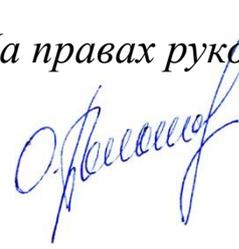


*На правах рукописи*



**БОЛЬШАКОВ ОЛЕГ ИГОРЕВИЧ**

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ В МОДЕЛИРОВАНИИ  
И МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**1.4.4. Физическая химия**

**А в т о р е ф е р а т**  
**диссертации на соискание учёной степени**  
**доктора химических наук**

Челябинск 2024

Работа выполнена на кафедре экологии и химической технологии и в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

**Научный консультант:** **Авдин Вячеслав Викторович**, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой экологии и химической технологии, директор НОЦ «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета

**Официальные оппоненты:**

**Козлова Екатерина Александровна**, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник отдела гетерогенного катализа, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск.

**Марков Вячеслав Филиппович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

**Кривошапкин Павел Васильевич**, доктор химических наук, доцент, директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий ведущий научный сотрудник химико-биологического кластера, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», г. Санкт-Петербург.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук.

Защита состоится «**25**» **декабря 2024 года в 12:00** на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте: ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»: [https://www.susu.ru/sites/default/files/dissertation/dissertaciya\\_bolshakov\\_o.i.pdf](https://www.susu.ru/sites/default/files/dissertation/dissertaciya_bolshakov_o.i.pdf)

Отзывы на автореферат, заверенные печатью организации, просьба отправлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. Тел.: +7(904)8103571, e-mail: [sozykinsa@susu.ru](mailto:sozykinsa@susu.ru)

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

Оксиды переходных металлов (ОПМ) – это базовый субстрат для функциональных материалов в науке и промышленности. Их применение обширно, и включает в себя сорбенты, катализаторы, наполнители, пигменты, изоляторы и т.д. Развитие теории полупроводниковых материалов явилось дополнительным толчком для их использования в качестве диодных материалов: полевых транзисторов, светодиодов, фотовольтаических материалов. Формирование представлений о дисперсных системах невозможно себе представить без ОПМ. Высокие диэлектрические свойства ОПМ развили применение их в качестве электродных материалов для накопителей энергии. Способность к формированию высокопористых материалов в совокупности с высокой активностью катионов металлов породило бесчисленное количество каталитических систем для химической промышленности. Электроактивные системы на основе ОПМ активно применяются в сенсорике и электрокатализаторах. Многочисленные примеры модификации фотофизических свойств ОПМ позволили задействовать их в качестве фотоактивных материалов. Несмотря на общую низкую биосовместимость и токсичность большинства переходных металлов некоторые оксидные производные из их числа являются прекрасными материалами, нашедшими применение в протезировании и имплантологии, а возможность стабилизировать высокодисперсные системы на основе ОПМ в виде устойчивых золь наночастиц привело к появлению большого числа нанодисперсных средств доставки лекарств и средств контрастной диагностики.

Полнота областей практического применения ОПМ опирается прежде всего на методы их получения и модификации. Принято разделять типы модификации ОПМ для различных применений на объёмные и поверхностные. Первые подразумевают изменение свойств объёмной фазы. Как правило, это синтез «снизу-вверх»: формирование нестехиометричных, высокоэнтропийных материалов, допирование. Вторые сосредотачиваются на изменении поверхности: формирование композитов, различные типы травления, прививка органических функциональных молекул. Последние методы особенно важны для создания биофункциональных поверхностей для имплантов, средств экспресс-диагностики, сенсорики и т.д.

Помимо состава и свойств поверхности и объёмной фазы ОПМ, важной характеристикой функциональных материалов является структурная регулярность, которая проявляется в формировании 0,1,2,3-мерных частиц, либо в формировании структур с более сложной регулярностью – иерархически структурированных материалов. Такая регулярность, как правило, обеспечивает усиление прочности, проводимости, развитую поверхность и большее число активных/реакционных центров

В данной работе существенным образом пересмотрена проблема модификации поверхности на примере взаимодействия оксидной фазы с пептидами и аминокислотами – составными частями функциональных биомолекул-белков. Рассмотрены фундаментальные вопросы их взаимодействия с оксидом титана:

физико-химия процесса и геометрические особенности координирования органических молекул. Разработаны оригинальные методы модификации поверхности, в том числе контролируемого прироста оксидной фазы. Сформирована методология синтеза композитных материалов с неметаллическим полупроводником – поли(триазинимидом), установлены закономерности роста оксидной фазы в его присутствии. Разработаны новые методы получения дефектных кристаллических ОПМ, в том числе иерархически-структурированных.

### **Степень разработанности темы.**

Оксид титана является важнейшим неорганическим полупроводниковым материалом и самым изученным из оксидов переходных металлов. Ввиду широкого применения оксида титана в биосенсорах, имплантах и биофункциональных покрытиях, обширный пласт литературы посвящен экспериментальным и расчётным методам исследования сорбции аминокислот, пептидов и белков на его поверхности. Стоит отметить, что экспериментальные данные описывается преимущественно качественно (спектроскопически) без количественной оценки. Ещё одной проблемой является превалирование расчётных методов в описании сорбции, согласно которым доминирует тезис о преимущественно карбоксилатном связывании аминокислотных и пептидных фрагментов биологических молекул. Представленные в работе результаты существенно пересматривают данные вопросы и дают обобщающее количественное и теоретическое осмысление экспериментальных данных касающихся сорбции аминокислот и пептидов на поверхности оксида.

Кристаллические оксиды переходных элементов являются платформой для большого числа превращений и поверхностных модификаций для конкретных практических применений. Оксид титана был подвергнут практически всем известным типам обработки, что и обеспечило его широкое применение в качестве функционального материала. В данной работе представлен новый оригинальный метод контролируемого роста материнской фазы оксида титана, который впоследствии адаптирован для контролируемого изменения удельного количества поверхностных гидроксильных групп.

Изучение фотоактивных композитов на основе оксида титана выявило что зависимость эффективности от содержания добавки имеет отчетливый максимум, который многими авторами объясняется возникновением особых реакционных центров активности на границе раздела фаз. Эти центры имеют предел по численности ограниченный количеством композитной добавки. Нами была проверена гипотеза об особых реакционных центрах в реакции Ульмана. Для этого нами разработана методика формирования изоморфных частиц оксида меди (II) депонированных в разном удельном количестве на подложку из оксида титана.

Формированию новых высокоэффективных фотокатализаторов на основе композитов с ОПМ посвящено большое число публикаций, как экологичной альтернативе большинству имеющихся процессов в промышленности и в

энергетике. Особое место в этом ряду занимают композиты ОПМ с графитированным нитридом углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , безметалльным дешевым, доступным и безопасным полупроводником. Недавнее открытие ионотермального синтеза высококристаллического аллотропа нитрида углерода – поли(триазин имида) (ПТИ) позволило существенно усилить его фотосвойства. Мы впервые показали возможность формирования на его основе фотоактивных композитов с ОПМ, и использовали их для высокоселективного фотоокисления бензилового спирта в соответствующий альдегид .

Разработке высокоселективных и чувствительных электрохимических сенсоров посвящено большое число публикаций в области оксидных материалов. Электрохимический отклик обеспечивают два процесса: собственно, редокс-процесс на поверхности и передача заряда. Первый обеспечивается высокой удельной поверхностью и числом поверхностных активных центров окисления–восстановления, второй – дефектностью кристаллической фазы, регулярностью структуры, примесью более проводящего материала. Нами разработаны и внедрены новые подходы в синтезе дефектных кристаллических оксидов для электрохимического определения биологически активных соединений.

Ещё одним перспективным направлением активации оксидной фазы для практического применения является формирование иерархически-структурированных материалов (ИСМ), обладающих сложной структурной регулярностью. На примерах двух купратов редкоземельных металлов, оксида цинка и фосфата титана, получены ИСМ для применения в сенсорике биологически активных органических аналитов: адреналина, эналаприла, витамина В2 и гербицида сулькотриона.

Формирование композитных систем на основе ОПМ – важнейший способ получения фотоактивных субстратов для фотокатализа и фотохимии. Значительный прирост активности для подобных материалов заключается в расширении спектра поглощения и стабилизации фоторазделенных зарядов. Таковой тип гетероструктурных фрагментов является искомой категорией высокодисперсных систем с развитой сетью раздела фаз. В данной работе показаны возможности формирования композитов на основе безметалльного полупроводника – поли(триазинимида) с ОПМ как высокоселективных фотокатализаторов окисления бензилового спирта.

**Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка работы.** Работа выполнена в соответствии с дорожной картой развития Южно-Уральского государственного университета. Разделы работы и её отдельные этапы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 20-03-00904-А, 15-03-07834-А), при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (по Постановлению Правительства РФ №220 от 9 апреля 2010 г., соглашение №075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.), в рамках грантов Фонда содействия инновациям (№№15584ГУ/2020 и 18088ГУ/2022), РНФ (Проект №24-13-20018), и Министерства науки и высшего образования РФ (FENU-2020-0019).

**Цели и задачи работы.** Целью диссертационного исследования является разработка новой методологии функционализации поверхности оксидов переходных металлов и теоретическое осмысления увеличения функциональности. Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1. Определение фундаментальных особенностей взаимодействия биологических молекул: аминокислот и пептидов, - на нанокристаллическом диоксиде титана в биосовместимых условиях. Расчёт термодинамических параметров процессов сорбции.

2. Разработка методики мономолекулярного приращении оксидной фазы при помощи контролируемой сорбции стабильных водорастворимых комплексов титана с органическими кислотами.

3. Выявление особенностей влияния каталитической подложки из ОПМ на реакцию кросс-сочетания катализируемую депонированными наночастицами оксида меди(II)

4. Формирование новых фотоактивных композитов на основе безметалльного полупроводника – поли(триазинимида) для селективного фотоокисления спиртов. Установление особенностей формируемой морфологии, функциональных свойств и состава композита в зависимости от условий получения.

5. Разработка новых гидротермальных методов синтеза иерархически структурированных материалов на основе ОПМ для электрохимических сенсоров.

6. Создание новых методов электрохимической активации оксидов РЗЭ путём формирования двойного оксида с электроактивным ОПМ методом спекания и механохимической активации.

7. Разработка методов формирования новых композитов ОПМ с неметаллическим полупроводником – поли(триазинимидом) для использования в качестве электрохимических сенсоров.

8. Разработка новых методологических подходов для внедрения дефектов в кристаллической решетке ОПМ для увеличения их электроактивности.

### **Научная новизна**

Впервые применена модель полимолекулярной сорбции Брунауэра-Эммета-Теллера для определения термодинамических параметров сорбции 19 протеиногенных аминокислот и ряда пептидов на нанокристаллическом оксиде титана в биосовместимых условиях. Процесс является эндотермическим и энтропийно-движимым. Выявлены особенности сорбции от строения боковой цепи.

Впервые определён изотопный эффект изменения физико-химических характеристик сорбции дипептидов при смене растворителя с воды на оксид дейтерия. Подтверждена роль ведущая роль ионов водорода в сорбции биомолекул на поверхности ОПМ и установлены особенности координирования биомолекул через взаимодействие протон-дейтерий. Установлен дополнительный механизм сорбции через подвижные протоны боковой цепи.

Определено, что сорбция может быть использована для контролируемого прироста оксидной фазы  $TiO_2$  без потери основных кристаллических и

морфологических характеристик материала. Установлено, что в процессе контролируемого прироста оксидной фазы протекает системное дегидроксилирование поверхности.

Анализ удельной каталитической активности наночастиц оксида меди, депонированных на подложку из оксида титана в широком диапазоне удельного содержания, показывает, что влияние подложки несущественно, что выражается в отсутствии оптимального удельного содержания меди.

Впервые получена смешанная фаза иерархически структурированного двойного диоксида титана-фосфора в виде микроструктурированных образцов «фруктовой» морфологии гидротермальным методом из стабильных комплексов титана с органическими кислотами. Установлено, что тип морфологии определялся типом координирующего противоиона органической кислоты. Полученный двойной оксид показал хорошую электроактивность при использовании в качестве материала для сенсоров на гербицид сулькотрион.

