

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.149.01 (Д 004.004.01),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН,
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **23 апреля 2025 г.**, протокол № **5**

О присуждении **Ульяновой Екатерине Сергеевне**, гражданке РФ,
ученой степени **кандидата химических наук**.

Диссертация «Структурные и спектроскопические свойства наноструктурированных фотоактивных композитов на основе анатаз/брукитной матрицы» по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки) принята к защите 20.02.2025 г. (протокол № 3) диссертационным советом 24.1.149.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования РФ, 620077, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91; диссертационный совет создан 15.05.2014, приказ № 245/нк.

Соискатель Ульянова Екатерина Сергеевна, 11 февраля 1994 года рождения, в 2017 г. окончила ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по направлению подготовки 18.04.01. Химическая технология. Окончила очную **аспирантуру** 30.09.2021 г. в ИХТТ УрО РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, **работает младшим научным сотрудником** в ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и образования РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – Шалаева Елизавета Викторовна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского ИХТТ УрО РАН.

Официальные оппоненты: **Дунюшкина Лилия Адибовна**, доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), лаборатория кинетики, ведущий научный сотрудник и

Цыбуля Сергей Васильевич доктор физико-математических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Новосибирск), отдел исследования катализаторов, главный научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт неорганической химии им. А.В. Николаева** Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном **Окотрубом Александром Владимировичем**, д.ф.-м.н., профессором, заведующим лабораторией физикохимии наноматериалов, заведующим отделом химии функциональных материалов ФГБУН ИНХ СО РАН, обсужденном на открытом семинаре указанного отдела и утвержденном директором ФГБУН ИНХ СО РАН Брылевым К.А. указала, что диссертационная работа Ульяновой Е.С. 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.

В отзыве отмечается, что работа представляет собой целостное, законченное самостоятельное научное исследование, выполненное с использованием комплекса методик синтеза и современных методов диагностики наноматериалов. Тема диссертации актуальна как для фундаментальной физической химии, так и для практических задач материаловедения. Результаты 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 научным языком. Оформление соответствует требованиям ВАК.

Сделано заключение, что диссертационная работа Ульяновой Екатерины Сергеевны «Структурные и спектроскопические свойства наноструктурированных фотоактивных композитов на основе анатаз/брукитной матрицы» полностью соответствует требованиям раздела II Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени

кандидата химических наук, а ее автор – Ульянова Екатерина Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано – **6 работ**, из них в рецензируемых научных изданиях рекомендованных ВАК опубликовано **6 работ**; имеется **11 публикаций** в материалах конференций. Публикации по теме диссертации не содержат результатов научных работ, выполненных в соавторстве без ссылок на автора и источник заимствования (проверка системой Антиплагиат). Вклад соискателя в каждой публикации составляет не менее 40%.

К наиболее значимым из них относятся следующие публикации:

1. Low-temperature sol-gel synthesis and photoactivity of nanocrystalline TiO_2 with the anatase / brookite structure and an amorphous component / N.S. Kozhevnikova, **E.S. Ulyanova**, E.V. Shalaeva et. al. // Kinet. Catal. – 2019. – V. 60. – № 3. – P. 325-336.

2. Local environment of CdS nanoparticles incorporated into anatase/brookite matrix via sol-gel route: HRTEM, Raman spectroscopy and MD simulation / **E.S. Ulyanova**, D.A. Zamyatin, A.M. Murzakaev et. al. // Materials Today Communications. – 2020. – V. 25. – P. 101465.

3. Visible light photo-luminescence in TiO_2/CdS nanopowders synthesized by sol-gel route: effect of gel aging time / **E.S. Ulyanova**, D.A. Zamyatin, V.Y. Kolosov, E.V. Shalaeva. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2020. – V. 11(4) – P. 480-487.

4. Novel testing procedure of area-specific exchange current density for photoactive powder: Application in PEC water splitting / **E.S. Ulyanova**, S.N. Shkerin, E.V. Shalaeva et. al. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – P. 16888-16898.

5. Near-IR photoluminescence and structural properties of TiO_2 powders with nanocrystalline anatase/brookite matrix / **E.S. Ulyanova**, E.V. Shalaeva, Y.S. Ponosov et. al. // Nanosystems: Physics. Chemistry, Mathematics. – 2022. – V. 13 (4) – P. 445-455.

