

Отзыв на автореферат диссертации Ульяновой Екатерины Сергеевны
«Структурные и спектроскопические свойства наноструктурированных фотоактивных
композитов на основе анатаз/брукитной матрицы», представленной на соискание ученой степени
кандидата ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Диссертационная работа Ульяновой Е.С. посвящена исследованиям наноструктурированных многофазных композитов на основе диоксида титана, обладающих улучшенными характеристиками фотокаталитической активности и возможностью синтеза с помощью энергосберегающих низкотратных методов золь-гель и термолиза. Тема работы является, несомненно, актуальной для создания перспективных фотокатализаторов очистки воды и фотоэлектрохимических устройств получения водорода. Решение поставленных в работе задач изучения структурно-фазовых превращений и взаимосвязи структурных, фотолюминесцентных и фотоэлектрохимических свойств микро- и нано-композитов на основе TiO_2 актуально в фундаментальном плане с позиций физической химии, физики и химии конденсированного состояния.

Использованный автором комплекс методов и подходов, включающий синтез исследуемых соединений, структурно-фазовый, морфологический, элементный анализ, электронную микроскопию, колебательную, фотолюминесцентную и оптическую спектроскопию в сочетании с определением функциональных свойств является оптимальным для решения поставленных задач. Особенно рецензенту хотелось бы отметить высокое качество и информативность HRTEM изображений, позволивших автору детально изучить структуру, локальное окружение наночастиц и их агрегатов, особенности гетеропереходов CdS/брукит/анатаз и CdS/брукит в композитах.

Научная новизна связана с решением в ходе работы ряда вопросов, касающихся синтеза и свойств композитов TiO_2/CdS и TiO_2/C и роли добавок (CdS и C) в формировании их фотолюминесцентных и фотоэлектрохимических характеристик. 1. Показано, что золь-гель композиты TiO_2/CdS с содержанием CdS не более 7–9% при низкотемпературном старении геля, как и золь-гель TiO_2 образцы, с ростом времени старения испытывают превращение из рентгено-аморфного в нанокристаллическое состояние анатаз/брукит с высоким содержанием брукита. Кинетика превращений в обеих системах близка. 2. Впервые установлено, что для композитов TiO_2/CdS фазовое превращение аморфное - брукит предпочтительно протекает около наночастиц CdS при кристаллизации аморфного геля в анатаз/брукитную структуру. Выявлен механизм, связанный с понижением термодинамической стабильности частиц TiO_2/CdS в ряду аморфный TiO_2 > брукит > анатаз. 3. Обнаружено, что продукт воздушного термолиза гликолята титана на низкотемпературных стадиях (300–400°C) имеет композитную структуру TiO_2/C с матрицей аморфное/брукит/анатаз и с полимероподобной углеродной компонентой. Наибольшую долю брукита содержит продукт при температуре термолиза 350°C, для которой максимальны скорость и тепловой эффект термолиза. 4. Методами РФА, HRTEM и КР-спектроскопии выявлено влияние свободного углерода на содержание брукита в TiO_2/C композитах. С ростом концентрации углерода (более 1.5–2 мас.%) превращение аморфное-брукит подавляется в большей степени, чем для анатаза. Предложен механизм подавления, связанный с повышенной стабильностью пары брукит/углерод из-за высокой поверхностной энергии нанокристаллитов брукита. 5. HRTEM-методом в богатой брукитом кристаллической матрице обнаружены гетеропереходы с межкристаллитными границами, способствующие сепарации фотогенерированных носителей: 1) анатаз/ брукит в золь-гель TiO_2 , 2) CdS/брукит/анатаз, CdS/брукит в композитах TiO_2/CdS , 3) аморфный углерод/брукит/анатаз в композитах TiO_2/C . 6. Воздушным термолизом гликолята титана получен композит TiO_2/C с высокой, до 30 %, эффективностью конверсии фотонов в ток фотоэлектрохимической ячейки, двух-кратно превышающей эффективность коммерческого порошка P25 Degussa. Рост эффективности достигнут при повышении степени кристалличности и содержания брукита и коррелирует с падением рекомбинационной фотолюминесценции наноструктуры TiO_2 и TiO_2/CdS с анатаз/брукитной матрицей, синтезированных золь-гель методом с низкотемпературным старением геля.

Полученные результаты характеризуются высокой теоретической и практической значимостью. 1. Экспериментально установлен предпочтительный характер локального фазового превращения аморфное -брукит в окрестности иммобилизованных частиц CdS и факт формирования

гетероструктур, способствующих сепарации фотогенерированных носителей, CdS/брукит и CdS/брукит/анатаз в композите TiO_2/CdS , синтезированном золь-гель методом. 2. Установлен механизм формирования гетероструктур, связанный с понижением термодинамической стабильности композитных частиц TiO_2/CdS в ряду аморфный TiO_2 > брукит > анатаз. 3. Показано образование богатой брукитом нанокристаллической матрицы анатаз/брукит в композите TiO_2/C , синтезированном методом воздушного низкотемпературного термолиза гликолята титана и содержащем гетероструктуры углерод/брукит/анатаз. 4. Разработаны схемы синтеза методом низкотемпературного термолиза композитов TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей, демонстрирующих высокие значения эффективности преобразования фотонов в ток электрохимической ячейки (до 30%). Полученные значения двукратно превышают таковые для коммерческого порошка P25 Degussa и сопоставимы с эффективностью конверсии для допированных нанотрубок TiO_2 , выращенных сложными синтетическими методиками.

Автореферат диссертационной работы Ульяновой Е.С. изложен хорошим научным языком, структурирован и хорошо оформлен.

Вопросы по содержанию автореферата:

1. Метод комбинационного рассеяния света используется автором работы как для идентификации и оценок относительного содержания фаз, так и для характеристики их структурного совершенства. Так, на стр.10 указано, что «структурное совершенство фаз оценивалось по полуширине и позиции пиков наиболее информативных мод брукита и анатаза с использованием многопикового разложения спектров». Каков был диапазон вариаций положения и ширины колебательных мод? Выявлялись ли различия ширины и положения мод достоверно в процедуре многопиковой подгонки уширенных спектров?

2. В работе методом КР анализировались соединения, фазовый состав которых представлял собой совокупность кристаллической, аморфной и нанокристаллической фаз. В тексте реферата не найдено уточнения понятия «степень совершенства» подобных соединений (доля кристаллической фракции? ее дефектность? размеры наночастиц?). Просьба уточнить, какой параметр совершенства структуры оценивался методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Вопросы носят уточняющий характер и не снижают высокой оценки представленной работы.

Считаю, что диссертационная работа «Структурные и спектроскопические свойства наноструктурированных фотоактивных композитов на основе анатаз/брукитной матрицы» представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г №842 (в действующей редакции), а ее автор **Ульянова Екатерина Сергеевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Щапова Юлия Владимировна



Должность Ведущий научный сотрудник

Подразделение Лаборатория физики минералов и функциональных материалов

Полное название организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и геохимии имени академика А.Н.Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук

Почтовый адрес 620110, город Екатеринбург, улица академика Вонсовского, дом 15, Институт геологии и геохимии УрО РАН

Степень Кандидат физико-математических наук

Ученое звание Доцент

Телефон: +7343 2879027

E-mail: shchapova@igg.uran.ru

Дата отзыва: 26.03.2025

Подпись *Щаповой*
Зав. общим отделом