Впервые получены электроактивные пористые купраты редкоземельных элементов для применения в электрохимической сенсорике. Пористая структура со средним размером пор в 1 микрометр обеспечила высокую эффективность в поверхностном электрокаталитическом окислении биологически активных соединений: адреналина и эналаприл малеата, - и позволила разработать новые аналитические методы их обнаружения и количественного определения.

Впервые гидротермальным способом получены композит на основе диоксида титана и неметаллического полупроводника политриазинамида. Установлено, что ПТИ в условиях синтеза существенно увеличивает содержание кислородных вакансий в кристаллической решетке оксида титана. Впервые показано существенное увеличение вакансий цинка в оксиде при гидротермальной обработке его пероксокомплекса. Полученные высокодефектные материалы были успешно адаптированы для электрохимических сенсоров для анализа фипронила, фипронил-сульфона, бентазона и рибофлавина.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

Осуществлена теоретическая и экспериментальная оценка средства биологически активных соединений на нанокристаллическом материале. На примере 19 протеиногенных аминокислот и ряда протиногенных пептидов установлена ведущая роль аммониевой группы цвиттериона в координировании к кристаллической фазе ОПМ. Установлены геометрия и базовые термодинамические параметры сорбции аминокислот и пептидов. Изотопным эффектом впервые подтверждено, что протон является ведущей частицей – медиатором сорбции биомолекул на поверхности оксида металла.

Разработан оригинальный метод контролируемого прироста оксидной фазы через хемосорбцию стабильных водорастворимых комплексов титана с органическими кислотами. Подобный подход является первым в своем роде способом модифицирования поверхности, приводящий одновременно к частичному дегидроксилированию.

Впервые получены высокоселективные композитные фотокатализаторы поли(триазинимида) и гематита для окисления бензилового спирта.

Представлены новые методики внедрения дефектов в кристаллическую решетку оксидного материала во время гидротермального синтеза для увеличения проводимости и электроактивности: с использованием ПТИ и пероксокомплекса металла. Показаны возможности механохимического внедрения дефектов в кристаллическую решетку электроактивного материала.

Получены новые пористые купраты редкоземельных элементов с пористостью порядка 1 микрометра. Увеличенная пористость позволила применить данные материалы в определении биологически значимых субстратов: гормона адреналина и лекарства от гипертонии эналаприл малеата.

1. **Основные положения, выносимые на защиту:** Новое экспериментальное и теоретическое обобщение взаимодействия аминокислот и пептидов на нанокристаллическом анатазе. Общие принципы взаимодействия биомолекул с полярными неорганическими материалами: геометрические особенности и термодинамика.

2. Новый метод контролируемого прироста оксидной фазы, основанный на хемосорбции стабильных органических комплексов металла на поверхности материнского оксида. Новый способ дегидроксилирования поверхности ОПМ.

3. Новый подход в оценке удельной каталитической активности депонированного на ОПМ-подложку оксида меди (II).

4. Особенности формирования новых композитов на основе ОПМ с неметаллическим полупроводником – ПТИ. Установление закономерностей изменения морфологии и фотокаталитических свойств в зависимости от условий получения.

5. Новые иерархически структурированные материалы на основе диоксида титана и фосфора, а также купратов редкоземельных элементов как электроактивные системы для электрохимической сенсорики биологически активных соединений.

6. Новые способы внедрения дефектов кристаллической решетки ОПМ для увеличения электрокаталитических свойств оксидных материалов для электрохимической сенсорики.

#### **Методология и методы исследования.**

Методология решения поставленных в работе задач включает исследовательские приёмы и подходы, основанные на опыте отечественных и зарубежных учёных в области неорганической и физической химии оксидных систем, а также полученных результатах коллектива под руководством автора. Основу методологии составили предварительный дизайн, синтез, эксперимент, анализ, сравнение, обобщение. Методы исследования – электронная спектроскопия поглощения, флуоресцентная спектроскопия, ИК-спектроскопия, УФ- и видимая спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, элементный рентгенофлуоресцентный микроанализ, синхронный термический анализ, совмещённый с масс-спектрометрией газообразных продуктов (ТГ–

ДСК–МС), рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, динамическое светорассеяние частиц в растворе, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота др., позволяют сегодня решать большинство задач по исследованию физико-химических свойств наноматериалов. В диссертационной работе в качестве основной инструментальной базы использовано оборудование НОЦ «Нанотехнологии» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» Института органического синтеза УрО РАН, ЦКП «Физика и технология микро- и наноструктур» Института физики микроструктур РАН, ЦКП ФМИ Института физической химии и электрохимии РАН, ЦКП Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность результатов подтверждена широким набором экспериментальных данных и современными методами исследования, соответствующими поставленным целям и задачам. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в работе, надежно подтверждены в рамках исследуемых явлений или процессов всего набора веществ, для которых данные явления являются типичными. Противоречия сформулированных положений с современными концепциями физической, неорганической, коллоидной химии и смежных с ними направлений отсутствуют.

Подготовка, статистический анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки информации и статистического анализа. В работе применяли паспортизованные химические вещества, материалы и оборудование с лицензионным программным обеспечением. Подтверждением достоверности могут служить многократная научная экспертиза результатов в ходе рецензирования статей, экспертизы проектов на гранты и научных отчетов, представления результатов на конференциях и конкурсах различного уровня.

Основные результаты исследований докладывались автором на следующих конференциях, семинарах и симпозиумах: Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2017); XI всероссийская школа – конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2017); IX Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2022); VII Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Суздаль, 2023); I Всероссийская научно-практическая конференция «Современные материалы и методы решения экологических проблем постиндустриальной агломерации» (Челябинск, 2023).

### **Вклад автора.**

Основу диссертации составляют результаты экспериментальных исследований и теоретических обобщений, выполненных под руководством и/или при непосредственном участии автора в период с 2015 по 2024 гг. Выбор направ-

лений, постановка и обоснование цели и задач исследования, разработка экспериментальных подходов, интерпретация, обсуждение, обобщение результатов и написание научных статей осуществлены непосредственно автором при участии аспирантов и студентов, у которых автор являлся научным руководителем. Часть результатов получена в ходе выполнения работ в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Университета Гента (Бельгия), Университета Овьедо (Испания), Института физики микроструктур РАН, Института физической химии и электрохимии РАН, и др.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 19 статей в рецензируемых отечественных (входящих в перечень ВАК) и зарубежных журналах, включённых в международные реферативные базы данных и системы цитирования, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени доктора наук и 2 патента.

**Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности.** Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 «Физическая химия»: п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов»; п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; п. 8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 730 источников. Диссертация изложена на 334 страницах, содержит 98 рисунков и 38 таблиц.

### **Основное содержание**

**Во введении** кратко аргументирована актуальность настоящей работы, представлена цель, перечислены положения, выносимые на защиту, и задачи исследований, отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, личный вклад автора, апробация работы.

**В первой главе** представлен обзор современных теоретических представлений и методологических подходов к функционализации поверхности оксидов переходных металлов для формирования практически-значимых материалов.

**Во второй главе** перечислены основные методологические подходы к проведению научного исследования, методы анализа и обработки полученных результатов.

В третьей главе диссертации исследована адсорбция протеиногенных аминокислот и дипептидов на нанокристаллическом  $\text{TiO}_2$  при pH 7,4 и температурах 0–40 °С, соответствующих биологически совместимым условиям. Расчёт константы сорбции для 17 из 19 исследованных аминокислот согласно модели Лэнгмюра привел к значениям свободной энергии Гиббса выше нуля, что указывало на несамопроизвольность сорбции. С учётом возможности протекания процесса в режиме полислойной адсорбции предложено провести расчёт константы сорбции исходя из модели БЭТ. Для определения константы адсорбции была использована линейная формула уравнения БЭТ (3):

$$\frac{\frac{c_e}{c_s}}{A(1-\frac{c_e}{c_s})} = \frac{1}{A_m K} + \frac{K-1}{A_m K} \frac{c_e}{c_s} \quad (3),$$

где  $A$  – равновесная адсорбция, ммоль/мг;  $A_m$  – адсорбционная ёмкость насыщенного адсорбента, ммоль/мг;  $K$  – константа адсорбции, л/моль;  $c_e$  – равновесная концентрация аминокислоты в растворе после сорбции, ммоль/л;  $c_s$  – концентрация насыщенного раствора аминокислоты при выбранной (определённой) температуре, ммоль/л.

При экстраполяции зависимости  $\frac{\frac{c_e}{c_s}}{A(1-\frac{c_e}{c_s})} / \frac{c_e}{c_s}$  по угловому коэффициенту  $\text{tg} \alpha = \frac{K-1}{A_m K}$  прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат при  $\frac{c_e}{c_s} = 0$ , равному  $\frac{1}{A_m K}$ , вычислены константы адсорбции ( $K$ , л/ммоль) и предельные адсорбционные ёмкости насыщенного адсорбента ( $A_m$ , ммоль/мг) при соответствующих температурах. Подстановкой вычисленных величин  $K$  в уравнение Вант-Гоффа (4) рассчитаны свободные энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль) для каждой температуры. Из графической зависимости  $\Delta G$  от  $T$  определены значения стандартной энтальпии ( $\Delta H$ , кДж/моль) и энтропии ( $\Delta S$ , кДж/моль К) адсорбции аминокислот на нанокристаллическом диоксиде титана.

Для аминокислот Gly, Val и Gln рассчитанные значения энтальпии отрицательны и соответственно составляют –2,93 кДж/моль, –24,64 кДж/моль и –7,73 кДж/моль, что свидетельствует об экзотермической природе адсорбции этих аминокислот и соответствует классической теории описания термодинамики адсорбции. Причём величина  $\Delta H$  для Gly близка значению изменения энтальпии –2,22 кДж/моль, измеренному ранее.

Рассчитанные значения  $\Delta H$  для всех остальных наблюдаемых аминокислот указывают на эндотермический характер процесса адсорбции ( $\Delta H > 0$ ). Вопреки превалирующему представлению об экзотермическом характере адсорбции имеются данные и об адсорбции как эндотермическом процессе. Если процесс адсорбции сопровождается поглощением тепла, это должно компенсироваться соответствующим увеличением энтропии. Т.е. при эндотермическом процессе адсорбции изменение энтропии должно быть не только положительным, но и произведение  $T\Delta S$  уравнения должно численно превышать  $\Delta H$ . Появление положительных значений  $\Delta S$  адсорбции возможно по несколь-

ким причинам. Во-первых, в ряде случаев происходит десорбция молекул растворителя, что приводит к увеличению энтропии системы. Во-вторых, может происходить изменение энтропии самого адсорбента. Несмотря на то, что энтропия адсорбируемых молекул после адсорбции снижается в основном за счёт уменьшения степеней свободы, это снижение энтропии может перекрываться (компенсироваться) сопутствующим увеличением энтропии адсорбента из-за поверхностно-структурных изменений. Это в свою очередь приводит к эндотермическому процессу, т.е. когда  $T\Delta S$  численно превышает  $\Delta H$ . Небольшие изменения энтропии адсорбции, рассчитанные для всех наблюдаемых аминокислот (от -0,0482 до 0,3116 кДж/моль К), указывают на возможную правомерность указанных причин.

Рассмотрение предельной адсорбции  $A_m$  для 18 аминокислот, рассчитанных по модели БЭТ в зависимости от температуры процесса адсорбции, дало последовательности сродства аминокислот к нанокристаллическому  $TiO_2$ . Исходя из ранее определённых значений изоэлектрических точек наноанатаза, поверхность полученного нами  $TiO_2$  в условиях нашего эксперимента заряжена отрицательно, в связи с чем логичнее было бы предположить сродство аминокислот к  $TiO_2$  по общему заряду аминокислот. Однако взаимное расположение аминокислот в ряду убывания заряда не совпадает ни с одним рядом относительного сродства. Для объяснения причин изменения взаимной и абсолютной сорбции в ряду аминокислот нельзя исходить из представлений молекул сорбата как единой изоморфной частицы. Характер сорбции необходимо объяснять, исходя из структурных особенностей каждой аминокислоты, ее боковой цепи. Также, из полученных рядов следует, что лучше всего сорбируются на поверхности нанокристаллического  $TiO_2$  аминокислоты His, Met, Lys, Asp, Leu и Phe практически во всей области температур от 273,15 К до 313,15 К, а хуже всего – Ile и Ala.

