

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН»,

 Брылев К.А.

04.04.2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Ульяновой Екатерины Сергеевны «Структурные и спектроскопические свойства наноструктурированных фотоактивных композитов на основе анатаз/брукитной матрицы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Одним из перспективных материалов для фотоактивных каталитических приложений является диоксид титана (TiO_2), обладающий благоприятными электрохимическими свойствами, высокой стабильностью в щелочной среде, не токсичностью, низкой стоимостью. Однако, из-за высокой скорости рекомбинации фотогенерированных носителей применение TiO_2 , как фотокатализатора или фотоанода в реакции фотоэлектрохимического разложения воды не достаточно эффективно. Разработка композитов на основе многофазного TiO_2 (анатаз/брукит) с узкощелевой полупроводниковой добавкой (CdS , C), при возможности формирования гетероструктур II типа между полиморфами TiO_2 (анатаз/брукит) и между добавка/ TiO_2 (добавка/брукит/анатаз), может существенно снизить рекомбинацию фотогенерированных носителей заряда, т.е. повысить их эффективное разделение. Для получения трехфазных композитов как, добавка/брукит/анатаз, предложена новая одностадийная методика синтеза. При этом формирование

межкристаллитных границ между TiO_2 и добавкой (CdS , C) будет способствовать формированию гетероструктур II типа, и, как следствие, повысит сепарацию фотогенерированных носителей. Кроме того, необходимо изучить условия формирования трехфазных композитов, и установить корреляции между их структурными, фотолюминесцентными и фотоэлектрохимическими свойствами. **Об актуальности** проводимых исследований свидетельствует также поддержка работы грантом РФФИ 17-79-20165 («Разработка фотоактивного многоспектрального материала на основе оксидов и квантовых точек сульфидов металлов для задач катализа и электрогенерации в солнечных элементах третьего поколения»)

Научная новизна диссертации основана на разработке методики золь-гель синтеза композитов TiO_2/CdS и TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей, с различным содержанием брукита ($\approx 3 - 40\%$), включающей стадии низкотемпературного старения геля и низкотемпературного термолиза гликолята титана. Выполнено систематическое структурное и спектроскопическое исследование полученных материалов, в котором установлена взаимосвязь между фазовым составом матрицы TiO_2 , концентрацией добавки, наличием тройных гетероструктур, люминесцентными и фотоэлектрохимическими свойствами.

Особое внимание в работе уделено влиянию условий синтеза на формирование анатаз/брукитной матрицы, богатой брукитом, поскольку ранее структурно-фазовые превращения в золь-гель синтезе не были подробно изучены, а в случае с низкотемпературным термолизом, трехфазные композиты TiO_2/C получены впервые, а также изучению их структурно-спектроскопических свойств. В работе впервые показано, что стадия низкотемпературного старения геля в золь-гель синтезе TiO_2/CdS позволяет получать двухфазный диоксид титана с высоким содержанием брукита. Для концентраций частиц CdS не велика (7%), кинетика превращения близка к кинетике немодифицированного TiO_2 .

Методом HRTEM установлено предпочтительное локальное фазовое превращение в окрестностях частиц CdS в зависимости от степени кристалличности матрицы, для хорошо откристаллизованной матрицы-это

превращение аморфное→брукит. Для немодифицированного TiO_2 и композитов TiO_2/CdS , полученных золь-гель методом, впервые показано формирование двойных (анатаз/брукит, брукит/ CdS) и тройных (CdS /брукит/анатаз) гетероструктур, благоприятных для сепарации фотогенерированных носителей.

Впервые методом низкотемпературного воздушного термолиза гликолята титана получен трехфазный композит TiO_2/C с матрицей аморфное/брукит/анатаз и углеродсодержащей компонентой. Показано влияние углерода на формирование и рост брукитной фазы.

Методом HRTEM установлено формирование тройных гетероструктур C /брукит/анатаз и показано их влияние на фотоэлектрохимические свойства композитов.

