе органо-неорганических производных и нанослоёв титанатов между собой и с другими фотокатализаторами.

Научная новизна. Впервые получено и всесторонне охарактеризовано более 40 новых органо-неорганических производных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). На примере 120 органически модифицированных титанатов 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, и сохраняют стабильность на протяжении длительного времени. Впервые исследованы фотокаталитическая активность и устойчивость титанатов, фотосенсиблизированных ковалентно связанными межслоевыми ароматическими модификаторами. Разработана и оптимизирована высокоэффективная методика жидкофазного расщепления титанатов на нанослои, позволяющая достичь концентрации последних в суспензиях до 2.1 г/л и выход до 95%. Впервые исследовано влияние способа пересборки перовскитных нанослоёв на их физико-химические свойства и фотокаталитическую активность. Показано, что широко применяемый в литературе метод осаждения нанослоёв кислотой не является оптимальным с точки зрения достигаемой активности в реакциях генерации водорода. Впервые изучена активность фотокатализаторов на основе вышеуказанных титанатов в реакциях получения водорода из водных растворов D-глюкозы и D-ксилозы как типичных продуктов переработки растительной биомассы;

Практическая значимость работы. Практическая значимость работы обусловлена разработкой нового подхода к созданию эффективных фотокатализаторов генерации водорода – межслоевой органической модификации слоистых перовскитоподобных оксидов, а также их эксфолиации с получением перовскитовых нанослоёв. Полученные результаты имеют существенное значение для развития экологически чистой водородной энергетики, являющегося одним из ключевых направлений программы устойчивого развития.

На защиту вынесены следующие результаты и положения:

1. Методики синтеза и результаты физико-химической характеристики органо-неорганических производных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$);
2. Методики получения и результаты физико-химической характеристики исходных и пересобранных нанослоёв титанатов;

3. Методика исследования фотокаталитической активности и устойчивости полученных образцов в реакциях генерации водорода из водно-органических смесей под ультрафиолетовым и видимым излучением;
4. Фотокаталитическая активность и устойчивость органо-неорганических производных титанатов в реакциях генерации водорода. Анализ основных факторов, определяющих их фотокаталитическую активность;
5. Фотокаталитическая активность титанатов, расщеплённых на нанослои, в реакциях генерации водорода. Влияние используемой формы нанослоёв (исходные, фильтрованные, осаждённые кислотой) на фотокаталитическую активность;
6. Сравнительный анализ фотокатализаторов на основе органо-неорганических производных и нанослоёв слоистых перовскитоподобных оксидов.

Личный вклад автора. Личный вклад соискателя состоит в поиске и анализе литературы, разработке методов синтеза новых фотокатализаторов, непосредственном проведении экспериментов по физико-химической характеристике фотокатализаторов рядом инструментальных методов (рентгенодифракционный анализ, спектроскопия диффузного отражения, спектрофотометрия и рН-метрия реакционных суспензий), а также подготовке образцов для исследования другими методами на базе ресурсных центров Научного парка СПбГУ, проведение исследований активности фотокатализаторов в реакциях генерации водорода, обработке, анализе и интерпретации полученных данных, а также подготовке публикаций и докладов на их основе. Все исследованные в работе образцы были синтезированы на кафедре химической термодинамики СПбГУ непосредственно автором или при участии студентов, руководителем курсовых работ которых являлся соискатель.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 30 печатных работ, из них 10 статей в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus и входящих в перечень ВАК, 20 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Цели и задачи работы, объекты исследования, методология экспериментов, трактовка и обработка результатов соответствуют специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим пунктам: п.9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции и п.12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Диссертация “Новые фотокатализаторы процессов генерации водорода на основе слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)” Курносенко Сергея Алексеевича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук,
профессор, заведующий кафедрой
химической термодинамики и кинетики
Института химии СПбГУ



А.М. Тойска
заверяю
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова

А. Тойска

Тойска А. М.

07.05.2014