Анализ адсорбции среди алифатических аминокислот показывает постепенное увеличение свободной энергии Гиббса в гомологичных рядах. Разветвление алифатической цепи влияет на адсорбцию среди изомерных алифатических аминокислот, как было показано на примерах Leu и Ile. Тенденция подавления связывания также очевидна для гидроксилсодержащих аминокислот, где дополнительная метильная группа значительно увеличивает энергию адсорбции Thr по сравнению с Ser.

Среди полярных аминокислот гидроксильная функция (Ser, Thr) служит лучшим связующим для  $TiO_2$ , чем амидная группа, (Asn, Gln) из-за возможной прочной связи между депротонированной гидроксильной группой с поверхностными катионами Ti. Ароматическая боковая (Phe, Tyr, His, Trp) цепь имеет более низкое или аналогичное сродство по отношению к  $TiO_2$  по сравнению с алифатическими аналогами (Ala, Val, Leu, Ile). Это особенно удивительно, поскольку ароматические и гетероароматические структуры должны демонстрировать многочисленные виды взаимодействий, как было недавно продемонстрировано на примере His.

В ряду заряженных аминокислот основные и кислотные соединения находятся на полярных сторонах шкалы адсорбции, при этом Lys и Arg обладают самым сильным сродством, а Asp и Glu демонстрируют наименьшее сродство. Такое поведение по отношению к отрицательно заряженной поверхности  $\text{TiO}_2$  говорит о преобладающих электростатических взаимодействиях заряженных аминокислот.

Межмолекулярное взаимодействие наночастиц диоксида титана и аминокислот моделировалось с использованием модельных частиц диоксида титана с составом  $\text{Ti}_{1028}\text{O}_{2056}$ . Моделирование комплексов диоксида титана с цвиттер-ионами аминокислот и оптимизация геометрических параметров и энергии проводились в рамках алгоритма MOPS в комбинированном силовом поле MM3/MERA с учетом растворителя согласно модели MERA (непараметрическая расчётная модель с использованием эмпирических моделей, описывающих термодинамические свойства). Установленные зависимости фундаментальных термодинамических параметров  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $A_m$  от рассчитанных по модели MERA значений ширины запрещенной зоны  $\Delta$  цвиттер-ионов аминокислот, их рассчитанного заряда карбонильного атома кислорода  $Q_O$  и рассчитанного заряда атома  $Q_N$   $\alpha$ -азота говорят о значительном влиянии карбоксилат – аммонийных взаимодействий между аминокислотами в процессе адсорбции, будь то разрушение аминокислотного ассоциата или образование второго аминокислотного слоя на  $\text{TiO}_2$ .

Компьютерное моделирование подтверждает физическую природу адсорбции аминокислот на нанокристаллическом  $\text{TiO}_2$ . Каждая аминокислота образует две или три водородные связи через  $\alpha$ -аммонийную группу с кислородом, расположенным на дефекте поверхности нанокластера диоксида титана. Структурное моделирование комплексов “аминокислота- $\text{TiO}_2$ ” для Gly, Asn и Arg показало, что аммониевая группа аминокислоты координирована с образованием двух типов контактов: двухцентровой водородной связи и раздвоенной водородной связи с диоксидом титана. В случае глицина два водорода аммонийной группы образуют бифуркационные водородные связи  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  с кислородом диоксида титана с межмолекулярными расстояниями 1,69 Å, 1,97 Å и 2,03 Å, 1,73 Å соответственно. Кроме того, аммонийная группа глицина образует одну двухцентровую водородную связь с кислородом диоксида титана O, с межмолекулярным расстоянием 1,71 Å. Рассчитанная аминокислотная доля несвязанных электронов  $P_e$  коррелирует со свободной энергией Гиббса. Доля  $\alpha$ -азота в несвязанных электронах при 273,15 и 283,15 К существенно влияет на насыщение, что подтверждает предположение об  $\alpha$ -азоте как основном центре адсорбции.

В комплексах аспарагина и аргинина с  $\text{TiO}_2$ -наночастица (рис. Вб, в) молекулы аминокислот расположены таким образом, что два атома водорода аммонийной группы образуют водородную связь с поверхностью наночастицы. Аналогично, два атома водорода побочных функций амида и гуанидина образуют тесные двухцентровые контакты в аспарагине и аргинине соответственно.

Исходя из гипотезы о протонах, как основных медиаторах сорбции аминокислот/пептидов на нанокристаллическом анатазе изучена сорбция в водной среде и в среде тяжелой воды. Для дипептидов Ala-Pro, Leu-Ala, Thr-Leu, Ile-His, Phe-Ile, Met-Met рассчитаны термодинамические характеристики сорбции. Показано, что адсорбция исследованных дипептидов на нанокристаллическом  $\text{TiO}_2$  протекает самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ). Адсорбция является эндотермическим процессом с положительной энтропией независимо от среды. Более высокие температуры системы благоприятствуют адсорбции. В обоих растворителях процесс является «энтропийно-движимым», поскольку энтропийная часть сопоставима с энтальпийной частью уравнения Гиббса-Гельмгольца ( $T\Delta S$ ). Положительная энтальпия предполагает замещение растворителя растворенным веществом на поверхности  $\text{TiO}_2$ .

Для дипептида Ile-His рассчитанное значение энтальпии отрицательно и составляет  $-9,25$  кДж/моль, что указывает на экзотермический характер адсорбции. Из рядов сравнения предельной сорбции дипептидов в зависимости от температуры можно сделать вывод, что лучше всего сорбируется на поверхности нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  His-Ser, а хуже всего – Ile-His.

Для адсорбции Leu-Ala и Met-Met свободная энергия Гиббса в тяжелой воде выше, чем в легкой, и, напротив, Ala-Pro и Phe-Ile лучше адсорбируются в тяжелой воде, чем в легкой (рис. 1). Предыдущее предположение о том, что введение дейтериевой связи увеличит связывание с поверхностью, не соответствует всем экспериментальным данным. Ранние исследования молекулярно-динамического моделирования адсорбции пептидов указывает, что свободная энергия адсорбции является результатом равновесия между взаимодействиями пептида с поверхностью и стабилизацией пептида в объеме растворителя. Рассматривая растворитель как третий компонент системы, мы предполагаем, что адсорбция Leu-Ala и Met-Met на  $\text{TiO}_2$  в  $\text{D}_2\text{O}$  менее предпочтительна, чем в  $\text{H}_2\text{O}$ , из-за более сильной сольватации в дейтерированной среде. В пользу этого предположения говорит более высокая растворимость этих пептидов в  $\text{D}_2\text{O}$ .

Как правило, основное правило состоит в том, что тренд свободной энергии Гиббса остается неизменным при изменении растворителя с повышением или понижением энергии, поэтому тренды в двух средах рассматриваются как параллельные линии. Естественно предположить, что растворенное вещество сохраняет свой механизм сорбции и конформацию при смене  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$ . Однако два пептида, а именно Thr-Leu и Ile-His, обнаруживают пересечение трендов Гиббса в разных средах, что выражается в двукратном увеличении энтропии в дейтерированной воде по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}$ .

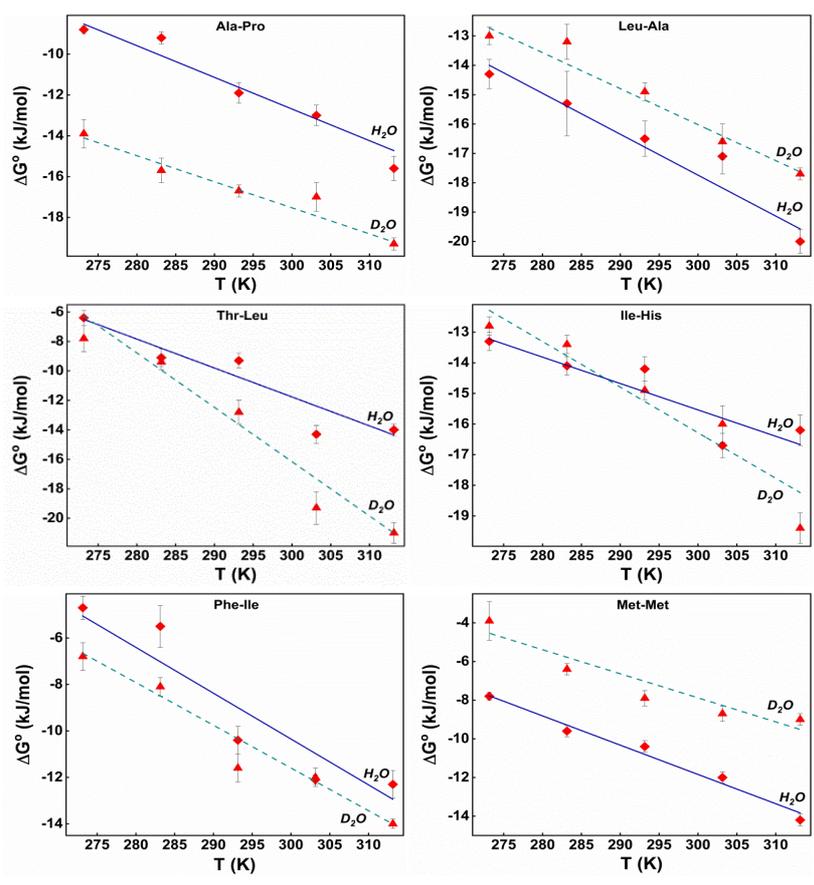


Рис. 1 Зависимости свободной энергии Гиббса адсорбции дипептидов от температуры в H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O

Эти два пептида состоят из аминокислот с мобильными протонами в боковых цепях: Thr (ОН, рКа 13) и His (Im, рКа 7,0), что может быть признаком прямого участия групп боковых цепей с подвижными атомами водорода в процессе адсорбции с усилением замещения поверхностного растворителя при переходе к D<sub>2</sub>O.

В группе (растворитель) взаимосвязь между энтропией и энтальпией линейна для обоих сред. Приращение энтропии линейно увеличивает энтальпию адсорбции. Согласно Basiuk<sup>4</sup>, дипептиды ад-

сорбируются по одному и тому же механизму (рис. 2).

Теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий между наночастицами диоксида титана и дипептидами проводилось с использованием сферической модели наночастиц диоксида титана. Моделирование комплексов «TiO<sub>2</sub> – дипептид» и расчёт полных энергий проведены для цвиттер-ионных форм <sup>1</sup>H-, <sup>2</sup>H-дипептидов.

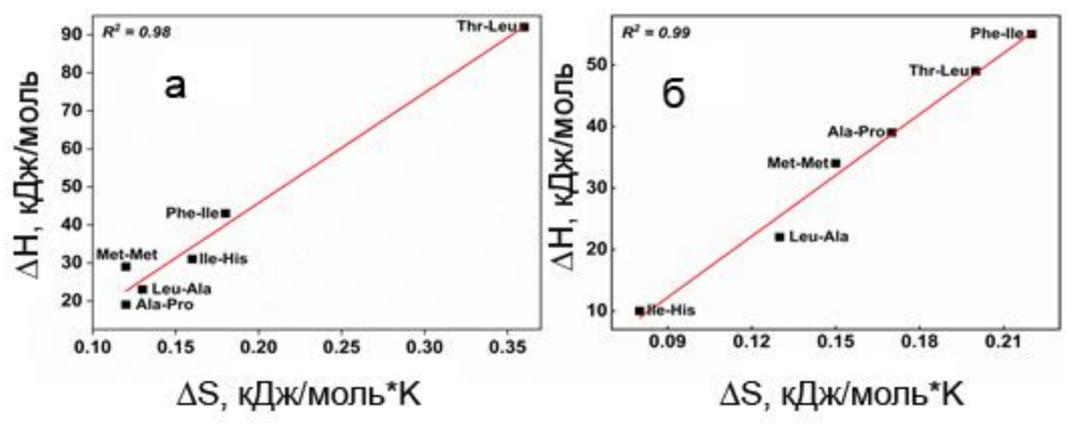


Рис. 2 Энтропийно-энтальпийная взаимосвязь дипептидов в а - D<sub>2</sub>O и б - H<sub>2</sub>O

Рассчитанная суммарная энергия комплексов диоксида титана для <sup>2</sup>H-дипептидов ниже, чем для <sup>1</sup>H-дипептидов. Это явление можно объяснить

меньшей амплитудой колебаний связей с дейтерием, что обеспечивает меньшее отталкивание от наночастиц. Единственным исключением является «TiO<sub>2</sub> – Phe-Ile», в котором суммарная энергия комплекса для <sup>1</sup>H-дипептид ниже, чем для <sup>2</sup>H-дипептида. В обеих средах адсорбция пептида на наночастицах происходит по аминокетильным группам с образованием двух коротких контактов N-<sup>1</sup>H...O 1,66 Å и 1,68 Å для <sup>1</sup>H-дипептида и N-<sup>2</sup>H...O 1,66 Å и 1,64 Å для <sup>2</sup>H-дипептида (рис. 3).

