

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.222.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,
ведомственная принадлежность Минобрнауки России,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27 ноября 2024 № 19

О присуждении Журенок Ангелине Владимировне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Разработка фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода для получения водорода из водных растворов триэтаноламина под действием видимого света» по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 28 июня 2024 г. (протокол заседания № 14) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Журенок Ангелина Владимировна, 20 июля 1995 года рождения, в 2019 году окончила магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2023 году соискатель окончила очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по направлению подготовки 04.06.01 –

«Химические науки». Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Козлова Екатерина Александровна, ведущий научный сотрудник отдела гетерогенного катализа в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Белкова Наталия Викторовна – доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник в лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)»;

2. Светличный Валерий Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией новых материалов и перспективных технологий в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)», г. Москва в своем положительном отзыве,

подписанном Виль Верой Андреевной, кандидатом химических наук, заведующей лабораторией химии промышленно полезных продуктов ИОХ РАН, указала, что «В рамках данной диссертационной работы Журенок А.В. была поставлена цель — разработка методов синтеза фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ для получения водорода из водных растворов триэтаноламина под действием видимого света» <...> Диссертационная работа Журенок Ангелины Владимировны «Разработка фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода для получения водорода из водных растворов триэтаноламина под действием видимого света» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержатся решения поставленной цели и задач научного исследования. Работа характеризуется высокой актуальностью и имеет необходимый уровень научной новизны, а полученные результаты имеют теоретическую и практическую значимость. Диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор Журенок Ангелина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ».

Соискатель имеет 31 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации опубликовано 14 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 7 работ, также опубликовано 7 тезисов докладов на конференциях. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 9 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах 70%.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Zhurenok A.V., Larina T.V., Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Mel'gunova E.A., Kozlova E.A. Synthesis of Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalysts for Hydrogen Evolution Under Visible Light // *Mendelev Communications*. – 2021. – V.31. – N2. – P.157-159.

2. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S.,

Kovtunova L., Tkachev S., Kozlova E. Platinum Deposition onto g-C₃N₄ with Using of Labile Nitratocomplex for Generation of the Highly Active Hydrogen Evolution Photocatalysts // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V.47. – N21. – P.11326-11340.

3. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. Highly Efficient Hydrogen Production under Visible Light over g-C₃N₄-Based Photocatalysts with Low Platinum Content // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V.445. – 136721:1-14.

4. Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Kozlova E.A. Comprehensive Review on g-C₃N₄-Based Photocatalysts for the Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – V.24. – N1. – 346:1-19.

5. Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Berdyugin S.N., Gerasimov E.Y., Saraev A.A., Cherepanova S.V., Kozlova E.A. Photocatalysts Based on Graphite-like Carbon Nitride with a Low Content of Rhodium and Palladium for Hydrogen Production under Visible Light // Nanomaterials. – 2023. – V.13. – N15. – 2176:1-16.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) от доктора физико-математических наук Глебова Евгения Михайловича без замечаний.

2. Из Тверского государственного технического университета от доктора химических наук Долуды Валентина Юрьевича и кандидата химических наук, доцента Быкова Алексея Владимировича, содержит следующие замечания:

1) Очевидно, что фотокаталитическая система с платиной на поверхности твёрдого g-C₃N₄ в процессе своего использования склонна к потере платины, что характерно для многих подобных систем. Из текста автореферата не ясно, были ли проведены повторные каталитические циклы, и какова скорость дезактивации лучших из полученных систем. Связана ли дезактивация с потерей платины или с деградацией поверхности g-C₃N₄?

2) Первый вывод содержит утверждение" ... позволило получить

фотокатализаторы с наиболее высокими текстурными свойствами и каталитической активностью". Из текста автореферата не очевидно, что автор подразумевает под "наиболее высокими" текстурными свойствами и по сравнению с какими из известных в литературе систем. Кроме того, в тексте автореферата не приведено сравнение активности лучшей из полученных систем с наиболее эффективными фотокаталитическими системами электролиза водных растворов из известных в литературе.

