

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Диссертационная работа А.В. Журенок посвящена созданию фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) и исследованию предложенных систем в процессе получения водорода в водных растворах жертвенных агентов под действием видимого света. Истощение ископаемых ресурсов, экологические проблемы и развитие новых технологий в энергетике требует перехода к новым видам топлива, в ряду которых привлекает большое внимание водород, являющийся высокоэнергетическим экологически чистым топливом. Существующие промышленные методы получения водорода из углеводородов или электрохимическое расщепление воды энергоемки и не всегда экологичны, поэтому расширяются исследования по развитию альтернативных технологий его получения. Большой потенциал имеют фотокаталитические технологии синтеза водорода, в том числе за счет прямого использования самого энергоемкого возобновляемого источника энергии на Земле – солнечного излучения. Сегодня активно исследуются различные фотокатализаторы на основе полупроводников, работающие под действием видимого излучения, среди которых одним из перспективных является полимерный материал $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Фотокаталитическая активность самого $g\text{-C}_3\text{N}_4$ недостаточна для эффективного получения водорода. В связи с этим существует необходимость разработки методов модификации $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и получения активных катализаторов на его основе. Целью работы соискателя было создание высокоэффективных катализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и благородных металлов Pt, Pd, Rh для фотокаталитического получения водорода из водных растворов триэтанолamina. Исходя из вышесказанного, тема работы Журенок Ангелины Владимировны безусловно является актуальной.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, главы, посвященной результатам исследований, и выводов. Диссертация изложена на 143 страницах, включает в себя 17 таблиц, 55 рисунков и 186 библиографических ссылок.

В **Главе 1** (литературный обзор) содержится подробная информация о принципе фотокаталитического выделения водорода на полупроводниковых материалах. Упоминаются основные типы полупроводниковых катализаторов, применяющихся для получения водорода. Подробно рассмотрены общие характеристики $g\text{-C}_3\text{N}_4$, показана

перспективность его применения, отмечается ряд существенных проблем, возникающих при функционировании данного фотокатализатора, перечислены различные подходы к решению этих проблем. На основании данных литературного обзора также сделан выбор наиболее перспективного жертвенного агента. Глава 1 заканчивается анализом и выводами автора по литературному обзору, подтверждающими целесообразность исследований $g-C_3N_4$ с целью получения наиболее эффективного фотокатализатора на его основе.

В **Главе 2** (материалы и методы) Журенок А.В. предоставляет подробную информацию о методах синтеза всех фотокатализаторов, описанных в работе, о методах исследования образцов, а также об экспериментальных установках и условиях тестирования фотокаталитической активности синтезированных материалов в реакции получения водорода и ее оценке.

В **Главе 3** соискатель последовательно описывает пути улучшения целевых физико-химических и каталитических характеристик $g-C_3N_4$ и $M/g-C_3N_4$ ($M = Pt, Pd, Rh$). Вначале Журенок А.В. рассматривает различные варианты предшественника графитоподобного нитрида углерода, термической обработкой которого можно получить целевой продукт. В качестве предшественников были исследованы: обычные и предварительно обработанный гидротермальным способом меламина, дициандиамида и супрамолекулярный комплекс, образованный из циануровой кислоты и меламина. Далее автор рассматривает возможность повышения каталитической активности образцов путем нанесения на их поверхность металлов платиновой группы. Основные эксперименты были сделаны с использованием наиболее эффективного сокатализатора – платины: были изучены различные методы нанесения платины: химическое и фотохимическое восстановление предшественника платины, хемосорбция нитратного комплекса платины с последующим восстановлением в токе водорода. Наиболее активными фотокатализаторами оказались материалы, полученные путем прокаливании цианурата меламина с последующим нанесением платины из нитратного комплекса и восстановлением в токе водорода. Самую высокую активность из всех синтезированных образцов – $11,4 \text{ ммоль } \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ показал образец $0,5\%Pt-III/g-C_3N_4(MЦК)-400$, что соответствует лучшим мировым результатам.

Полученные автором работы научные результаты обладают высокой степенью научной новизны. Так, впервые автором работы было проведено всестороннее комплексное исследование различных подходов к синтезу графитоподобного нитрида углерода, что позволило выбрать оптимальный материал и получить высокие значения скорости реакции. Впервые был предложен метод нанесения металлов платиновой группы на поверхность катализатора путем хемосорбции из нитратных комплексов металлов с последующим восстановлением в токе водорода. Наконец, соискателем разработана установка синтеза

водорода с подачей газа непосредственно в водородный топливный элемент, производящая 2 мл/мин H_2 , что позволяло получать электрическую мощность 0,3 Вт. Этот результат демонстрирует практическую значимость диссертационной работы и показывает потенциальные перспективы фотокаталитического получения водорода, как промышленного метода в будущем. Также важное практическое значение имеет разработанный метод синтеза графитоподобного нитрида углерода, который может служить основой для коммерческого производства. Следует отметить, что автор продемонстрировал, что оптимальное содержание благородного металла, нанесенного на C_3N_4 , составляет 0,5% – это меньше типичных значений, описанных в литературе (1-5%), и экономически более выгодно. Установленные в работе зависимости между физико-химическими свойствами синтезированных образцов и их каталитической активностью расширяют имеющуюся на данный момент теоретическую базу. Таким образом, диссертационная работа Журенок А.В. имеет важную теоретическую и практическую значимость.

