

ОТЗЫВ

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

В настоящее время широкозонные полупроводниковые материалы на основе диоксида титана активно изучаются благодаря сочетанию уникальных физико-химических свойств с биологической инертностью и низкой токсичностью. Диоксид титана применяется в солнечных элементах, для создания оптических покрытий, в качестве фильтров для фотокаталитической очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей. Создание на основе диоксида титана наноструктурированных гетеросистем, способствующих снижению степени рекомбинации носителей заряда и повышению фотоактивности, представляет большой интерес. Поэтому задачи настоящего исследования, состоящие в выявлении закономерностей формирования наноструктурированных композитов анатаз/брукит, анатаз/брукит/CdS и анатаз/брукит/C и установлении взаимосвязи их структурных, фотолюминесцентных и фотоэлектрохимических свойств, бесспорно являются **актуальными**. **Актуальность работы** подтверждается поддержкой гранта РФФИ (17-79-20165).

Для решения поставленных в работе задач использовался комплекс современных методов. Структурные свойства и фазовый состав композитов исследованы методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и комбинационного рассеяния. Для оценки стабильности синтезированных композитов методом молекулярной динамики изучена термодинамическая стабильность частиц CdS@TiO₂ в

зависимости от структуры оболочки TiO_2 . Оптические свойства образцов исследовали методом спектроскопии диффузного отражения. Фотоэлектрохимические свойства композитов были изучены с использованием спектроскопии преобразования падающего фотона в ток. Электрохимическую активность электродов с фотоактивной добавкой оценивали методом импеданса с использованием оригинальной электрохимической ячейки. Выбор методов исследования обоснован и соответствует современному состоянию экспериментальных возможностей. Большой объем полученных экспериментальных данных, применение современных математических методов анализа данных, согласованность результатов, полученных разными методами, обеспечивают их **достоверность и надежность**.

Научная новизна работы связана с разработкой новых синтетических подходов к получению фотоактивных композитов на основе диоксида титана. Автором определены условия формирования двухфазных матриц анатаз/брукит, а также композитов TiO_2/CdS и TiO_2/C , с высоким содержанием брукита, обладающих улучшенными фотоэлектрохимическими свойствами; выявлено, что при кристаллизации аморфного геля в анатаз/брукитную структуру фазовое превращение аморфное-брукит протекает преимущественно около наночастиц CdS , в результате чего в композитах TiO_2/CdS брукит является предпочтительным окружением частиц CdS ; предложен механизм подавления перехода аморфное-брукит с ростом содержания углерода в композитах TiO_2/C ; установлено наличие межкристаллитных границ в исследуемых гетероструктурах, способствующих разделению фотогенерированных носителей.

Полученные автором экспериментальные результаты имеют **фундаментальный материаловедческий характер**, поскольку служат физико-химической основой получения наноструктурированных полупроводниковых композитов на основе диоксида титана. Установленное влияние условий синтеза на морфологию и фотоэлектрохимические свойства

композитов на основе TiO_2 открывает возможность получать фотоактивные материалы с заданными характеристиками для приборов различного назначения, что имеет большое **практическое значение**.

Диссертация изложена на 128 страницах, содержит 69 рисунков, 2 схемы и 10 таблиц, состоит из введения, трёх глав, заключения и списка цитируемой литературы, который насчитывает 137 источников. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены его научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена анализу известных сведений о структуре, спектроскопических, фотокаталитических и фотоэлектрохимических свойствах композитов на основе TiO_2 , описанию полупроводниковых гетероструктур на основе полиморфов TiO_2 и их композитов с узкощелевыми полупроводниками, способствующих разделению фотогенерированных носителей. Обоснована необходимость дальнейшего исследования композитов TiO_2/CdS , полученных золь-гель методом, для установления влияния добавки CdS и условий синтеза на формирование композитов с анатаз/брукитной матрицей с высоким содержанием брукита; изучения возможности синтеза композитов TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей низкотемпературным воздушным термолизом гликолята титана; установления влияния параметров термолиза и остаточного углерода на образование гетероструктур, способствующих разделению носителей, и на их фотоэлектрохимические свойства.

Во второй главе описываются методы синтеза и экспериментальных исследований, применяемых в настоящей работе, и методики обработки экспериментальных данных.

В третьей главе представлены результаты исследования структуры двухфазных матриц анатаз/брукит, а также композитов анатаз/брукит/ CdS и анатаз/брукит/ C , установлены условия формирования матриц с высоким

содержанием брукита, доказано наличие межкристаллитных границ в исследуемых гетероструктурах, способствующих разделению фотогенерированных носителей, выявлены корреляции структурных, фотолюминесцентных и фотоэлектрохимических свойств. Показано, что увеличение содержания брукита способствует повышению фотоактивности исследуемых композитов. Продемонстрирована более высокая эффективность углеродсодержащих композитов по сравнению с коммерческим порошком Degussa P25 в качестве фотоактивных анодов для фотоэлектролиза воды. Каждый раздел главы завершается краткими выводами.

На основании анализа представленных в диссертационной работе результатов автором сформулировано **заключение**, в полной мере соответствующее цели работы и поставленным задачам.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, определенных и рекомендованных ВАК РФ. Основные результаты работы представлены и обсуждены на 11 российских и международных конференциях.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы. Диссертация хорошо структурирована и грамотно оформлена.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Какова стабильность исследуемых наноструктурированных фотоактивных композитов в рабочих условиях устройств, для которых они разрабатываются?
2. Каким образом наносили фотоактивный порошок на рабочий электрод для определения потенциала разомкнутой цепи, для измерений импеданса? Какова была толщина и морфология фотоактивного слоя? Влияют ли эти параметры на измеряемые величины?

3. В работе было проанализировано влияние фотоактивной добавки (TiO_2 с анатаз/брукитной матрицей, модифицированной углеродом) на поляризационное сопротивление фотоанодов для электролиза воды методом импеданса. Однако на Рис. 3.3.24 приведен лишь спектр адмиттанса электрохимической ячейки с электродом без фотоактивной добавки. Для сравнения следовало привести данные для ячейки с фотоактивным электродом. Кроме того, следовало более подробно описать, как определяли поляризационное сопротивление из спектров.
4. На Рис. 3.3.21а неправильно указано название оси ординат.
5. На Рис. 3.3.25 не указано, какие данные относятся к коммерческому и изучаемым порошкам.
6. На ряде рисунков отсутствует объяснение обозначений (например, Рис. 1.12б, 1.7, 2.4).

Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком, но имеются замечания по терминологии, например, неудачными являются выражения «глубоко-захваченные электроны» и «неглубоко захваченные электроны» (сильно связанные и слабо связанные электроны), «иммобилизация частиц в матрицу» (включение в матрицу, или иммобилизация в матрице), «рентгеновские спектры» (рентгеновские дифрактограммы).

Указанные вопросы и замечания носят частный характер, не ставят под сомнение выводы и не снижают научный уровень выполненной работы. Данные, полученные с использованием разных методов, хорошо согласуются между собой. Полученные результаты и выводы соответствуют поставленным задачам. Защищаемые положения обоснованы и убедительны.

Считаю, что 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,

Дунюшкина Лилия Адиевна,

доктор химических наук (02.00.05 Электрохимия),

ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения

Российской академии наук, 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, стр. 20

Электронная почта: dunushkina@ihte.ru

31.03.2025



Дунюшкина Лилия Адиевна

Подпись Л.А. Дунюшкиной заверяю:

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН,

кандидат химических наук



Кодинцева Анна Олеговна