3. Из Института химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН) от кандидата химических наук, доцента Валеевой Альбины Ахметовны, содержит следующие замечания:

1) Согласно литературным данным, для $g\text{-C}_3\text{N}_4$ характерна быстрая рекомбинация электрон-дырочных пар на поверхности и невысокие значения удельной площади поверхности. Нанесение дорогостоящих металлов от 1 до 5 масс.% (платина, палладий, золото) увеличивает активность в получении водорода, но данный подход экономически не выгоден. Какой из предложенных методов синтеза позволяет получить фотокатализатор с развитой поверхностью?

2) Задачей работы являлось нахождение корреляций между структурой фотокатализаторов и каталитической активностью в получении водорода. Как влияет природа предшественника (меламин, дициандиамин, супрамолекулярный комплекс) и способ термообработки предшественника (гидротермальная обработка, термическая поликонденсация) на структуру/морфологию синтезированных фотокатализаторов? Являются ли однофазными и гомогенными полученные фотокатализаторы? Как влияет модификация на ширину запрещённой зоны фотокатализаторов?

3) Наблюдается ли разница в распределении металлов по поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$, в зависимости от метода нанесения металла?

4) Какая стабильность полученных фотокатализаторов? Наблюдается ли деградация?

4. Из ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» от доктора физико-математических наук,

профессора, профессора РАН, Вайнштейна Ильи Александровича, содержит следующие замечания:

1) Восстановление платины производилось в токе водорода при температурах от 100 до 500°C. Максимальная скорость фотокаталитического выделения водорода наблюдалась в присутствии катализатора Pt-III/CN(MГ)-400 (при температуре 400°C), что было связано с появлением дефектов при разрушении структуры. Из текста автореферата остается неясным какова природа этих дефектов, выполнялась ли оценка их концентрации. Возрастает ли фотокаталитическая активность образца с температурой отжига 500°C, когда степень разрушения выше и можно ожидать увеличения концентрации структурных дефектов?

2) Дважды повторяется довольно объемный кусок текста автореферата в разделах «Актуальность темы исследований» и «Степень проработанности темы», начиная с фразы «разработка полупроводниковых фотокатализаторов, активирующихся под действием....» и до конца разделов.

5. Из ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» от доктора химических наук, профессора, Зверевой Ирины Алексеевны, содержит следующие замечания:

1) В автореферате указано, что при температуре восстановления платины при 400 °C происходит частичное разрушение структуры g-C₃N₄ с образованием дефектов, что приводит к увеличению каталитической активности. Остается неясным следующее:

- Каково это разрушение и какова степень дефектности?
- Наблюдается ли это только при 400 °C?
- И какой фактор превалирует: дефектность или различия в степени окисления?

6. Из Белорусского государственного технологического университета от доктора технических наук, профессора Мурашкевич Анны Николаевны и кандидата химических наук, доцента Алисиенок Ольги Александровны без замечаний.

7. Из Дагестанского государственного университета от кандидата химических наук Оруджева Фариды Фахреддиновича, содержит следующие замечания:

1) В работе указывается на оптимизацию метода синтеза чистого $g\text{-C}_3\text{N}_4$, но не до конца ясно, какие конкретные параметры катализатора планировалось улучшить. Хотелось бы узнать, на что именно была направлена оптимизация и каких изменений в каталитической активности ожидали достичь.

2) Автор отмечает увеличение удельной площади поверхности с повышением температуры прокаливания. Однако было бы полезно прояснить механизмы, способствующие такому эффекту. Какие структурные изменения происходят в материале при изменении температуры, и как они влияют на площадь поверхности?

3) В работе упоминается о том, что некоторые образцы имеют дефекты структуры, однако при этом не рассмотрена их роль в улучшении фотокаталитической активности. Какую роль, по мнению автора, играют дефекты структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в процессе фотокатализа, и каким образом они могут способствовать увеличению эффективности разделения зарядов и, соответственно, повышению каталитической активности?

4) Исходя из предыдущего вопроса бы полезно, на мой взгляд, проанализировать электронную структуру фотокатализаторов, синтезированных по оптимизированным методикам и продемонстрировавших наибольшую активность в фотокаталитическом разложении воды, которые способствуют улучшению фотокаталитических характеристик полученных материалов.

8. Из Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» от доктора химических наук, профессора РАН Таран Оксаны Павловны и кандидата химических наук Кеновой Татьяны Александровны, содержит следующие замечания:

1) На стр. 2 и стр. 3 автором представлен абсолютно идентичный текст, приведенный в разделе «Актуальность темы» и «Степень разработки темы».