6. Structural, spectroscopic and improved photochemical properties of TiO_2/C composites with anatase/brookite matrix, prepared by air-thermolysis of microspherical titanium glycolate / **E.S. Ulyanova**, E.V. Shalaeva, V.N. Krasil'nikov et. al. // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – V. 323. – P. 129638.

На диссертацию и автореферат поступило **6 положительных отзывов**:

1. **Борило Людмила Павловна**, д.т.н. проф., заведующий кафедрой и **Бузаев Александр Александрович**, к.х.н., с.н.с., Центр коллективного

пользования «Мегапрофиль»; ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет (НИУ)», г. Томск. Замечания:

1. В работе не рассмотрены потенциальные пути дальнейшего повышения эффективности фотоконверсии полученных материалов.
2. – Отсутствуют данные о стабильности фотоактивности материалов в долговременных испытаниях.

2. Кузнецова Светлана Анатольевна, к.х.н., доцент, заведующий отделом, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет (НИУ)», г. Томск. Вопросы и замечания:

1. Как готовился коллоидный раствор сульфида кадмия? Какой размер частиц сульфида кадмия изначально был в коллоидном растворе и претерпевает ли он изменение в процессе синтеза композита TiO_2/CdS ?
2. В задачах, новизне работы и основных выводах автор говорит о кинетике, механизме фазовых превращений, однако в тексте автореферата нет описания кинетики и не приведены никакие кинетические характеристики.
3. Второй вывод явно носит описательный характер, его можно отнести к заключению, так как указывает только на то, что «Установлены зависимости рекомбинационной фотолюминесценции в видимой и БИК областях от содержания брукита в анатаз/брукитной матрице, от температурных отжига в атмосфере кислорода (воздуха) и кристаллического совершенства брукита, оцененной по КР-полосам $\text{B1g} + \text{B2g} + \text{B3g}$ (323 см^{-1}).». Пожалуйста, поясните, какие зависимости установлены.
4. Термин «концентрация» применим для жидких растворов или газов, так как концентрация рассчитывается на объем. В случае твердых тел вместо термина «концентрация» необходимо применять термин «содержание» массовое.

3. Ульянкина Анна Александровна, к.х.н., с.н.с., ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова», г. Новочеркасск. Вопросы и замечания:

1. В качестве метода исследования синтезированных наночастиц TiO_2 и TiO_2 – содержащих композитов использован метод БЭТ для определения их удельной площади поверхности. Однако в автореферате не приводятся полученные этим методом данные для различных материалов. Не ясно, учитывалось ли влияние удельной площади поверхности на фотоактивность.

4. Щапова Юлия Владимировна, к.ф.-м.н., в.н.с. ФГБУН Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург. Вопросы:

1. Метод комбинационного рассеяния света используется автором работы как для идентификации и оценок относительного содержания фаз, так и для

характеризации 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 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 структурного совершенства» подобных соединений (доля кристаллической фракции? Ее дефектность? Размеры наночастиц?). Просьба уточнить, какой параметр совершенства структуры оценивался методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

5. Матвеев Егор Станиславович, к.х.н., доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург. Вопрос:

1. Для композитов с углеродом проведена оценка их свойств в зависимости от количества гетерогенного допанта, каким образом меняются свойства композитов с различным количественным содержанием гетерогенного допанта CdS?

6. Константинова Елизавета Александровна, д. ф.-м. н., профессор, ФГБОУ ВО Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, г. Москва. Отзыв без замечаний.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью и высокой квалификацией **д.ф.-м.н. Цыбули С.В.** и **д.х.н. Дунюшкиной Л.А.** в области физической химии, электрохимии и исследований широкого круга сложных неорганических соединений, в том числе, в наноструктурированном состоянии, их кристаллической структуры, спектроскопических и физико-химических свойств, что подтверждается соответствующими публикациями в высокорейтинговых журналах.

