

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 ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

В последние годы перед обществом стоит глобальная проблема перехода к экологически устойчивому производству, решение которой во многом связано с использованием водорода в качестве экологически чистого источника энергии и реагента в химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Основным преимуществом водорода является отсутствие выбросов углекислого газа при его использовании в качестве энергоносителя, поскольку в результате сгорания водородного топлива образуется вода, а основными недостатками – малая плотность и взрывоопасность, из-за чего транспортировка газообразного водорода небезопасна и малоэффективна. Одним из способов решения этих проблем является химическое хранение водорода и получение запасенной таким образом энергии непосредственно на месте и по мере необходимости. При этом существующие в настоящее время промышленные способы получения водорода зачастую энергозатратны, протекают при высоких температурах и экономически целесообразны только в крупных масштабах. Поэтому в настоящее время активно развиваются исследования процессов получения водорода с использованием возобновляемых источников энергии, результаты которых уже представляют практический

интерес для получения водорода в условиях автономного производства небольшой мощности. С этой точки зрения диссертационная работа А.В. Журенок безусловно является **актуальной и практически значимой**.

Основной целью работы А.В. Журенок является разработка методов синтеза фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) для получения водорода из водных растворов триэтанолamina под действием видимого света и вполне закономерно автор уделяет большое внимание методам синтеза таких фотокатализаторов, включая выбор исходного реагента, условий его обработки, предшествующей поликонденсации, а также реагента и способа нанесения платины. В связи с этим полученные при проведении диссертационного исследования результаты отличаются **новизной** и представляют **практический интерес**.

Диссертационная работа А.В. Журенок построена традиционным образом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и списка использованной литературы. Работа изложена на 143 страницах, библиография насчитывает 160 источников.

В литературном обзоре (глава 1) автор рассматривает принципы работы и типы полупроводниковых катализаторов фотокаталитического разложения воды, способы оценки их эффективности, особенности графитоподобного нитрида углерода как полупроводника и фотокаталитических систем для получения водорода на его основе.

Экспериментальная часть (глава 2) включает описание методик получения самого $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и последующего нанесения металлов платиновой группы, а также методики синтеза неорганических

соединений-предшественников, содержит описание методов и использованного оборудования для физико-химической характеристики полученных материалов, а также формулы для расчета некоторых параметров. Все экспериментальные исследования выполнены на современном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных.

В обсуждении результатов (глава 3) рассмотрено влияние природы реагента-предшественника, времени и температуры его прокаливания на физико-химические характеристики и каталитическую активность образцов $g-C_3N_4$ в реакции выделения водорода из растворов триэаноламина (ТЭОА). Показано, что более высокая активность катализатора 1% Pt-I/CN(МЦК) связана с развитой поверхностью нитрида углерода, полученного из комплекса меламина и циануровой кислоты. А.В. Журенок подробно исследовано и влияние количества платины, а также метода её нанесения (восстановления) на фотокаталитическую активность образцов Pt/ $g-C_3N_4$, что позволило вдвое уменьшить содержание платины в качестве сокатализатора (до 0.5%). Возможность замены платины на другие металлы платиновой группы – палладий и родий, характеризующиеся близкими значениями работы выхода электронов – исследована менее подробно, условия нанесения этих металлов не были полностью оптимизированы. Поэтому полученные результаты нельзя рассматривать как окончательные, скорее полученные данные нужно рассматривать в качестве задела в исследовании взаимозаменяемости металлов платиновой группы в качестве сокатализаторов для фотокаталитического получения водорода.

Отметим, что соискателем получено различными методами в общей сложности 61 образец графитоподобного нитрида углерода с

нанесением платиновых металлов и проделан большой объем работы по характеристике структуры и свойств каждого образца, исследованию его фотокаталитической активности. Показано, что разработанный А.В. Журенок метод синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем термообработки комплекса меламина и циануровой кислоты является легко масштабируемым и основан на использовании доступных реагентов. Также безусловным фундаментально важным и перспективным с точки зрения практического применения результатом является найденная соискателем комбинация метода синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с нанесением Pt и состава этого материала, которая позволила достигнуть одного из самых высоких значений активности в получении H_2 , зафиксированных на данный момент в литературе. Возможность практического применения разработанных систем подтверждена на модельной установке синтеза H_2 при освещении источником, моделирующим солнечный спектр, с последующей водорода подачей в топливный элемент.

