

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ульяновой Екатерины Сергеевны по теме «Структурные и спектроскопические свойства наноструктурированных фотоактивных композитов на основе анатаз/брукитной матрицы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Актуальность диссертационной работы Е.С.Ульяновой определяется, в первую очередь, выбором объектов исследования – композитов, сочетающих различные полиморфные модификации диоксида титана и узкощелевые полупроводники (в качестве которых в работе выбраны сульфид кадмия и углерод). Интерес к такого рода системам как к перспективным фотокатализаторам для очистки воды от органических загрязнителей, фотоэлектрохимической реакции расщепления воды обуславливает потребности в разработке научных основ их синтеза, изучении закономерностей формирования структуры нанокompозитов и установлении связи структуры с их свойствами.

Тема диссертационного исследования соответствует заявленной специальности 1.4.4. - Физическая химия (химические науки), соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, связана с планом исследований института. Поддержка работы грантом РНФ 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») также свидетельствует об актуальности темы исследований.

Целью работы являлась разработка композитов TiO_2/CdS и TiO_2/C на основе анатаз/брукитной матрицы для фотокатализа и фотоэлектролиза.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- изучены структурно-фазовые превращения, особенности микро- и наноструктуры композитов TiO_2 и TiO_2/CdS с анатаз/брукитной матрицей, синтезированных золь-гель методом с низкотемпературным старением геля;
- установлен механизм образования гетероструктур в TiO_2/CdS ;
- определено влияние условий термолитиза и углеродсодержащей компоненты на структурно-фазовые соотношения и характеристики гетероструктур в композитах TiO_2/C .
- установлена корреляция структурных, фотолюминесцентных и фотоэлектрохимических свойств композитов TiO_2/CdS , TiO_2/C и TiO_2 .

Достоверность и надежность полученных соискателем результатов базируется на использовании адекватных методик исследования в сочетании с базовыми теоретическими представлениями об изучаемых объектах и явлениях, подтверждается независимой экспертизой статей, опубликованных по материалам, вошедшим в диссертацию.

Научная новизна результатов выполненного исследования заключается в следующем.

Показано, что наличие стадии старения геля при золь-гель синтезе диоксида титана способствует увеличению содержания фазы брукита в образующемся композите анатаз/брукит; при синтезе композитов TiO_2/CdS с содержанием CdS не более 7–9% наблюдаются сходные превращения и закономерности. Впервые установлено, что для композитов TiO_2/CdS фазовое превращение аморфное состояние \rightarrow брукит предпочтительно протекает около наночастиц CdS при кристаллизации аморфного геля в анатаз/брукитную структуру. Обнаружено, что продукт воздушного термолиза гликолята титана при температурах 300–400°C имеет композитную структуру TiO_2/C , состоящую из матрицы аморфное/брукит/анатаз и полимероподобной углеродной компоненты; выявлено влияние свободного углерода на содержание брукита в TiO_2/C композитах.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования.

1. На основании экспериментальных данных установлен предпочтительный характер локального фазового превращения «аморфное состояние диоксида титана \rightarrow брукит» в окрестности иммобилизованных частиц CdS . Показано формирование гетероструктур, способствующих сепарации фотогенерированных носителей, $\text{CdS}/\text{брукит}$ и $\text{CdS}/\text{брукит}/\text{анатаз}$ в композите TiO_2/CdS , синтезированном золь-гель методом.
2. Предложен механизм формирования гетероструктур, связанный с понижением термодинамической стабильности композитных частиц $\text{TiO}_2@/\text{CdS}$ в ряду аморфный $\text{TiO}_2 > \text{брукит} > \text{анатаз}$.
3. Показано образование нанокристаллической матрицы анатаз/брукит с относительно высоким содержанием брукита в композите TiO_2/C , синтезированном методом воздушного низкотемпературного термолиза гликолята титана и представляющим собой гетероструктуры углерод/брукит/анатаз.
4. Разработаны схемы синтеза методом низкотемпературного термолиза композитов TiO_2/C на основе анатаз/брукитной матрицы, демонстрирующих высокие значения эффективности преобразования фотонов в ток.

электрохимической ячейки (до 30%), двукратно превышающие таковые для коммерческого фотокатализатора P25 Degussa.

Результаты работы были опубликованы в виде 6-ти статей в рецензируемых журналах, представлены в 11-ти докладах на научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 128 страницах, содержит 69 рисунков, 2 схемы, 10 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы (137 наименований).

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и определены задачи исследования. показана научная новизна и научно-практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация работы. Подразделы Введения полностью соответствуют содержанию автореферата.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором проведен анализ имеющихся в литературе данных о спектроскопических свойствах, электронной структуре, фотокаталитических и фотоэлектрохимических свойствах, особенностях фотолюминесценции полиморфных модификаций диоксида титана в нанокристаллическом состоянии, а также композитов на основе полиморфов TiO_2 с узкощелевыми полупроводниками (C, CdS). Обзор дает достаточное представление о состоянии исследований по тематике диссертационной работы, а также позволяет корректно сформулировать задачи исследования, относящиеся к изучению особенностей синтеза композитов TiO_2/CdS и TiO_2/C на основе анатаз/брукитной матрицы и их характеристики совокупностью физико-химических методов.