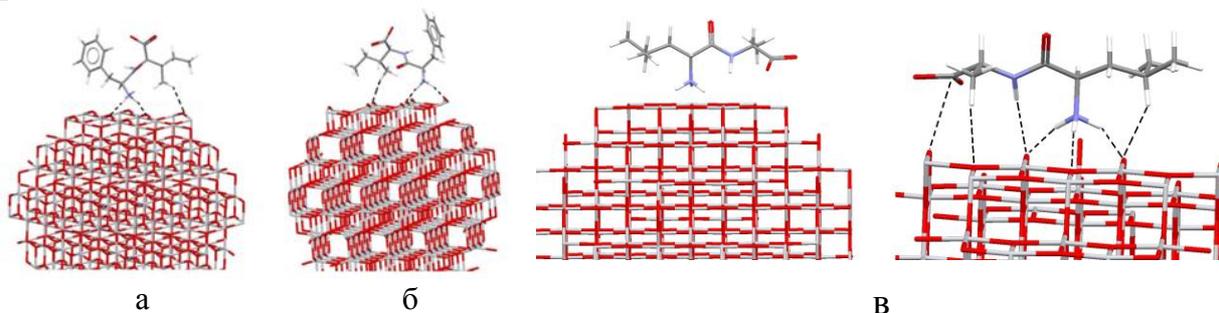


Рис. 3. Межмолекулярные взаимодействия в модельных комплексах: а - «TiO<sub>2</sub> – <sup>2</sup>H- Phe-Ile»; б - «TiO<sub>2</sub> <sup>1</sup>H-дипептид»; в - «<sup>1</sup>H-Leu-Ala - TiO<sub>2</sub>»

Единственный пример координирования карбоксильной функции дипептида был обнаружен для моделированного комплекса TiO<sub>2</sub> – <sup>1</sup>H-Leu-Ala, в котором дипептид образует слабый ван-дер-ваальсовый контакт ОС(О)...О с двусвязным кислородом анатаза (3,26 Å). (Рис. 3в) <sup>1</sup>H-дипептид ориентирован на сглаженную область наночастицы так, что протонированная аминокетильная группа образует водородные связи с кислородом наночастицы с расстояниями 1,66 Å (N<sup>1</sup>H...O), 1,75 Å (N<sup>1</sup>H...O) и 1,67 Å (N<sup>1</sup>H...O).

**Четвертая глава диссертации** посвящена модификации поверхности. Поверхностные свойства наноструктурированных материалов важны для достижения определенной функциональности, и именно поэтому существует множество методов модификации поверхности, применяемых во время или после синтеза наноструктурированных подложек. Нами разработан новый подход к модификации поверхности за счёт хемосорбции водорастворимого комплекса титана на поверхности нанокристаллического анатаза. Последующее прокачивание на воздухе для удаления органических остатков преобразует хемосорбированные комплексы в оксидную фазу. Такой подход сохраняет кристалличность и удельную поверхность с одновременным дегидроксилированием поверхности.

Структуры использованных для сорбции на нанокристаллическом оксиде титана водорастворимых молекулярных комплексов титана с органическими кислотами представлены на рис. 4. Коммерчески доступный TiBALDH, цитратный и фенилгликолятный. Комплекс титана с лимонной кислотой описан только в форме его тетраядерного производного. Комплекс с миндальной кислотой получен и охарактеризован впервые. Как видно из структур каждый атом титана в комплексе окружён двумя лигандами – органическими оксикислотами. Для соединений 4а и 4в бидентантные лиганды органических кислот

формируют суммарный заряд аниона, равный  $-2$ . В случае с тетрадентатным лигандом – лимонной кислотой, суммарный заряд может быть иным.

Сорбцию водорастворимых комплексов титана рис. 5 на нанокристаллическом диоксиде титана проводили при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ . Сорбция водорастворимых комплексов титана на  $\text{TiO}_2$  описывается уравнением Ленгмюра, с начальным поглощением, линейно пропорциональным концентрации, а затем, при более высоких концентрациях сорбтива, сорбция достигает предела. Для определения константы сорбции использовали линейную форму уравнения Ленгмюра. Подстановкой вычисленных величин  $K$  в уравнение Вант-Гоффа рассчитаны свободные энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ,  $\text{кДж/моль}$ ).

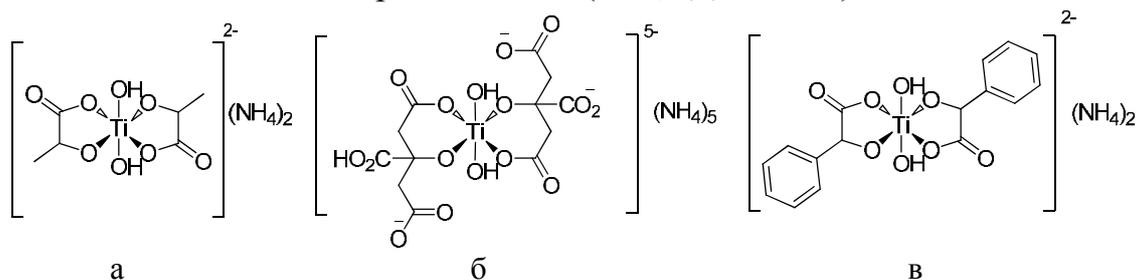


Рис. 4. Структуры молекулярных комплексов титана с органическими кислотами: *а* - молочной, *б* - лимонной, и *в* - миндальной

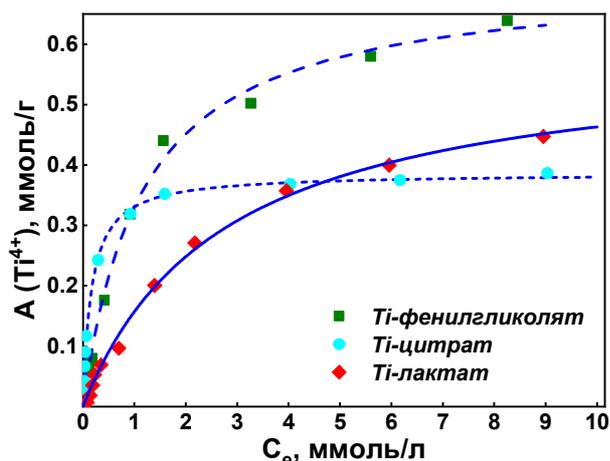


Рис. 5. Изотермы сорбции водорастворимых комплексов титана на нанокристаллическом диоксиде титана при температуре  $20^{\circ}\text{C}$

Сравнение физико-химических параметров сорбции органических комплексов титана показало, что абсолютные значения энергии Гиббса сорбции комплексов являются довольно низкими. Установлено, что самым высоким средством обладает комплекс с лимонной кислотой, а наличие ароматической компоненты в органической кислоте почти вдвое увеличивает предельную концентрацию комплекса на поверхности сорбента.

Термограмма лиофилизированного  $\text{TiBALDH}$ , приведенная на рис. 6а, показывает два перекрывающихся экзотермических пика, соответствующих горению органической фазы. Ожидалось, что сгорание органических остатков хемосорбированных комплексов будет отображаться в виде экзотермических пиков в том же интервале температур. Термограмма образца  $\text{TiO}_2$ , обработанного  $10,1 \text{ ммоль/л}$  раствором  $\text{TiBALDH}$ , приведена на рис. 6б. Главный экзотермический пик соответствует полному окислению органической фазы при  $280 \dots 430^{\circ}\text{C}$ . Сгорание органической фазы было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии (Рис. 6б) прокаленных образцов, где соответствующие полосы поглощения групп  $\text{C-O}$  и  $\text{C-CH}_3$  полностью исчезли. Термограммы всех образцов представлены на рис. 6в. Постепенное уменьшение

экзотермических пиков можно наблюдать при снижении начальной концентрации TiBALDH.

Согласно термограмме на рис. 6б, сгорание органической фазы заканчивается при температуре около 430 °С, поэтому прокаливание на воздухе хемосорбированных образцов TiBALDH следует проводить при температуре не менее 450°С, чтобы гарантировать полное удаление органической фазы. В то же время необходимо следить за тем, чтобы обжиг на воздухе не ухудшал поверхностные и кристаллические свойства, поскольку длительная термическая обработка приводит к увеличению размера частиц с одновременным уменьшением удельной поверхности.

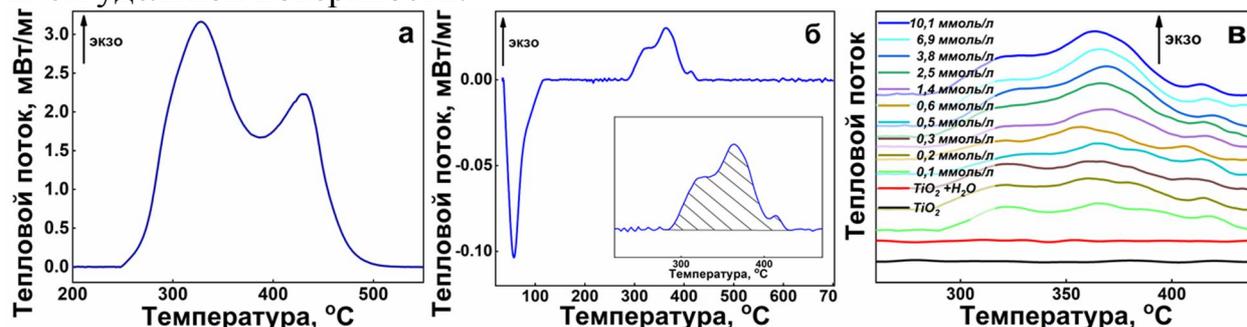


Рис. 6. Термограммы лиофилизированного TiBALDH (а); термограмма образца TiO<sub>2</sub> после хемосорбции в 10,1 ммоль/л растворе TiBALDH (со вставкой экзотермических пиков) (б); образцы TiO<sub>2</sub>, обработанные в растворах TiBALDH различной концентрации (в)

Обработанные TiBALDH образцы оксида титана, тщательно промывали дистиллированной водой, сушили и исследовали методом ИК-спектроскопии, которая показала постепенное увеличение интенсивности полос поглощения, связанных с валентными колебаниями алифатических C–CH<sub>3</sub> и C–O групп хемосорбированных лактатных комплексов (Рис. 7а).