Сделанные соискателем выводы обоснованы, значимы и достоверны. Они отражают большой объем, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей в высокорейтинговых международных рецензируемых научных журналах, а также 7 тезисов докладов на конференциях. Автореферат и опубликованные работы в достаточной мере отражают содержание диссертации.

В работе отсутствуют серьезные недостатки, тем не менее, при её прочтении возникает ряд вопросов и замечаний:

- В разделе 1.8 литературного обзора рассматриваются различные "жертвенные агенты", используемые для повышения эффективности фотокаталитического выделения

водорода в присутствии графитоподобного нитрида углерода. При этом автор достаточно подробно приводит данные работ [117-119], используя различные единицы скорости выделения водорода на рис. 11-13, что существенно затрудняет сравнение результатов разных авторов. Из сопутствующего текста создается впечатление о различной активности $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$, полученной разными авторами при использовании триэтанолamina, но, к сожалению, причины этих отличий не обсуждаются.

- В разделе 2.1.4, описывающем нанесение металлов платиновой группы на $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$, не указаны количества $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ и реагентов, а также растворитель; не всегда указаны условия и методы пост-синтетической обработки полученных материалов. Например, при получении фотокатализатора методом III полученный после хемосорбции нитратного комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ материал восстанавливали в атмосфере водорода. Согласно уравнению реакции (уравнение (19)) побочными продуктами в данном случае являются азотная кислота и нитрат (вероятно, в виде соли Me_4N). Каким образом полученный материал освобождали от данных веществ не указано.
- Описание РФЭ спектров (рис. 17, 21, 24) нитрида углерода, приготовленного разными способами, практически совпадает, в то время как можно было бы обсудить различную относительную интенсивность пиков в спектрах C1s и, соответственно, различное количество углеродсодержащих примесей.
- В обсуждении результатов (стр. 72) автор утверждает, что немодифицированный $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ не проявляет каталитической

активности в реакции получения водорода, хотя в литературном обзоре рассматривает примеры его применения в этой реакции.

- Ни в экспериментальной части, ни в обсуждении результатов не обоснован выбор состава реакционной смеси для фотокаталитического получения водорода. В то время как проведено исследование влияния количества нанесенной платины, вопросы влияния концентрации ТЭОА, NaOH, загрузки катализатора для исследуемых материалов остались вне рамок диссертационного исследования.
- При нанесении платины на поверхность $g\text{-C}_3\text{N}_4$ методом I (восстановление NaBH_4) и II (фотохимическое восстановление) автору не удалось достичь полного перевода платины в металлическое состояние. При этом условия восстановления выбраны на основе литературных данных для нанесения Pt на поверхность TiO_2 [ссылки 133, 134] без проведения какой-либо оптимизации/адаптации к нитриду углерода.
- Наиболее активный катализатор получен с использованием в качестве предшественника смеси меламина и циануровой кислоты, которую А.В. Журенок называет то супрамолекулярным комплексом, то циануратом меламина, не приводя при этом формулы и не обсуждая его строение.

Сделанные замечания, однако, не снижают общей высокой оценки диссертационной работы А.В. Журенок. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная диссертационная работа А.В. Журенок на тему «Разработка фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода для получения водорода из

водных растворов триэаноламина под действием видимого света» в полной мере соответствует требованиям Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор Журенок Ангелина Владимировна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

д.х.н., профессор РАН,
главный научный сотрудник
Лаборатории гидридов металлов
ФГБУН Институт
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

Н.В. Белкова
08 ноября 2024 г.

Москва, ул. Вавилова 28,
тел: +
e-mail.

Доктор химических наук, 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки), 02.00.04 – физическая химия (химические науки)

Подпись Н.В. Белковой заверяю:

Ученый секретарь Института
элементоорганических соеди
им. А.Н. Несмеянова РАН
кандидат химических наук

Е.Н. Гулакова