По итогам диссертационного исследования автором сформулированы и научно обоснованы выводы, отвечающие поставленным задачам работы. Достоверность результатов, полученных в работе, не вызывает сомнений. Все утверждения автора были подтверждены воспроизводимыми и согласующимися между собой результатами исследований образцов современными физико-химическими методами: рентгенофазовым анализом, просвечивающей электронной микроскопией, спектроскопией диффузного отражения УФ-видимого диапазона, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, низкотемпературной адсорбцией азота, атомно-эмиссионной спектроскопией, термогравиметрическим анализом и спектроскопией ядерно-магнитного резонанса.

Основные замечания и вопросы по работе:

1. При описании принципов получения водорода на полупроводниковых материалах в п.1.1 рассмотрен только процесс фотокаталитического разложения воды. Возможность получения водорода с использованием жертвенных агентов обсуждается только в самом конце литературного обзора в п.1.8. Более логично было привести общую информацию о применении жертвенных агентов в данном процессе в п.1.1, поскольку приводимые далее данные по генерации H_2 (таблицы 2-4) относятся к экспериментам с жертвенными агентами.

2. В п. 1.7.3 S- и Z-схемы отнесены к типам гетеропереходов. Такая формулировка встречается в литературе, но она не совсем корректна. Тип гетероперехода определяются шириной E_g и взаимным положением уровней валентной зоны и зоны проводимости полупроводников, образующих гетеропереход. Термины S- и Z-схема относятся к механизмам релаксации и разделения зарядов в гетероструктуре, не являются

самостоятельными типами переходов, они обе относятся ко II типу гетероперехода. Там же использованы не корректные формулировки «схема протекания гетеропереходов» в подписях к рисункам 7 и 8 и «механизм протекания гетеропереходов» в подписях к рисункам 9 и 10

3. В диссертации не представлено обоснование выбора $n=0,5$ в зависимости $[F(R) \times hv]^{0.5}$ от E при оценке E_g методом Таука (п.2.2.3).

4. В формуле (39) при оценке квантовой эффективности фотокаталитической реакции используется внесистемная единица энергии – Эйнштейн, привязанная к молю вещества. В более часто применяемом варианте данной формулы используется отношение выделившихся молекул водорода к числу поглощенных квантов света.

5. В работе нет пояснений, почему для фотокаталитических экспериментов выбраны близкие длины волн 428 и 450 нм, особенно учитывая, что светодиоды имеют достаточно широкую полосу излучения и их спектр перекрывается (рисунок 15б)? Почему возбуждение 450 нм использовалось только для одной серии катализаторов, приведенных в Таблице 8?

6. В примерах оценки E_g на рисунках 19Б и 35Б значения E_g занижены на 0,05-0,1 эВ из-за разницы оптических свойств в области прозрачности образца сравнения и исследуемых порошков.

7. В разделе 3.3.2 отмечается, что в образцах нитрида углерода с нанесенной платиной нитрид углерода поглощает свет в области 400-800 нм, а также выявлено поглощение в диапазоне 290-400 нм, вызванное эффектом плазмонного резонанса наночастиц платины. Это утверждение ошибочно. Во-первых, нитрид углерода поглощает в области короче 450 нм, это следует из данных автора, оцененной ширине запрещенной зоны нитрида углерода около 2,7 эВ. Во-вторых, полоса поверхностного плазмонного резонанса наночастиц платины лежит гораздо короче в спектральной области около 210 нм.

8. Согласно приведенным в работе данным, ширина запрещенной зоны для чистого нитрида углерода (рисунок 29) меньше, чем для нанесенных фотокатализаторов (рисунок 35Б и рисунок 50Б,Г). Чем это можно объяснить?

Перечисленные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы.

Результаты диссертационной работы в полной мере раскрыты в тексте самой диссертации и автореферате, а также отражены в семи статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах и изданиях, индексируемых в системах цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ.

Диссертационная работа Журенок А.В. соответствует пунктам 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и

повышения их селективности» и 4 «Исследование каталитических превращений в условиях физических воздействий (электрокатализ, фотокатализ, катализ под действием СВЧ излучения, кавитации, звукового поля, механохимии и проч.)» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ. Диссертационная работа является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи синтеза активных фотокатализаторов для водородной энергетики, имеющей значение для развития современного катализа и химического материаловедения.

Таким образом, диссертационная работа Журенок А.В. «Разработка фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода для получения водорода из водных растворов триэтанолamina под действием видимого света» в полном объеме отвечает критериям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. Автор работы, Журенок Ангелина Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

заведующий лабораторией новых
материалов и перспективных технологий
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский государственный университет»,
кандидат физико-математических наук (1.3.6. Оптика),
доцент

Светличный Валерий Анатольевич

06.11.2024 г.

Почтовый адрес: 634050, г. Томск, пл. Новособорная, 1, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Тел.: +7 382 200 00 00

эл. поч