

18.09.2024
~ 12104-642/2171-01

венного

си

и

А.О.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Журенок Ангелины Владимировны
«Разработка фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида
углерода для получения водорода из водных растворов триэаноламина под
действием видимого света», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ»

Актуальность диссертационной работы. Разработка каталитических систем, позволяющих генерировать водород, несомненно, является актуальной задачей в области использования альтернативных источников топлива. Одним из перспективных катализаторов является графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$). Несмотря на все преимущества и доступность данного полупроводникового катализатора, ряд его характеристик недостаточны для потенциального использования материала: быстрая рекомбинация электрондырочных пар на поверхности и невысокие значения удельной площади поверхности материала. В рамках данной диссертационной работы Журенок А.В. была поставлена цель — разработка методов синтеза фотокатализаторов на основе $g-C_3N_4$ для получения водорода из водных растворов триэаноламина под действием видимого света.

Структура и содержание диссертации. Диссертационная работа Журенок А.В. написана традиционным образом и содержит шесть основных разделов: введения, обзор литературы, материалы и методы, глав обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 143 страницах и включает 55 рисунков, 17 таблиц и список цитируемой литературы, содержащий 160 источников.

Во введении представлена актуальность и новизна темы исследования, проанализирована степень разработанности выбранного научного направления, сформулированы цели и задачи исследования.

Глава **обзор литературы** посвящена рассмотрению метода получения водорода под действием видимого света на основе полупроводниковых катализаторов. Представлен сравнительный анализ влияния характеристик различных типов катализаторов на эффективность процесса выделения водорода. Рассмотрены методы повышения каталитической активности фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода. Основной целью обзора автор ставил обобщение факторов, оказывающих влияние на фотокаталитические характеристики полупроводниковых катализаторов и позволяющие оптимизировать условия их синтеза. Журенок А.В. рационально обосновывает выбор тематики обзора, посвященного закономерностям между структурой фотокатализаторов и каталитической активностью. Материал этой главы изложен структурированно. Примечательно, что данный раздел характеризуется высокой степенью критичной оценки и анализа тенденций в исследованиях каталитической активности полупроводников. Обзор завершается комплексным обобщением имеющихся трендов и выводами о наиболее перспективных направлениях дальнейшего развития тематики.

Глава **Материалы и методы** посвящена экспериментальным процедурам получения и исследования свойств разработанных катализаторов. Представлены подробные методики синтеза графитоподобного нитрида углерода с использованием 3 различных подходов (термическая поликонденсация предшественников (меламин и дициандиамида), предварительная гидротермальная обработка смеси меламин и глюкозы, синтез из супрамолекулярного комплекса цианурата меламин), а также получение на $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с нанесенными металлами платиновой группы (платина, палладий, родий). Для исследования полученных образцов применялись физико-химические методы: рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция N_2 , атомно-эмиссионная спектроскопия, термогравиметрический анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Полнота и детализация процедур позволяет высказаться об их возможности воспроизведения и достоверности.

Основное обсуждение результатов представлено в главе **Исследование фотокаталитического получения водорода в присутствии катализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$** .

Раздел 3.1. посвящен изучению методов получения фотокатализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$

путем термической поликонденсации предшественников. Исследовано влияние природы предшественника, времени и температуры его прокаливания на физико-химические характеристики и каталитическую активность образцов. Рассмотрен эффект предварительной гидротермальной обработки предшественника (смеси меламина и глюкозы) на свойства $g\text{-C}_3\text{N}_4$. В разделе 3.2 автором подробно рассмотрено влияние количества платины на фотокаталитическую активность образцов, а также оптимизированы методы ее нанесения; проведены исследования стабильности катализаторов. В рамках масштабирования представлена модельная установка по фотокаталитическому получению водорода с последующим его использованием в топливном элементе. В разделе 3.3 автором была изучена возможность замены платины на другие металлы платиновой группы, такие как палладий и родий.

Выводы, сделанные диссертантом, обоснованы, соответствуют заявленной цели и задачам. Они обобщают результаты по разработке методик синтеза графитоподобного нитрида углерода и исследованию свойств данных катализаторов и их эффективности в реакции выделения водорода из водных растворов триэаноламина.

Научная и практическая значимость результатов заключается в проведении систематического и полного исследования активности графитоподобного нитрида углерода, модифицированного различными способами, в котором удалось от традиционных подходов перейти к усовершенствованным методам, которые позволяют получить скорости, ранее не зафиксированные в литературе. Впервые были предложены методы нанесения металлов платиновой группы (платина, палладий, родий) из соответствующих нитратных комплексов на поверхность графитоподобного нитрида углерода, позволяющие модифицировать его поверхность и значительно увеличить площадь поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Использование комплексного подхода позволило получить фотокатализатор $\text{Pt}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, показавший каталитическую активность в реакции выделения водорода при освещении светодиодом с длиной волны 428 нм, равную $11,4 \text{ ммоль} \cdot \text{гккат}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Впервые было проведено масштабирование процесса получения водорода и осуществлено его использование в топливном элементе на лабораторном уровне.