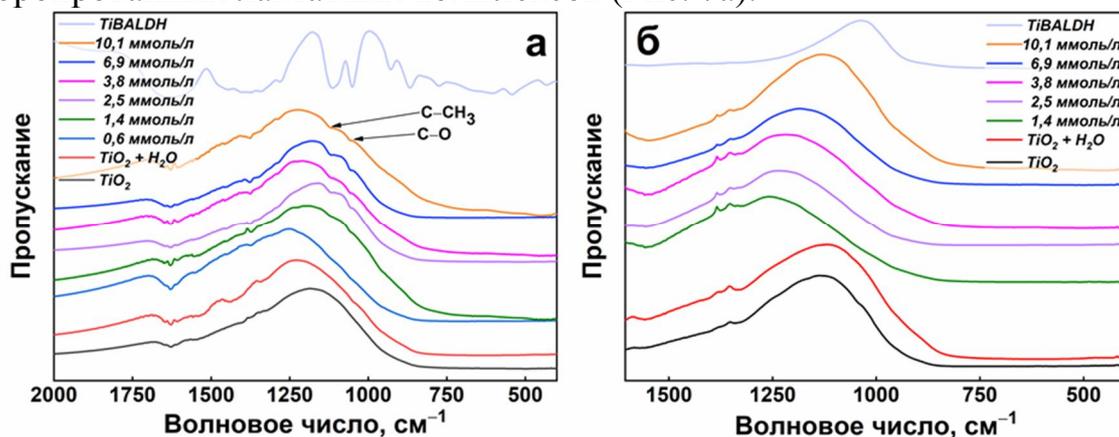


Рис. 7. а - ИК-спектры TiBALDH и образцов TiO<sub>2</sub> с сорбированным TiBALDH до прокаливания; б - после прокаливания при 450°С

Влияние прокаливания до 450 °С образцов TiO<sub>2</sub>, обработанных TiBALDH, проанализировано с помощью порошкового РФА и низкотемпературной адсорбции азота. Термическая обработка до 450°С почти не изменила кристаллическую фазу и удельную поверхность: S<sub>уд</sub> (по БЭТ) у исходного материала равна 132, у обработанного – 126 м<sup>2</sup>/г; размеры кристаллов (по Шерреру) соответственно 9,1 и 9,2 нм.

Анализ хемосорбированных образцов после прокаливания на воздухе (до 450°C) с помощью РФЭС, для энергий 458,4 и 464,1 эВ относящихся к Ti 2p<sub>3/2</sub> и Ti 2p<sub>1/2</sub>, не выявил каких-либо сдвигов энергии связи в спектрах Ti2p. Спектры кислорода O1s (Рис. 8) разложены на три пика: основной пик (зеленый) соответствует кислороду кристаллической решетки O<sup>2-</sup>, обычно представленному пиками 530,2...530,6 эВ, второй пик (желтый) при 531,9...532,2 эВ соответствует поверхностным гидроксильным группам, и третий (красный) пик при 533,2...533,5 эВ относится к кислороду адсорбированной из атмосферы воды или органического карбоксильного кислорода

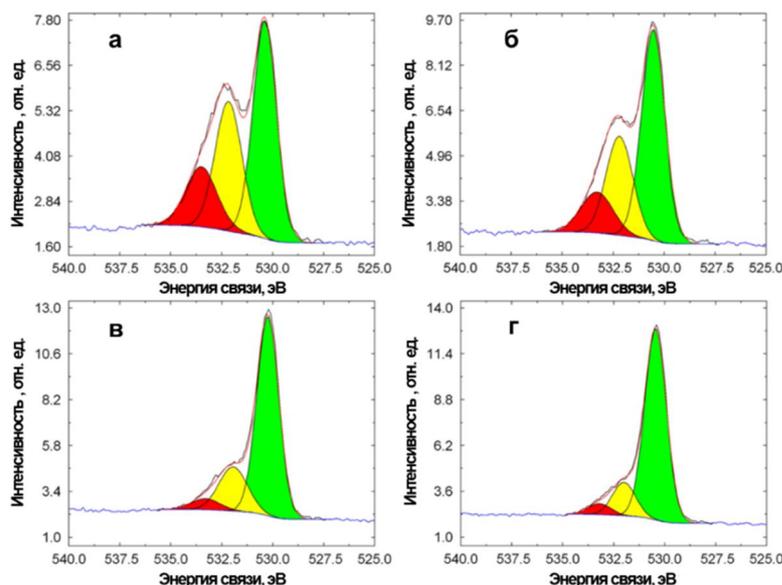


Таблица 1. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов РФЭС

Образец	O/Ti соотношение	O <sub>latt</sub> /OH
0	5,98	1,44
0,1	5,22	1,88
0,3	3,18	3,48
1,4	2,88	5,00

Рис. 8. РФЭС образцов TiO<sub>2</sub>, обработанных а - 0; б - 0,1; в - 0,3; г - 1,4 ммоль/л TiBALDH, и прокаленных при 450°C

Анализ интегральных интенсивностей спектров Ti2p и O1s показывает постепенное уменьшение отношения O/Ti с увеличением концентрации сорбированного TiBALDH. В то же время отношение интенсивности сигналов кислорода кристаллической решетки к сигналам кислорода гидроксильных групп O<sub>latt</sub>/OH увеличивается (Таблица 1). Обе эти тенденции приводят к выводу, что поверхностные гидроксильные группы замещаются комплексами титана с последующим окислением и с образованием частиц Ti=O (Рис. 9). Возможно трёхпозиционное допирование, которое приводит к замещению трех гидроксильных групп с образованием одной. Этот процесс можно описать как контролируемый прирост фазы или «гомодопирование» TiO<sub>2</sub> с добавлением оксидных частиц на поверхность.

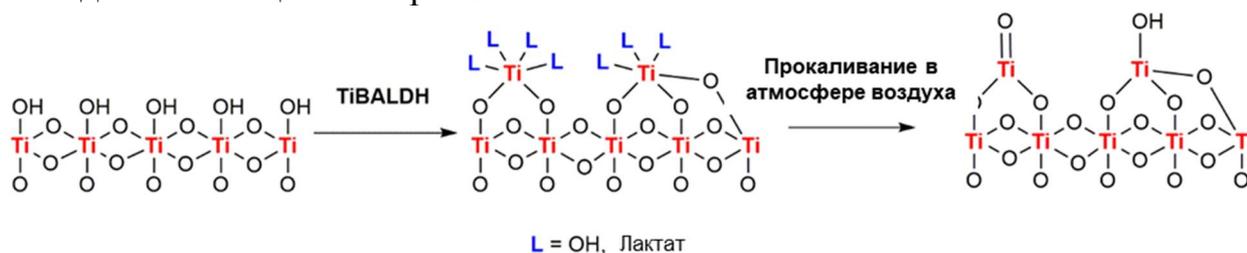


Рис. 9. Предложенная схема ди- и трипозиционной хемосорбции TiBALDH с последующим расширением фазы TiO<sub>2</sub> вследствие прокаливания на воздухе

Постепенное дегидроксилирование в зависимости от количества хемосорбированного TiBALDH, проанализировали измерением потери массы хемосорбированных образцов TiBALDH в диапазоне от 430 до 700°C после сгорания органической фазы. Эта область характеризуется потерей «жестких» гидроксидов, которая происходит за счет элиминирования одного моля воды от двух молей гидроксидов. Расчетное уменьшение количества гидроксильных групп показано на рис. 10а в сравнении с изотермой адсорбции TiBALDH на основе данных ИСР-анализа. Количество остаточных гидроксидов обратно пропорционально количеству хемосорбированного TiBALDH. Эта тенденция косвенно подтверждает данные РФЭС по восстановлению гидроксильных групп.

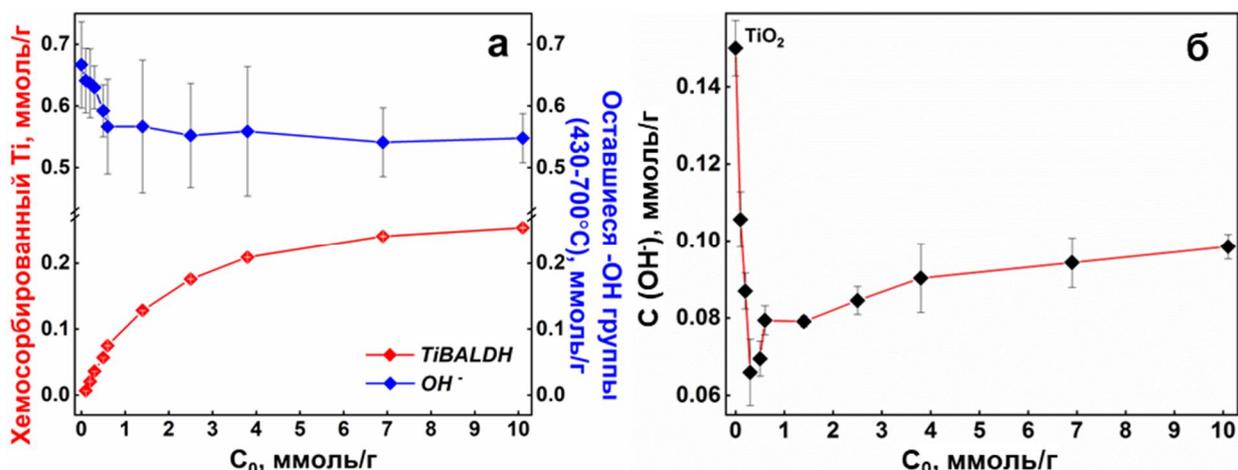


Рис. 10. а - потеря гидроксильных групп в диапазоне 430÷700°C (синий) и хемосорбированный Ti (красный) образцов TiO<sub>2</sub>, допированных TiBALDH; б - удельная концентрация остаточных гидроксидов в прокаленных образцах, измеренная с помощью F-замещения

Для определения поверхностных гидроксильных групп использован метод Бозма, основанный на замещении гидроксила на фторид-анион. Расчетные значения удельной концентрации поверхностных гидроксидов в зависимости от концентрации сорбированного TiBALDH приведены на рис. 10б. Измеренное содержание гидроксильных групп в исходном материале TiO<sub>2</sub>\_450 составляло 0,15 ммоль/г, что на 0,10 ммоль ниже, чем расчетное насыщение TiBALDH ( $A_m$ ), согласно рис. 10а. Это может иметь несколько объяснений. Во-первых, адсорбция Ti-комплекса не требует гидроксильного центра и происходит либо на атоме Ti, либо на кислородной вакансии. Во-вторых, адсорбция идет в многослойном режиме. В любом случае снижение почти наполовину содержания гидроксила на поверхности может быть достигнуто обработкой раствором TiBALDH с последующим прокаливанием на воздухе. Однако концентрации комплекса Ti выше 0,3 ммоль/л вызывают небольшое увеличение содержания гидроксильных групп на поверхности выше 0,07 ммоль ОН-групп на грамм TiO<sub>2</sub>. Дополнительные гидроксиды могут появиться в результате термического разложения многоядерных Ti-комплексов, неизбежно возникающих при многослойной адсорбции.

**Пятая глава диссертации** посвящена модификации оксида титана для применения в качестве катализатора реакции Ульмана. Разработка гетерогенных катализаторов для реакций кросс-сочетания является привлекательным способом повышения эффективности катализа и извлечения твердых металлов. Такие катализаторы показали высокую термическую стабильность и химическую стойкость, в то время как простота их приготовления привела к широкому использованию. Медь является важным элементом в катализе органических реакций. Соли меди(I) катализируют реакции Сандмейера, Ульмана, и клик-реакции. В отличие от металлов платиновой группы и золота, медь относительно дешёва. Активно развивается использование соединений меди в гетерогенном катализе. Реакции, катализируемые CuO, включают реакции кросс-сочетания: Соногаширы и Ульмана. Нанодисперсный оксид меди(II) был успешно использован в чистом виде и в виде композита на высокопористой подложке.

В ходе обзора фотореакций с использованием наночастиц CuO, нанесенных на диоксид титана, обнаружена общая черта в их поведении. Удельная каталитическая активность или число оборотов (ЧО) меди в ряду образцов с различным её количественным содержанием, демонстрирует наличие пикового значения, с последующим снижением по мере роста содержания меди. То есть существует оптимальная концентрация металла, что указывает на наличие межфазных активных центров на периферии частиц меди и/или вблизи неё. Общая длина периферии сначала увеличивается с ростом количества и размера частиц Cu, пока реакционноспособные домены не перекрываются. В качестве ещё одной причины называется неравномерная дисперсия CuO с агрегацией в большие частицы и тем, что избыточные частицы CuO служат центрами рекомбинации.