Выбор ведущей организации, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, обосновывается широкой известностью ее научных достижений в области объектов современной неорганической химии, функциональных неорганических и металлоорганических материалов. Имеющийся набор методов исследования позволяет институту на мировом уровне изучать электронную и атомную структуру веществ, их термодинамические характеристики, в том числе, спектроскопические и оптические свойства оксидных соединений. Безусловными специалистами по

теме защищаемой диссертации являются ведущие ученые ФГБУН ИНХ СО РАН: д.ф.-м.н. Окотруб А.В., д.х.н. Шубин Ю.В., д.х.н. Булушева Л.Г.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана оригинальная схема получения из гликолята титана наноструктурированных композитов TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей, демонстрирующих высокие значения (порядка 30%) конверсии световой энергии в ток электрохимической ячейки. Достигнутая величина фотоконверсии двукратно превышает эффективность коммерческого фотопорошка Degussa P25;

предложен механизм образования гетероструктур углерод/брукит, обусловленный повышенной поверхностной энергией наночастиц брукита по сравнению с наночастицами анатаза в композитах TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей;

доказано влияние времени старения геля в золь-гель синтезе на формирование матрицы TiO_2 , богатой брукитом (до 40 %) в наноструктурированных композитах TiO_2/CdS ;

доказаны иммобилизация наночастиц CdS в анатаз/брукитную матрицу и механизм предпочтительного образования гетероструктур брукит/ CdS ;

доказано формирование двойных и тройных гетероструктур брукит/анатаз, брукит/ CdS , CdS /брукит/анатаз, углерод/брукит/анатаз, благоприятных для электронного транспорта фотогенерированных носителей;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано положение о термодинамической предпочтительности превращения аморфная фаза $\rightarrow$ брукит в окрестности частиц CdS и формирования гетероструктур брукит/ CdS в композитах TiO_2/CdS с анатаз/брукитной матрицей, развивающее физико-химические подходы к созданию фотоактивных наноструктурированных композитов на основе оксида титана;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)

использован комплекс базовых экспериментальных методов: рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия диффузного отражения, термогравиметрический и термический анализ, спектроскопия конверсии падающего фотона в ток электрохимической ячейки, импеданс-спектроскопия; применены программные методики обработки данных (полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм в пакете PCW 2.4, обработка картин HRTEM в программе CaRIne Crystallographe 4.0, многопиковая гауссовая аппроксимация

в программе Peakfit v 4.11); задействованы теоретические расчеты методом молекулярной динамики;

изложены экспериментальные факты, подтверждающие внедрение наночастиц сульфида кадмия в матрицу аморфное/анатаз/брукит TiO_2 и экспериментальные доказательства образования анатаз/брукитной матрицы в продукте TiO_2/C воздушного термолитического гликолятного прекурсора титана;

раскрыта связь между степенью кристалличности, содержанием добавок (CdS , C) и брукита, а также формированием гетероструктур анатаз/брукит, CdS /брукит/анатаз, C /брукит/анатаз и фотолуминесцентными и фотоэлектрохимическими свойствами композитов TiO_2/CdS , TiO_2/C ;

изучено влияние углерода на образование брукитной фазы в композитах TiO_2/C , полученных термическим разложением гликолятного прекурсора титана;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана и реализована экспериментально одностадийная и неэнергоёмкая схема получения наноструктурированных композитов TiO_2/C , богатых брукитом. Высокие фотоэлектрохимические характеристики разработанных композитов представляют значительный интерес для их практического использования при фотоассистированном электролизе воды;

определены концентрации добавок (CdS , C), положительно влияющие на формирование двухфазной анатаз/брукитной матрицы и фотоактивность материала;

представлены методические рекомендации по нанесению фотоактивного порошка TiO_2/C на ИТО стекло для измерений эффективности фотоконверсии; методические разработки по полуколичественному локальному фазовому анализу анатаз/брукитной матрицы в композитах TiO_2/C методом КР-спектроскопии.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с помощью современных методов исследования с использованием сертифицированного оборудования. Рентгенограммы записаны на дифрактометре MAXima-X XRD-7000 (Shimadzu, Япония), фазовый анализ и структурные свойства определены полнопрофильным анализом в пакете PCW 2.4. Для исследования локальной структуры применялись просвечивающая электронная микроскопия и метод комбинационного рассеяния. Изображения HRTEM и электронно-дифракционные картины были получены на микроскопах JEM-2100 и JEM-200 CX и обработаны с использованием программных пакетов CaRine Crystallography 4.0. и Digital Micrograph. Спектры КР и фотолуминесцентные