2) На стр. 5 сформулирована задача по исследованию стабильности

фотокатализаторов при длине волны 450 и 428 нм. Стабильность фотокатализатора является важной его характеристикой, однако, в автореферате не представлены результаты этого исследования. Кроме того, в автореферате нет данных по каталитической активности разработанных фотокатализаторов при длине волны видимого света 450 нм, исследование которой автор сформулировал в задачах исследования.

3) Автором получены высокие показатели фотоактивности и квантовой эффективности, которые являются «одними из самых высоких, описанных на данный момент в литературе». Однако, из текста автореферата не ясно, сравниваются ли эти показатели с аналогичными фотокатализаторами (т.е. нитридом углерода) или с показателями для фотокатализа в целом.

4) При масштабировании процесса получения водорода использовалась установка, изображенная на рис.5, из которого следует, что источник облучения LED 425 нм. В выводах указано, что исследования проводили при облучении источником, моделирующим солнечный спектр. Для каких условий получены показатели 2 мл H₂ и 0.3 Вт?

9. Из Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук» от доктора химических наук, профессора РАН Яхварова Дмитрия Григорьевича и кандидата химических наук Гафурова Зуфара Нафигулловича, содержит следующие замечания:

1) Замечено повторение в части актуальности темы исследования и разработанности темы исследования.

2) Чем автор объясняет выбор триэтанолamina в качестве донора электронов, и были ли исследованы другие доноры электронов в данной работе?

Все отзывы положительные.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в исследованиях различных областей химии, включая такие разделы, как гетерогенный катализ, исследование кинетики и механизмов протекания реакций и физико-химические методы исследования катализаторов. Выбор в качестве оппонента д.х.н., профессора РАН Белковой Наталии

Викторовны обосновывается высокой квалификацией в области гетерогенного катализа и получения водорода. Выбор в качестве оппонента к.х.н., доцента Светличного Валерия Анатольевича обосновывается высокой квалификацией в области оптики и физической химии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

показано, что конденсация супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты с последующим нанесением платины из нитратного комплекса $(Me_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$ является одним из самых эффективных методов синтеза образцов платинированного нитрида углерода, демонстрирующих наиболее высокую каталитическую активность в реакции выделения водорода;

предложены легко масштабируемые методы синтеза высокоактивных фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода и металлов платиновой группы (Pt, Pd и Rh);

продемонстрировано, что с использованием синтезированных фотокатализаторов возможно масштабное получение водорода и запасание энергии излучения видимого и УФ-диапазонов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлены зависимости между типом предшественников графитоподобного нитрида углерода и платины и физико-химическими и каталитическими свойствами получаемых образцов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны подходы для создания материалов на основе графитоподобного нитрида углерода для получения водорода под действием видимого излучения из водных и водно-щелочных растворов триэаноламина;

предложен метод синтеза $g-C_3N_4$, который может служить основой для коммерческого производства фотокатализаторов Pt/ $g-C_3N_4$;

показана возможность масштабирования процесса фотокаталитического

получения водорода и запасаения энергии в лабораторных условиях и условиях автономного производства небольшой мощности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением современного оборудования с высоким уровнем точности измеряемых параметров и являются воспроизводимыми, данные, полученные различными методами исследования, согласуются между собой;

идея базируется на тщательном анализе литературы: сборе и систематизации существующих данных о фотокатализаторах на основе графитоподобного нитрида углерода для процесса получения водорода, о подходах, применяемых для повышения активности таких катализаторов в целевом процессе.