Для проверки гипотезы об особых каталитических центрах, возникающих на границе раздела фаз между CuO и TiO<sub>2</sub> измерили эффективность наночастиц CuO, нанесенных на подложку из TiO<sub>2</sub> с различным удельным содержанием. Для изучения влияния среды на морфологию синтезируемых наночастиц CuO синтезированы три серии образцов с разным количеством наночастиц CuO, нанесенных на TiO<sub>2</sub>, в трёх абсолютных спиртах: EtOH, *i*-PrOH и *n*-BuOH. Каждый образец депонированного оксида меди был получен в изокинетических условиях: концентрации и скорости смешения реагентов для всей серии были одинаковыми, отличались лишь их объёмы. Для всех трёх спиртов получены линейные зависимости извлеченного металла, что означает, что осаждение не достигло насыщения, и полученные образцы пригодны для сравнения (Рис. 11). Половина каждого образца TiO<sub>2</sub>@CuO подвергалась прокаливанию с целью выжигания всех соосаженных органических остатков. Как показано выше, органические вещества на поверхности TiO<sub>2</sub> полностью окисляются до 450°C. Кроме того, нагрев до этой температуры сохраняет основные кристаллические и поверхностные свойства, как видно на рис. 12. Удельная поверхность и размер кристаллитов образца существенно не изменились.

СЭМ-микрофотографии и элементное картирование методом ЭДС материала с сорбированным CuO, показывают равномерное распределение осажденного CuO (Рис. 13а). На ПЭМ-изображениях непрокаленного образца, полученного в этаноле, видны нанокристаллы диоксида титана шириной около 20 нм с равномерно распределенными множественными наночастицами CuO с размерами  $2,5 \pm 0,4$  нм (Рис. 13б,г)

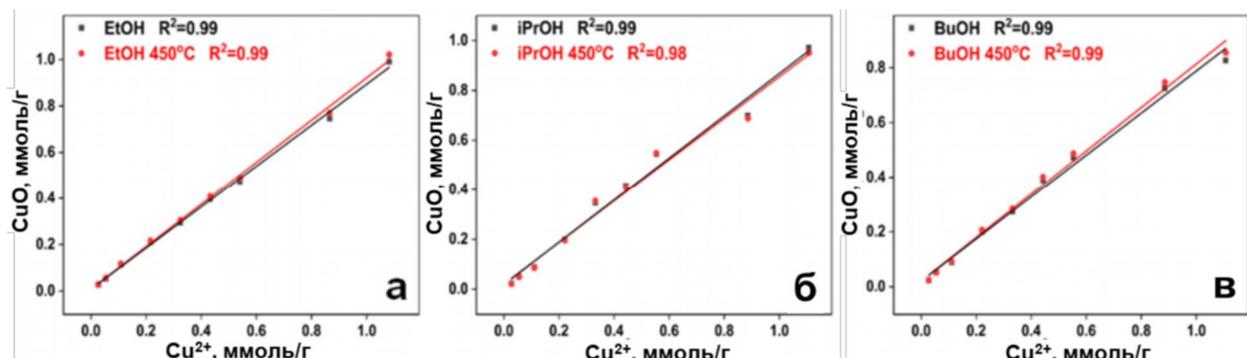


Рис. 11. Зависимости содержания оксида меди, осажденного на подложку, от исходного содержания меди (ммоль на г подложки) в гидролизной смеси этанола (а), изопропанола(б) и бутанола (в)

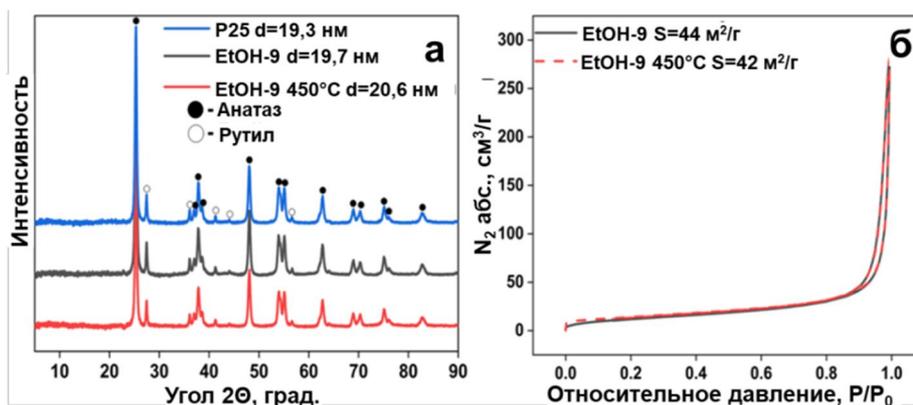


Рис. 12. Рентгенограммы со средним размером кристаллитов анатаза (по Шерреру) (а); и изотермой низкотемпературной адсорбции азота с удельной поверхностью (по БЭТ) исходного и прокаленного образца EtOH-9 (б)

Степень окисления осаждённой меди подтверждена с помощью РФЭС. Спектры трёх образцов  $TiO_2@CuO$ , полученных в трёх разных спиртах с максимальным удельным содержанием меди, представлены на рис. 14. Характеристические пики Cu  $2p_{3/2}$  для CuO появляются при 933,6 эВ и являются общими для всех непрокалённых образцов (Et, i-Pr, Bu). Основной пик Cu  $2p_{3/2}$  прокалённого образца, полученного в этаноле, включает два пика, относящихся к значениям энергии связи 933,6 эВ и 932,4 эВ, что подтверждает присутствие меди в степени окисления +1.

Все образцы, полученные в гидролитических процессах, а также их прокалённые аналоги, использованы в качестве катализаторов в реакции Ульмана. На рис. 15 представлена зависимость выхода реакции Ульмана в ряду от количества меди в виде CuO. По мере увеличения количества введенной меди выход и числа оборотов катализатора (ЧОК) постепенно приближаются к стабильному значению. Согласно экспериментальным

данным, после термического восстановления осаждённого оксида меди наблюдалось незначительное повышение активности катализаторов, что согласуется с ранее описанной более высокой активностью частиц  $\text{Cu}^{1+}$  по сравнению с  $\text{Cu}^{2+}$ . Также наблюдается частичный рост каталитической активности в ряду растворителей EtOH-iPrOH-BuOH, использованных для синтеза наночастиц CuO.

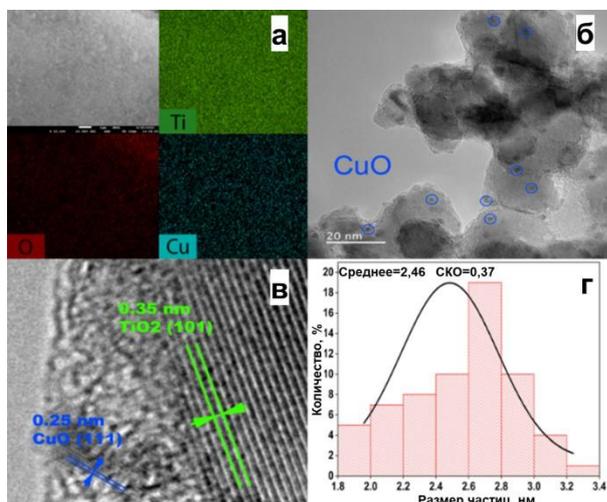


Рис. 13. *a* - Микрофотография СЭМ с элементным картированием элементов; *б*, *в* - Микрофотографии ПЭМ образца EtOH-9; *г* - График распределения по размерам осажденных наночастиц CuO

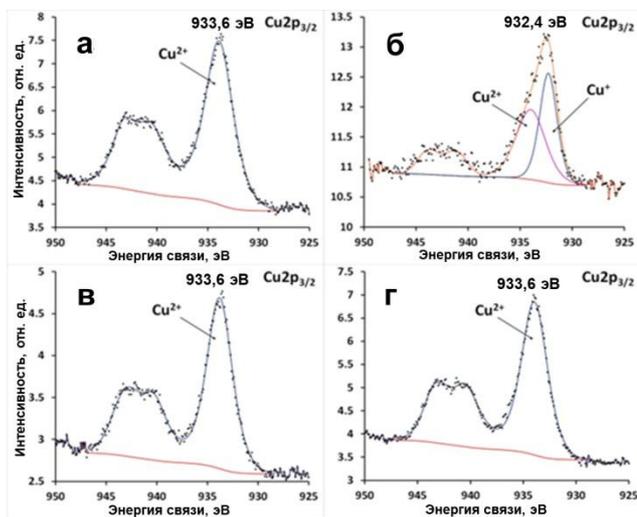


Рис. 14. *a* - Разрешенные пики Cu 2p<sub>3/2</sub> РФЭС-спектров для образцов *a* - EtOH-9; *б* - EtOH-9\_450 ; *в* - iPrOH-9; *г* - BuOH-9

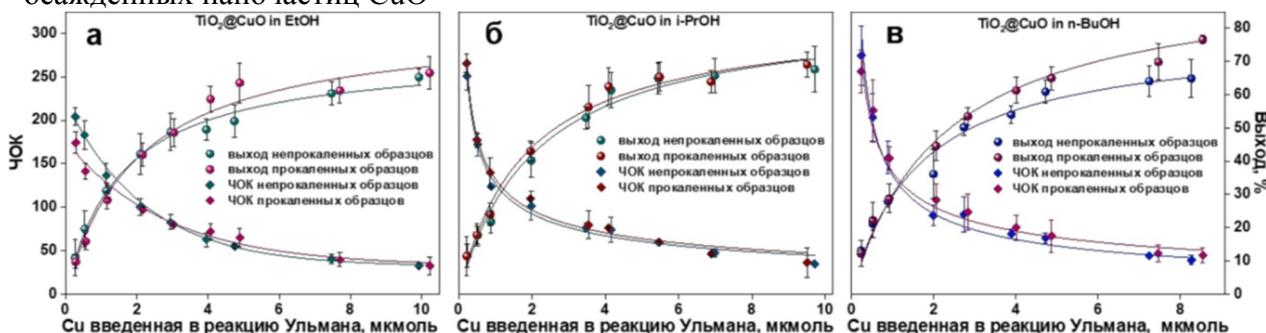


Рис. 15. *a* - Выходы реакций Ульмана и соответствующие ЧОК для серий  $\text{TiO}_2@CuO$ , полученных в EtOH; *б* - iPrOH; *в* - BuOH

Для проверки однородности наночастиц меди, нанесенных на  $\text{TiO}_2$  в бутанольном ряду, образцы с разным удельным содержанием меди включали в реакцию Ульмана таким образом, чтобы количество меди в каждой реакции было одинаковым. Эксперимент подтверждает одинаковую каталитическую активность наночастиц, что косвенно подтверждает их морфологическое сходство во всей серии.

Инвертированные значения ЧО для каждого из спиртовых рядов  $\text{TiO}_2@CuO$  имеют линейную зависимость с высоким значением коэффициентом корреляции (Рис. 16). Как непрокалённые, так и прокалённые серии образцов имеют хорошую линейность и чётко определенную точку пересечения с осью ординат в положительной области. Следовательно, несмотря на то, что график ЧО стремится к бесконечности при количестве меди, близком к нулю,

число оборотов катализатора (ЧОк) имеет измеримое значение при определенных условиях реакции. Данная зависимость наблюдалась для всех трёх спиртов. Наименьшие значения точек пересечения отмечены для бутанола, что означает, что наночастицы, синтезированные в этом растворителе, являются наиболее эффективными. Линейная зависимость обратных ЧО также позволяет сделать вывод о том, что гидролитически депонированный оксид меди морфологически идентичен на всём диапазоне удельных концентраций меди.