Впервые на композитах TiO_2/C , синтезированных низкотемпературным воздушным термолизом, получены высокие значения, до 30%, конверсии фотонов в ток фотоэлектрохимической ячейки.

Теоретическая и практическая значимость

Методом высокоразрешающей микроскопии установлено предпочтительное локальное фазовое превращение аморфный TiO_2 →брукит в окрестностях иммобилизованных частиц CdS .

Для композитов TiO_2/CdS установлен механизм формирования гетероструктур, связанный с понижением термодинамической стабильности частиц $\text{TiO}_2@ \text{CdS}$ в ряду аморфный TiO_2 →брукит→анатаз, вследствие снижения межфазного взаимодействия.

Методом низкотемпературного воздушного термолиза гликолята титана получен композит TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей, богатой брукитом ($\approx 40\%$). Показано формирование тройных гетероструктур C /брукит/анатаз в композитах TiO_2/C с высокой степенью кристалличности.

Разработана схема синтеза композитов TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей, показывающих высокие значения конверсии фотонов в ток электрохимической ячейки (30%).

Диссертационная работа Ульяновой Е.С. состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников. Диссертация

изложена на 128 страницах, содержит 69 рисунков, 2 схемы и 10 таблиц. Список использованных литературных источников включает 137 наименований.

Во **введении** представлены актуальность выбранной темы исследования, цель работы и поставленные задачи, научная новизна, и научно-практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, достоверность результатов, личный вклад автора, соответствие диссертации паспорту научной специальности, апробация результатов исследования, структура и объем диссертации.

В **первой главе** приведен критический обзор имеющихся на сегодняшний день сведений о физико-химических свойствах наноразмерного диоксида титана и композитов на основе полиморфов TiO_2 с анатаз/брукитной матрицей и композитов TiO_2 /узкощелевая полупроводниковая добавка (CdS , C). Литературный обзор является достаточным, чтобы сформулировать актуальность диссертационной работы, поставить цель и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методы получения наноразмерного немодифицированного TiO_2 и композитов TiO_2/CdS , TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей, методы их исследования и методики обработки экспериментальных данных.

Третья глава состоит из трех разделов, и содержит результаты по структурным, спектроскопическим, фотолюминесцентным, фотоэлектрохимическим свойствам наноразмерного немодифицированного TiO_2 (I) и композитов TiO_2/CdS (II), полученных золь-гель методом со стадией низкотемпературного старения геля; композитов TiO_2/C (III), синтезированных низкотемпературным термолизом гликолята титана на воздухе.

Важными результатами по первым двум разделам является влияние времени старения геля в золь-гель синтезе на содержание брукитной фазы в матрице TiO_2 , и близкая кинетика превращений в композитах TiO_2/CdS , при малых концентрациях CdS , с кинетикой превращений в немодифицированном TiO_2 . Результаты, полученные методами

просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM), демонстрируют предпочтительное локальное фазовое превращение аморфное вещество → брукит в окрестностях частиц CdS и формирование тройных гетероструктур CdS/брукит/анатаз, благоприятных для электронного транспорта носителей заряда. Теоретическими расчетами подтверждено предпочтительное формирование пар брукит/CdS по сравнению с анатаз/CdS.

Показана возможность получения композитов TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей, богатой брукитом, методом низкотемпературного воздушного термоллиза гликолята титана. Предложены схемы получения композитов TiO_2/C с различным содержанием брукита и степенью кристалличности. Выявлено влияние наличия гетероструктур C/брукит/анатаз и степени кристалличности на значения конверсии фотонов в ток электрохимической ячейки. Достигнутые значения конверсии фотонов в ток в композитах TiO_2/C , порядка 30 %, сопоставимы с полученными на нанотрубках анатаза и брукита, синтезированных многостадийными, энергозатратными методиками.

Заключение и выводы по работе полностью соответствуют полученным результатам.

Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечены применением комплекса современных методов исследования.