Личный вклад соискателя состоит:

в постановке задач и разработке плана исследований;

в приготовлении фотокатализаторов, измерении их каталитической активности в реакции получения водорода из водных растворов триэтанолamina;

в изучении синтезированных фотокатализаторов методом спектроскопии диффузного отражения;

в интерпретации данных физико-химических методов анализа образцов;

в анализе и обсуждении данных, полученных при изучении синтезированных катализаторов в реакции получения водорода из водных растворов триэтанолamina;

в представлении результатов исследования на научных конференциях и подготовке научных статей к публикации.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Степанова Александра Григорьевича вопросы о том, откуда был взят метод получения g-C₃N₄, были ли раньше предложены такие способы, и что являлось активным центром в этих системах и является ли g-C₃N₄ активным сам по себе;

от д.х.н. Тихова Сергея Федоровича вопросы о том, какого размера были частицы $g-C_3N_4$, определяли ли размеры пор, что происходит с Pt, когда увеличивается удельная поверхность $g-C_3N_4$, на массу чего определялась каталитическая активность, что происходит с Pt после нанесения на поверхность $g-C_3N_4$;

от д.х.н. Яковлева Вадима Анатольевича вопросы о том, сильна ли степень взаимодействия Pt и $g-C_3N_4$ после восстановления и до какого момента эффект влияния Pt можно считать положительным, действительно ли хемосорбция нитратного комплекса Pt с восстановлением в токе водорода лучше, чем восстановление $NaBH_4$ и почему это так, в чем преимущество графитоподобного нитрида углерода, который восстанавливается в токе водорода, и почему нельзя нанести платину на сибунит;

от д.х.н. Адонина Николая Юрьевича вопрос про значение квантового выхода, который был получен для данных наиболее активных систем;

от д.х.н. Козлова Дениса Владимировича вопросы о том, считали ли квантовый выход или эффективность, и в каком диапазоне длин волн работают получаемые фотокатализаторы, приводили ли спектр действия.

Соискатель Журенок А.В. согласилась с замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

По поводу вопроса д.х.н. Степанова А.Г. пояснила, что методы получения $g-C_3N_4$ ранее уже были предложены в литературе, в этой работе постепенно шли от самых простых методов, оценивая эффективность фотокатализаторов, переходя к методу, где удалось получить $g-C_3N_4$ с более развитой удельной поверхностью. В фотокатализе сложно обозначить, что является активным центром, поскольку и $g-C_3N_4$, и Pt участвуют в процессе получения водорода. На Pt происходит выделение водорода, но $g-C_3N_4$ активируется под действием видимого света и электроны из его зоны проводимости переносятся на платину, где участвуют в получении водорода. Сам $g-C_3N_4$ проявляет активность в пределах погрешности измерений.

По поводу вопроса д.х.н. Тихова С.Ф. пояснила, что размер частиц $g-C_3N_4$

составлял 100-200 нм, что было определено методом просвечивающей электронной микроскопии. Размер пор определяли методом БЭТ и с увеличением доли содержания Pt диаметр пор увеличивался. Каталитическую активность рассчитывали на массу катализатора. При нанесении Pt из нитратного комплекса с последующим восстановлением в токе водорода Pt полностью восстанавливается до металлического состояния, удельная поверхность фотокатализатора увеличивается.

По поводу вопроса д.х.н. Яковлева В.А. пояснила, что степень взаимодействия Pt и g-C₃N₄ после восстановления сильна. Платина влияет положительно на удельную поверхность g-C₃N₄ до температуры восстановления 400 °С, при температуре восстановления 500 °С g-C₃N₄ начинает разрушаться. Нанесение платины хемосорбцией нитратного комплекса с последующим восстановлением в токе H₂ лучше, чем восстановление NaBH₄, поскольку в случае последнего, частицы платины на поверхности крупнее и не восстанавливаются полностью до металлического состояния. Преимущество g-C₃N₄ заключается в том, что он является полупроводником, поскольку в фотокатализе используются именно полупроводники. Сибунит полупроводником не является, поэтому в данном случае не будет активным.

По поводу вопроса д.х.н. Адонина Н.Ю. пояснила, что полученное значение составляло 6,7% для наиболее активного фотокатализатора.

По поводу вопроса д.х.н. Козлова Д.В. пояснила, что рассчитывали кажущуюся квантовую эффективность. Исследования проводили еще под излучением с длиной волны 460 нм, в работу они не вошли, по поводу спектра действия замечание было принято к сведению и будет применяться в дальнейших исследованиях.

На заседании 27 ноября 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Журенок А.В. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ за решение научной задачи разработки фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода для получения водорода из водных растворов триэтаноламина под действием

видимого света. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Журенок А.В. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 16, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н.

Николай Юрьевич Адонин

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

27.11.2024