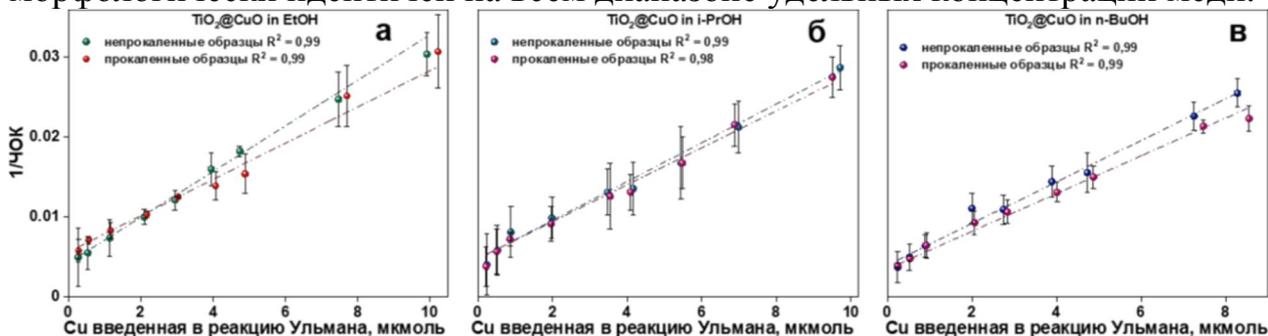


Рис. 16. Зависимость инвертированных ЧОК от количества меди, введенной в реакцию Ульмана, для трех серий катализаторов  $\text{TiO}_2@\text{CuO}$ , полученных в *a* - EtOH ; *б* - iPrOH; *в* - BuOH

В целом, линейная регрессия инвертированных ЧОК и тест каталитической активности с одинаковым количеством CuO опровергают предыдущие предположения об особых каталитических центрах, возникающих на границе между субстратом и CuO. В противном случае одновременное присутствие нескольких типов каталитических центров привело бы к несоответствию результатов этих двух экспериментов и изменению зависимости инвертированных ЧОК от удельной концентрации CuO: перегибу, наличию экстремума или выхода на плато, чего не наблюдается.

**В шестой главе диссертации** рассмотрен оксид железа (III) в качестве модулирующей добавки для увеличения фотоактивности неметаллического полупроводника – поли(триазинимида) (ПТИ). Основной проблемой фотоиницируемых гетерогенных каталитических процессов является их низкая селективность. Упомянутые выше синтезы в основном проведены с использованием фотокатализаторов первого поколения, то есть оксидов переходных металлов ( $\text{TiO}_2$ , ZnO). Эти материалы имеют широкую запрещенную зону (>3 эВ), и такое положение валентной зоны и зоны проводимости, которое может смещать направление реакции в сторону образования нецелевых продуктов.

Для решения этой проблемы используют допирование фотокатализаторов ионами других переходных металлов, внедрение дефектов, а также синтез смешанных или композитных материалов. Это позволяет изменить зонную структуру формируемого композита, и стабилизировать фоторазделяемые заряды. В данной работе получены композитные фотокатализаторы оксидов металлов с перспективным органическим полупроводниковым материалом – поли(триазин имидом) (ПТИ).

Гидротермальной обработкой фиксированного количества (400 мг) прекурсора оксидной фазы – нитрата железа(III) в присутствии разных количеств ПТИ нами впервые были получены бинарные композиты  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ПТИ}$  (таблица 2)

Морфология одного из образцов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ПТИ представлена на рис. 17а,б. Образцы представляют собой монодисперсные сфероподобные частицы размером ок. 100 нм, расположенные на крупных фрагментах ПТИ.

Таблица 2 – Наименование композитных образцов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ПТИ

Температура, °С	Содержание ПТИ, мг			
	50	100	200	400
100	50_100	100_100	200_100	400_100
140	50_140	100_140	200_140	400_140
180	50_180	100_180	200_180	400_180

Средний размер частиц гематита постепенно увеличивался по мере роста исходного количества ПТИ от 103 нм до 136 нм (рис. 17в). Возможно, сам ПТИ или продукты его гидролиза [5] ингибируют процесс зародышеобразования, и рост частиц гематита термодинамически выгоднее, чем сорбция частиц железа на поверхности ПТИ. При фиксированном мольном соотношении ПТИ : Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> можно было ожидать увеличения числа центров зародышеобразования и уменьшения роста частиц с ростом температуры. Однако температурный режим не повлиял на изменение морфологии наночастиц железа в композите. Предполагается, что рост частиц происходит быстро при более низкой температуре и рано прекращается без дальнейшего преобразования морфологии (рис. 17г).

Дифрактограммы образцов композитов демонстрируют рефлексы обеих фаз: гематита (JCPDS: № 00-033-0664) и фазы ПТИ [6]. Из-за роста кристаллов гематита главный дифракционный пик плоскости (002) смещается с 26,5° до значения 27,6°, что свидетельствует о тесном взаимодействии двух фаз.

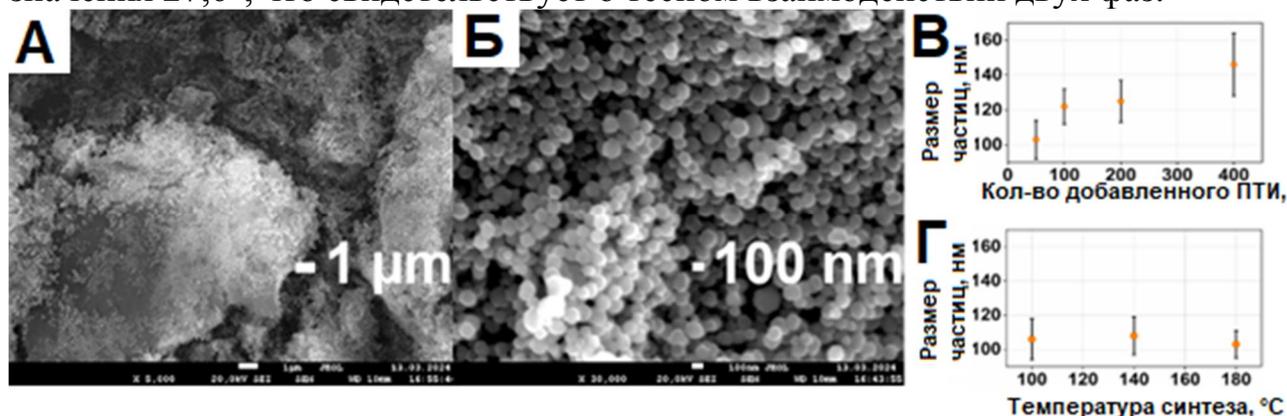


Рис. 17. Микрофотографии образцов композитов (а) x50000; (б) x5000; зависимость средних диаметров частиц (в) зависимость размера кристаллов гематита от количества ПТИ и (г) от температуры синтеза

По данным термогравиметрического анализа (рис. 18) термолиз ПТИ в композите протекает в три стадии. Первая – десорбция физически сорбированной воды (комн. – 200 °С), удаление хемосорбированной воды и аммиака (200 – 500 °С), третья – сгорание ПТИ, которое начинается при температуре выше 550 °С. В чистом ПТИ стадия горения начинается как минимум на 100 °С раньше. Такой значительный температурный сдвиг описан для композитов нитрида углерода и политриазинамида в композитных материалах. Он

означает, что фаза гематита в плотном контакте с ПТИ значительно улучшает стабильность нитрида углерода в композитном материале.

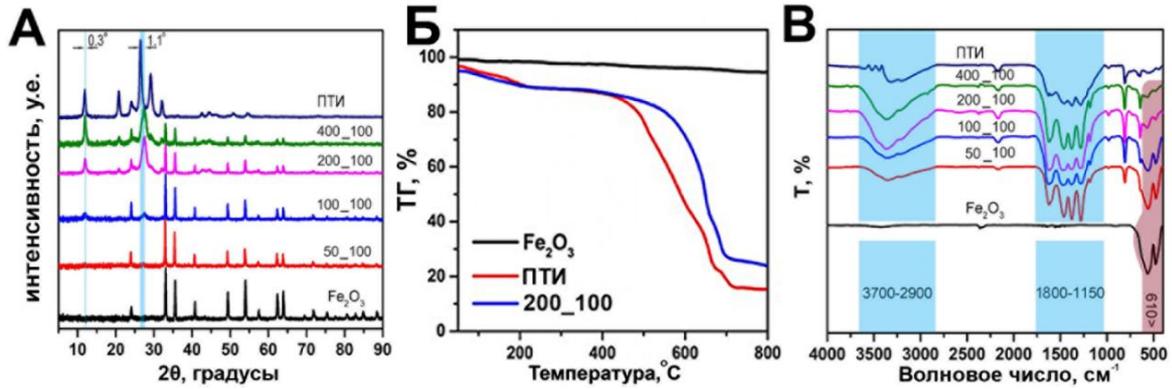


Рис. 18. *a* - Дифрактограммы образцов композитов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ПТИ с различным количеством ПТИ; *б* - термический анализ образцов; *в* - ИК-спектры образцов с разным содержанием ПТИ

Фотокаталитическая эффективность сформированной серии композитов исследовалась при окислении бензилового спирта (БС) до бензальдегида (БАЛ) в ацетонитриле на воздухе. Лучшие результаты показала серия композитов, полученных при более низкой температуре. Учитывая, что ПТИ постепенно разлагается в гидротермальных условиях, заключаем, что ПТИ вносит решающий вклад в фотоактивность композита. Среди низкотемпературных серий образцы демонстрируют типичную зависимость активности с отчетливым экстремумом: содержания гематита до определенного момента улучшает фотоактивность композита. Дальнейшее увеличение содержания оксидной фазы приводит к подавлению фотокатализа. Спад активности обычно связывают с пониженным светопоглощением, агрегацией частиц оксида и уменьшением количества активных центров с ростом количества осажденной фазы. Несмотря на то, что чистый ПТИ можно предложить в качестве более простой альтернативы для окисления бензилового спирта, его эффективность значительно ухудшается из-за более низкой селективности. Совместное осаждение фазы гематита существенно улучшило селективность реакции по бензальдегиду.

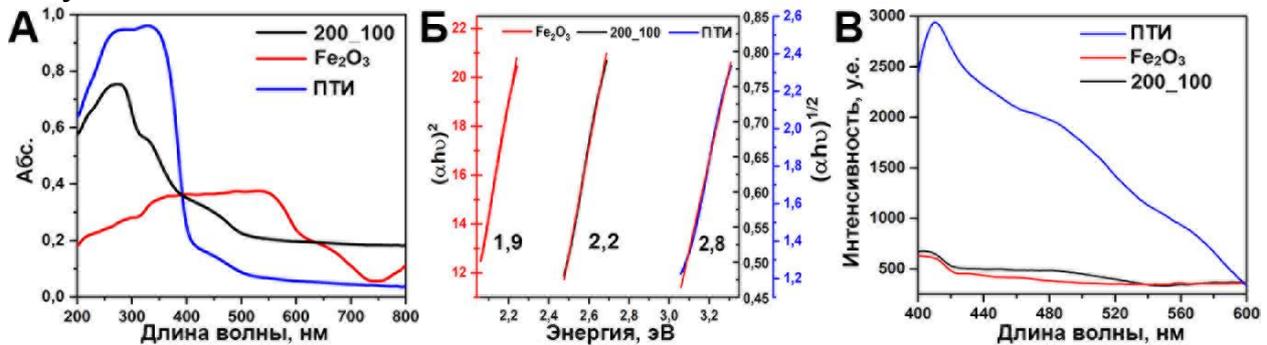


Рис. 19 – *a* - УФ-видимый спектр образца 200\_100; *б* - ШЗЗ образцов; *в* - спектры фотолюминесценции образцов

Введение оксидной фазы расширило спектр адсорбции и сократило значение величины ширины запрещенной зоны (рис. 19 а, б). Образец показывает две основные границы поглощения, что типично для композитных материалов. Рассчитанная ширина запрещенной зона (ШЗЗ) из графика в координатах

Тауца составила 2,8 эВ для ПТИ и 2,2 эВ для композитного фотокатализатора. Спектр фотолюминесценции показан на рис. 19в. Композит показал значительное снижение фотолюминесценции по сравнению с чистым ПТИ, снизив её до уровня люминесценции оксида железа, что указывает на сильное подавление излучательной рекомбинации фоторазделенных зарядов.