получены на спектрометрах Horiba LabRAM HR800 и InVia Reflex и проанализированы методом многопиковой гауссовой аппроксимации в программе «Peakfit v 4.11». Морфология исследована методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM 6390 LA. Инфракрасные спектры образцов записаны на ИК-фурье-спектрометре Vertex 80 (Bruker, Германия) с использованием MVP-Pro ATR Accessory с кристаллом алмаза (Harrick, США). Оптические свойства образцов исследованы методом спектроскопии диффузного отражения, измерения проведены на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Фотоэлектрохимические свойства синтезированных композитов изучены с использованием спектроскопии преобразования падающего фотона в ток (IPCE – incident-photon-to-current-efficiency) на установке SCS10-PEC (Zolix Instruments Co, Китай). Измерения спектров импеданса электрохимической ячейки выполнены на приборе Z-350 (Elins, Россия);

экспериментальные результаты о предпочтительном фазовом превращении аморфный $\text{TiO}_2 \rightarrow$ брукит в окрестности наночастиц CdS и образование пар CdS /брукит подтверждены теоретическими расчетами методом молекулярной динамики;

идея создания перспективных фотоактивных композитов на основе диоксида титана с анатаз/брукитной матрицей и полупроводниковой добавкой базируется на анализе теоретических и экспериментальных данных об электрохимических и фотоэлектронных свойствах гетероструктур II типа;

использованы результаты, представленные ранее в литературе: 1) исследование влияния углерод-содержащих соединений и способов активации на стабилизацию брукита; 2) данные по термодинамической стабильности полиморфов TiO_2 при определенных размерах кристаллитов;

установлено количественное и качественное соответствие результатов изучения структурно-фазовых характеристик немодифицированного TiO_2 и композитов TiO_2/CdS , TiO_2/C методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, КР-спектроскопией с имеющимися в литературе реперными экспериментальными и расчетными данными;

использован комплекс современных взаимно дополняющих методик анализа физико-химических свойств немодифицированного TiO_2 и композитов TiO_2/CdS , TiO_2/C , обеспечивающих достоверность полученных результатов.

Личный вклад соискателя состоит в синтезе образцов TiO_2 золь-гель методом и композитов TiO_2/C методом воздушного термолиза и проведении их исследований методом КР-спектроскопии с отработкой регистрации фотолюминесценции на КР-спектрах; в измерении фототока и расчете спектров

эффективности конверсии фотонов в ток электрохимической ячейки, а также в измерении импеданс-спектров в электрохимической ячейке для фотолиза воды. Для образцов TiO_2 , TiO_2/CdS , TiO_2/C автором выполнено моделирование и анализ рентгенофазовых спектров с использованием PCW-пакета, КР-спектров в программе PeakFit, высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений и картин электронной дифракции с использованием программ Digital Micrography и CARin.Crystallography 3.1. С участием соискателя были отработаны методики приготовления фотоанодов для изучения фотоактивности и измерения импеданса в оригинальной электрохимической трех-электродной ячейке. Постановка цели и задач исследования, выбор объектов, обоснование и проведение синтеза и большинства экспериментальных измерений, а также интерпретация полученных результатов и подготовка соответствующих публикаций выполнена совместно с научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания и предложения дальнейшего развития работы с обозначением перспектив (д.ф.-м.н. Жуков В.П.) и пристальным изучением свойств и фазового состояния многофазных композитов, в том числе на границах фаз (д.х.н. Поляков Е.В.).

Соискатель Ульянова Е.С. ответила на заданные в ходе заседания вопросы и согласилась с критическими замечаниями и предложениями.

На заседании 23 апреля 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Ульяновой Е.С. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия за решение научной задачи, связанной с установлением и обоснованием структурно-фазовых закономерностей формирования гетероструктур фотоактивных композитных материалов на основе диоксида титана.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки), участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 19, против – 0, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель совета,
д.х.н., академик

Ученый секретарь совета,
к.х.н.

23.04.2025 г.



Кожевников В.Л.

Пасечник Л.А.