Во второй главе описаны методики синтеза TiO_2 и композитов TiO_2/CdS , TiO_2/C , методы их исследования, методики обработки экспериментальных данных. Следует отметить использование диссертантом большого числа комплементарных методов исследования, что обеспечило всестороннее изучение структуры и свойств синтезированных объектов.

Третья глава содержит результаты экспериментальных исследований, представленных в виде трех блоков: (1) структурные, спектроскопические, люминесцентные свойства порошков TiO_2 , синтезированных золь-гель методом; (2) структурно-спектроскопические и люминесцентные свойства композитов TiO_2/CdS ; (3) структурно-спектроскопические, фотолюминесцентные и электрохимические свойства композитов TiO_2/C , полученных воздушным термолизом гликолита титана. Структура главы отражает последовательность и системность в решении поставленных в

диссертации задач. К важным и интересным результатам можно отнести обнаруженный эффект существенного влияния времени старения геля на последующий процесс фазообразования диоксида титана и соотношение фаз анатаз/брукит. Методом электронной микроскопии показано образование когерентных межкристаллитных границ между частицами брукита и анатаза. Продемонстрирован факт иммобилизации наночастиц CdS в анатаз/брукитную матрицу, предпочтительно в окружении наночастиц брукита. Показано, что продукт воздушного термолиза гликолята титана при температурах 300–400°C имеет композитную структуру TiO₂/C, состоящую из матрицы аморфное/брукит/анатаз и полимероподобной углеродной компоненты. Приведены данные по определению эффективности преобразования фотонов в ток электрохимической ячейки на композитах TiO₂/C.

Работа завершается **Заключением**, содержащим выводы, основанные на экспериментальных доказательствах и модельных представлениях, изложенных в главах диссертационной работы. В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справилась с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получила результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость. Важно отметить, что в работе обоснованно использован широкий набор физико-химических методов исследования, что характеризует высокую квалификацию соискателя. Автореферат диссертации полностью соответствует самой диссертационной работе.

Замечания и вопросы

1. Рекомендуется избегать таких категорических заключений, как «фаза...однозначно идентифицируется» (стр.46), если речь идет о единичном значительно уширенном пике слабой интенсивности (рис. 3.1.1). Конечно, в этом конкретном случае наличие фазы брукита подтверждено также данными электронной микроскопии, КР-спектроскопии, но это как раз демонстрирует необходимость привлечение других методов, помимо рентгеновской дифракции.
2. Присутствует некоторая недосказанность в выводе относительно того, что наночастицы CdS в анатаз/брукитной матрице находятся преимущественно в окружении наночастиц брукита. Что значит «находятся в окружении» - образуют межфазную границу с наночастицами брукита, между ними остается аморфизованная прослойка, что-то еще?

3. Чем оправдано добавление фазы рутила (1%, явно за пределами погрешности метода) при моделировании полного профиля рентгенограммы, приведенной на рис. 3.3.1б? Наличие рассеяния от аморфной составляющей в области углов $45 - 60$ град. по 2Θ также вызывает сомнения. Возможно, что широкие основания дифракционных пиков анатаза обусловлены широким распределением частиц этой фазы по размерам.
4. Имеются замечания к некоторым рисункам и их описанию в тексте:
 - на рис. 3.1.1б приведены неочевидные обозначения рентгенограмм образцов, которые не разъясняются ни в подписи к нему, ни в достаточной степени в тексте;
 - на рис. 3.2.1а некоторые пики, отмеченные стрелками, только из общих соображений или обратившись к базе данных можно отнести к фазе CdS, поскольку в подписи к рисунку эти обозначения не расшифрованы.
5. Замечание по терминологии – использование в тексте выражения «рентгеновские спектры» по отношению к рентгеновским дифракционным картинам или рентгенограммам является не вполне корректным – под спектрами обычно понимаются зависимости от энергии, а не пространственные развертки. Кроме того, вне контекста может возникнуть неоднозначность в понимании того, идет ли речь о дифракционных данных или действительно о рентгеновских спектрах, например, спектрах поглощения.
6. В работе имеется некоторое количество опечаток, но оно не является критическим.

Высказанные замечания имеют характер пожеланий и уточнений и не затрагивают существа выполненной работы. Работа выполнена на высоком методическом и научном уровне. Полученные результаты отличаются новизной и оригинальностью. Сделанные выводы корректны и опираются на комплементарные данные нескольких физико-химических методов исследования, не противоречат теоретическим представлениям об изучаемых явлениях и процессах.

Заключение

Диссертационная работа Ульяновой Екатерины Сергеевны на тему «Структурные и спектроскопические свойства наноструктурированных фотоактивных композитов на основе анатаз/брукитной матрицы» представляет собой законченное научное исследование и отвечает требованиям пп. 9-11,13,14 «Положения о порядке присуждения ученых

степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 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.

Официальный оппонент

Цыбуля Сергей Василевич,

д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник,

Отдела исследования катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова»

Сибирского отделения Российской академии наук»

630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Тел +7(383)3269547, tsybulya@catalysis.ru

(Цыбуля С.В.)

Дата 18.03.2025

«Подпись С.В.Цыбули заверяю»

Ученый секретарь ФИЦ Институт катализа СО РАН

к.х.н.



Дубинин Ю.В.