По совокупности полученных результатов можно сделать вывод, что поставленная **цель работы достигнута** и все поставленные задачи решены.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание работы.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и включенных в международные базы данных Web of Science и Scopus, 11 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

К диссертационной работе имеется **ряд вопросов:**

1. Нет четкого обоснования, почему для улучшения фотохимических характеристик материалов на основе оксида титана были выбраны CdS и углерод?

2. Какие физико-химические процессы проходят в композиционных материалах на этапе «старения»?
3. Что из себя представляет аморфный углерод? Не ясно его определение как «полимероподобный». Какова роль и механизм влияния углерода на фотохимические свойства композитов?
4. Почему для исследования состава и электронного состояния исследуемых материалов не использовались методы рентгеноэлектронной спектроскопии?

Вопросы носят уточняющий характер, не затрагивают принципиальные положения и выводы диссертационной работы и не влияют на общую положительную оценку работы.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов

Предложенные в диссертации методы синтеза многофазных композитов на основе диоксида титана, полученные результаты, установленные закономерности, сформулированные на их основе выводы могут быть использованы для усовершенствования известных и разработки новых фотоактивных приложений на основе диоксидной анатаз/брукитной матрицы в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкин РАН, Московский государственный университет им М.В. Ломоносова и др. научных организациях.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Ульяновой Е.С. «Структурные и спектроскопические свойства наноструктурированных фотоактивных композитов на основе анатаз/брукитной матрицы», представляет собой целостное, законченное самостоятельное научное исследование, выполненное с использованием комплекса методик синтеза, и современных методов диагностики наноматериалов. Проведено тестирование полученных

материалов и измерены спектральные зависимости фототока электрохимической ячейки. Тема диссертации актуальна как для фундаментальной физической химии, так и для практических задач материаловедения. Исследование выполнено на высоком научном уровне, результаты исследований достоверны и имеют высокую теоретическую и практическую значимость. Выводы работы являются обоснованными и аргументированными. Автореферат отражает содержание диссертационной работы. Диссертационная работа и автореферат изложены грамотным литературным языком. Оформление соответствует требованиям ВАК.

Диссертационная работа Ульяновой Екатерины Сергеевны является законченным исследованием, направленным на разработку новых фотоактивных композиционных материалов на основе диоксида титана с анатаз/брукитной матрицей для решения значимых экологических проблем, связанных с загрязнением воды органическими токсичными соединениями и получением водорода, как источника энергии, методом фотостимулированного электролиза воды.

Заключение

Диссертационная работа Ульяновой Екатерины Сергеевны «Структурные и спектроскопические свойства наноструктурированных фотоактивных композитов на основе анатаз/брукитной матрицы» полностью соответствует требованиям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Ульянова Екатерина Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв ведущей организации по диссертационной работе Ульяновой Екатерины Сергеевны обсуждался и был одобрен на открытом семинаре отдела химии функциональных материалов ФГБУН ИНХ СО РАН

(протокол № 809 от 19 марта 2025 г), присутствовало 16 человек категории научный персонал.

Отзыв составил д.ф.–м.н., проф., Окотруб Александр Владимирович, зав. лаборатории физикохимии наноматериалов, зав. отделом химии функциональных материалов ФГБУН ИНХ СО РАН.

Окотруб Александр Владимирович – д.ф.–м.н. профессор (02.00.04: Физическая химия), по специальности 02.00.04 физическая химия, заведующий лаборатории физикохимии наноматериалов ФГБУН ИНХ СО РАН.

630090, Новосибирск,

Проспект Академика Лаврентьева, 3

(383) 330-53-52

E-mail: spectrum@niic.nsc.ru,

Я, Окотруб Александр Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 24.1.149.01, и их дальнейшую обработку.

04.04 2025г.



Окотруб А.Н.

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук;

630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3; тел.: +7 (383) 330-94-90; E-mail: niic@niic.nsc.ru, официальный сайт: <http://www.niic.nsc.ru>.