Новизна проделанных исследований и полученных результатов заключается в разработке подходов для создания материалов на основе графитоподобного нитрида углерода для получения водорода под действием видимого излучения из водных и водно-щелочных растворов триэаноламина. Предлагаемый метод синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем термообработки супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты является легко масштабируемым и основан на использовании доступных реагентов. При

этом удалось достичь уменьшения содержания платины в качестве сокатализатора с 1.0% до 0.5%, что позволит потенциально снизить стоимость синтеза Pt/g-C₃N₄. Установленные зависимости между типом предшественников нитрида углерода и платины и физико-химическими и каталитическими свойствами полученных образцов позволяют получить дополнительные знания о приготовлении данных типов фотокатализаторов. Полученные научные результаты могут быть полезны при создании материалов для фотокаталитических и электрохимических приложений. Найденная последовательная комбинация синтеза для получения высокоэффективного g-C₃N₄ с Pt в качестве сокатализатора позволяет достигнуть одного из самых высоких значений активности в получении водорода, зафиксированных на данный момент в литературе, что открывает перспективы для практического использования фотокаталитического метода синтеза водорода в лабораторных условиях и условиях автономного производства небольшой мощности.

Обоснованность и достоверность результатов. Достоверность результатов подтверждается применением классических подходов в области неорганической химии, исследования кинетики и катализа, а также использованием комплекса современных методик анализа структуры веществ. Подробное описание методик приведено в главе «Материалы и методы». Результаты диссертационного исследования апробировались на многочисленных научных конференциях и лабораторных коллоквиумах. Ключевые результаты работы прошли экспертную оценку при их публикации в рецензируемых журналах и получении грантовой поддержки от научных фондов. Выводы диссертационного исследования логичны и обоснованы.

Публикации по теме работы

Основное содержание диссертационной работы отражено в 7 статьях в журналах из перечня ВАК, индексируемых международными базами данных Web of Science/Scopus, опубликовано 7 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Рекомендации по применению результатов диссертации. Результаты, полученные диссертантом, при реализации научного исследования имеют существенное значение для последующих разработок каталитических систем на основе графитоподобного нитрида углерода, а также других полупроводников. Полученные в результате работы знания носят как фундаментальный, так и прикладной характер. Опыты

с масштабированием лабораторных исследований показывают потенциальное применение разработанных каталитических систем для получения водорода из водных растворов триэаноламина в промышленности на основе топливных элементов. Разработанный в рамках работы подход к синтезу графитоподобного углерода может служить основой для коммерческого производства фотокатализаторов Pt/g-C₃N₄, которые содержат меньшее количество Pt, но обладающих высокой каталитической активностью.

Замечания. К диссертационной работе Журенок А.В. не имеется принципиальных замечаний, относящихся к ее научной и методологической составляющим. Автору могут быть адресованы следующие комментарии и вопросы, носящие дискуссионный характер:

1. В Главе 1 автором не раз упоминается факт токсичности некоторых полупроводниковых катализаторов. Какую оценку токсичности автор данной работы может дать своим разработанным катализаторам? Возможно, проводилась оценка токсичности?
2. По аналогии с разделом 2.1.3, в Главе 2 автору предлагается указать выходы всех разработанных катализаторов.
3. В Главе 2 автору предлагается указать геометрические характеристики ёмкостей (в т.ч. тиглей), в которых непосредственно происходили процедуры синтеза катализаторов.
4. В Главе 2 автору предлагается представить данные обо всех используемых в работе растворителях (чистота и способы предварительной очистки/абсолютизации если таковые имелись).
5. Имеется ряд не критичных замечаний по оформлению диссертационной работы
 - На странице 12 и 13 для некоторых величин отсутствуют единицы их измерения;
 - Автору предлагается улучшить качество рисунков 6-10 Главы 1, поскольку на данный момент их качество низкое.

Заключение по диссертационной работе. Диссертационная работа Журенок Ангелины Владимировны «Разработка фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода для получения водорода из водных растворов триэаноламина 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. Объем диссертации, ее содержание, экспериментальный и теоретический уровень, содержащиеся в ней обобщения и выводы соответствуют паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, а также всем требованиям к кандидатским диссертациям, изложенным в 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.

Отзыв ведущей организации на диссертационную работу Журенок А.В. подготовлен кандидатом химических наук, заведующим лаборатории химии промышленно полезных продуктов Виль В.А., рассмотрен, обсужден и одобрен на заседании семинара лаборатории химии промышленно полезных продуктов (№7), (протокол №1 от 13.09.2024).

Виль Вера Андреевна
кандидат химических наук,
заведующая лабораторией химии промышленно полезных продуктов
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
Адрес: 119991, г. Москва. Ленинский проспект, 47
Телефон
e-mail:

«16» сентября 2024 года

Виль В.А.