Лучший по активности композит 200\_100 с наибольшими значениями константы псевдопервого порядка, AQE, конверсии БС и селективности по отношению к БАЛ был дополнительно исследован с различными поглотителями для выяснения механизма фотокаталитической реакции селективного окисления бензилового спирта в бензальдегид. Для улавливания реакционноспособных частиц  $\text{OH}^\bullet$ , «дырок» и  $\text{O}_2^{\bullet-}$  использовали изопропанол-метанол и п-бензохинон соответственно. (рис. 20а) Добавление изопропанола привело к значительному снижению конверсии с 75,7 % до 39,0 %. Можно сказать, что гидроксильные радикалы играют основную роль в механизме фотоокисления бензилового спирта. Другие поглотители также препятствовали окислению. Добавление п-бензохинона снижало конверсию в меньшей степени: с 75,7 % до 53,9 %, но снижало селективность с 99 % до 83 %. По-видимому, уменьшение количества супероксидных радикалов подавляет скорость селективного окис-

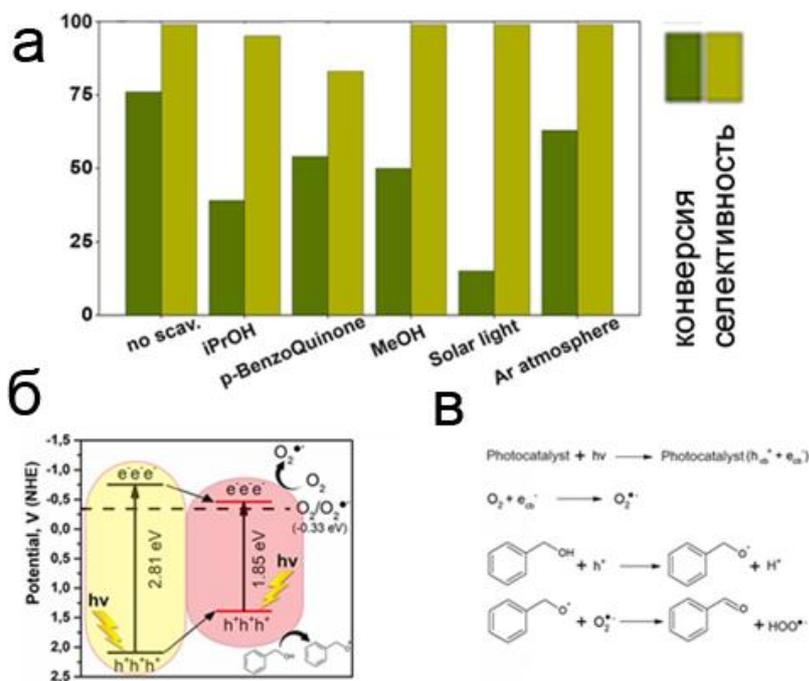


Рис. 20 – а - Влияние поглотителей, солнечного излучения и атмосферы аргона на фотокаталитическое окисление БС с использованием образца 200\_100; б - Механизм фотоокисления бензилового спирта

ствует с кислородом, образуя спероксид-радикал  $\text{O}_2^\bullet$ , а «дырка» взаимодействует с бензиловым спиртом генерируя бензилоксидный радикал, который реагирует с первым, фор мируя бензальдегид и пероксид анион.

Практическая применимость катализатора была проверена при длительном облучении реакционной смеси. Кинетическая кривая, представленная

ления и направляет реакцию в сторону образования нецелевых продуктов. В атмосфере аргона реакция проходила несколько медленнее, что означает частичную роль кислорода в процессе. На основании экспериментов можно предложить следующий механизм реакции (рис. 20б,в). Воздействие света на композитный материал вызывает разделение зарядов, фотогенерированный электрон взаимодей-

на рис. 21, через 14 часов выходит на плато, соответствующее 99 % конверсии. Примечательно, что селективность процесса оставалась высокой во всех зарегистрированных точках (рис. 20А). Высокую селективность разработанного композита мы связываем с улучшенной зонной структурой фотокатализатора, окислительный потенциал которого не превышает порога окисления бензальдегида в бензойную кислоту. Кинетика гетерогенного окисления бензилового спирта описывается константой реакции псевдопервого порядка, что соответствует ранее опубликованным данным (рис. 21Б). Повторные эксперименты с тем же фотокатализатором показали постепенное снижение фотоактивности. Такое снижение, вероятно, вызван отслоением кристаллов оксида железа (рис. 21В).

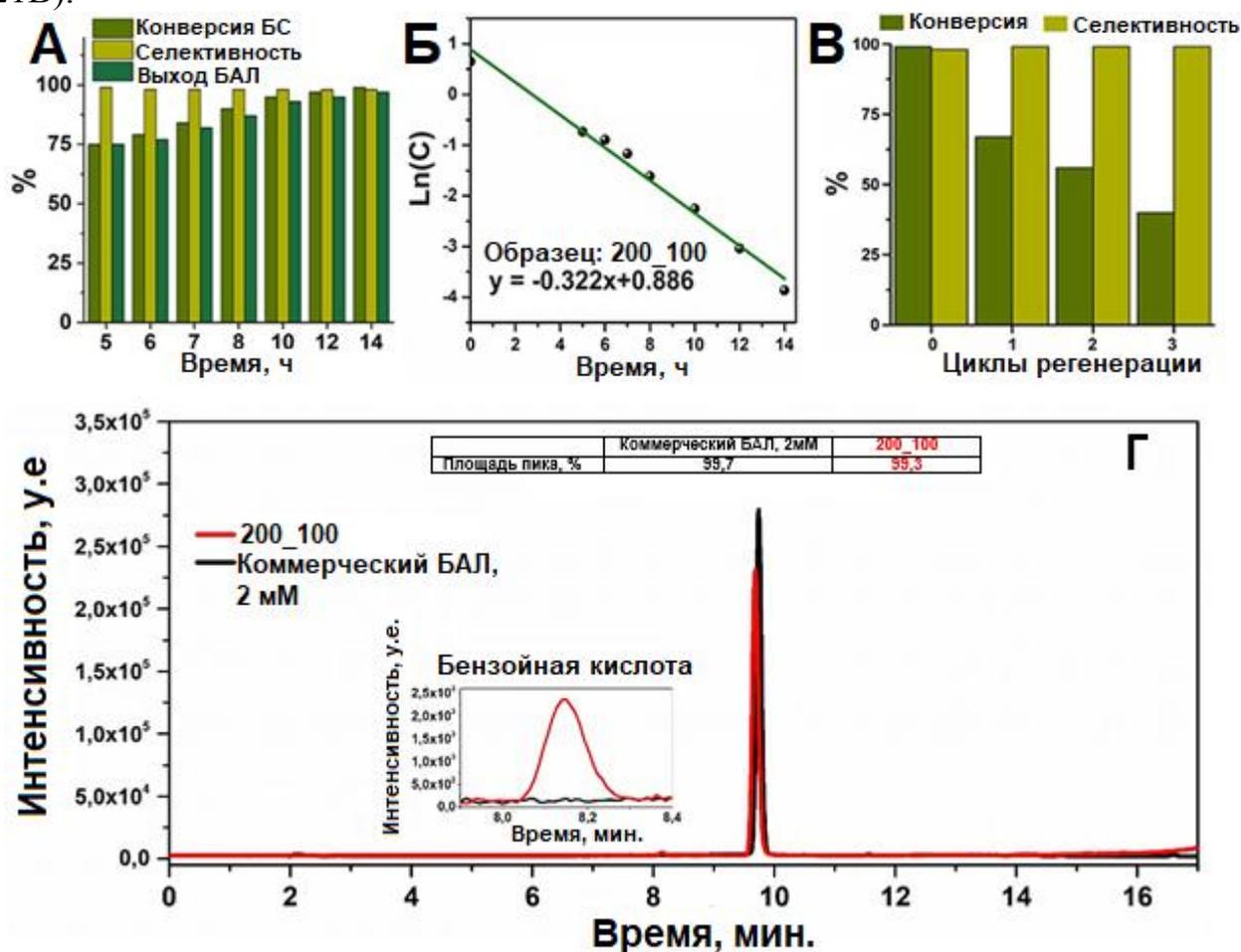


Рис. 21 – а - Кинетика фотоокисления бензилового спирта с использованием 200\_100; б - линейная аппроксимация кинетической модели квазипервого порядка; в - циклический тест фотокатализатора 200\_100; г - хроматограммы ВЭЖХ разбавленного коммерчески доступного бензальдегида и реакционной смеси с использованием образца 200\_100 в качестве фотокатализатора после 14 часов облучения

Хроматограмма реакционной смеси с образцом 200\_100 в качестве фотокатализатора после 14 часов облучения изображена на рис. 21г, перекрыта хроматограммой коммерчески доступного бензальдегида, разбавленного ацетонитрилом до начальной концентрации бензилового спирта. Оба хроматографических профиля практически совпадают. Основные пики при времени удерживания 9,8 мин с относительным содержанием 99,7 и 99,3 % соответствуют

бензальдегиду в разбавленной товарной пробе и реакционной смеси соответственно. Незначительный пик на 8,2 мин. соответствует бензойной кислоте в реакционной смеси составляют менее 1 % от общей площади пиков.

**В седьмой главе** изучены методы формирования электроактивных материалов с развитой поверхностью на основе двойных оксидов для применения в сенсорике (электрохимической аналитике). Наиболее распространённой версией электрохимического метода является его вольтамперометрическое исполнение с регистрацией тока при разных скоростях развертки. Два последовательных процесса обеспечивают электрохимической сенсорике высокие аналитические показатели: собственно редокс-процесс и процесс передачи электрона от/к поверхности электрода. Для увеличения скорости редокс-процесса на поверхности электрода необходимо увеличить количество активных центров – центров окисления/восстановления аналита. Это достигается высокой степенью дисперсности и удельной поверхностью. Кроме того, активные центры могут быть сформированы как дефекты кристаллической решетки или новые связи, возникающие на границе раздела фаз. Увеличение проводимости сенсорного материала на основе ОПМ достигается формированием композита с более проводящим материалом, формированием высоко ориентированных структур для направленного движения зарядов и увеличением дефектности.

Следуя логике формирования высокоориентированных структур, в которых заряды направлены в сторону электрода безтемплатным методом, получены ориентированные структуры по примеру ионного темпалтирования. Протестированы водорастворимые прекурсоры оксида титана на основе винной, лимонной и миндальной кислот. Условия проведения гидротермального синтеза выбраны в соответствии с предварительными экспериментами. В ка-

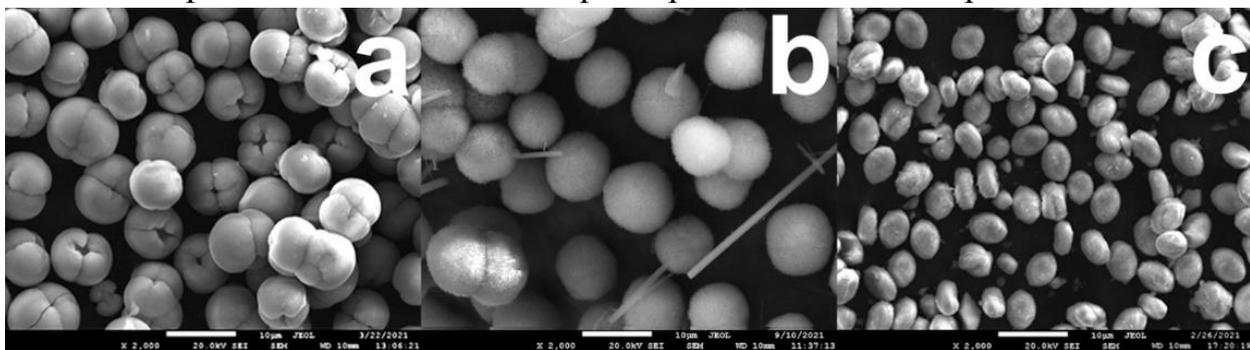


Рис. 22. Иерархические структуры, полученные с использованием различных предшественников ВПОТ на основе *a* – лимонной; *b* – миндальной; *c* - винной кислоты  
в качестве ионной структурирующей добавки использованы минеральные кислоты: азотная, соляная, серная, фосфорная. В большинстве случаев получены аморфные материалы. При использовании фосфорной кислоты в ряде случаев получены мелкодисперсные белые осадки. СЭМ-микрофотографии полученных осадков демонстрируют ранее неописанные микроструктуры «плодовой» морфологии. Они обладают высокой однородностью, низкой долей примесей, малой агрегацией частиц. (рис. 22)

Наиболее простые системы с иерархической структурой, представляющей собой чешуйки сферически симметрично растущие из центра оказались аморфным смешанным оксидом титана фосфора (Рис. 23 а,б). Образцы гидратированной формы двойного оксида полученные при различных температурах были апробирована в качестве электроактивного материала методом ЦВА в

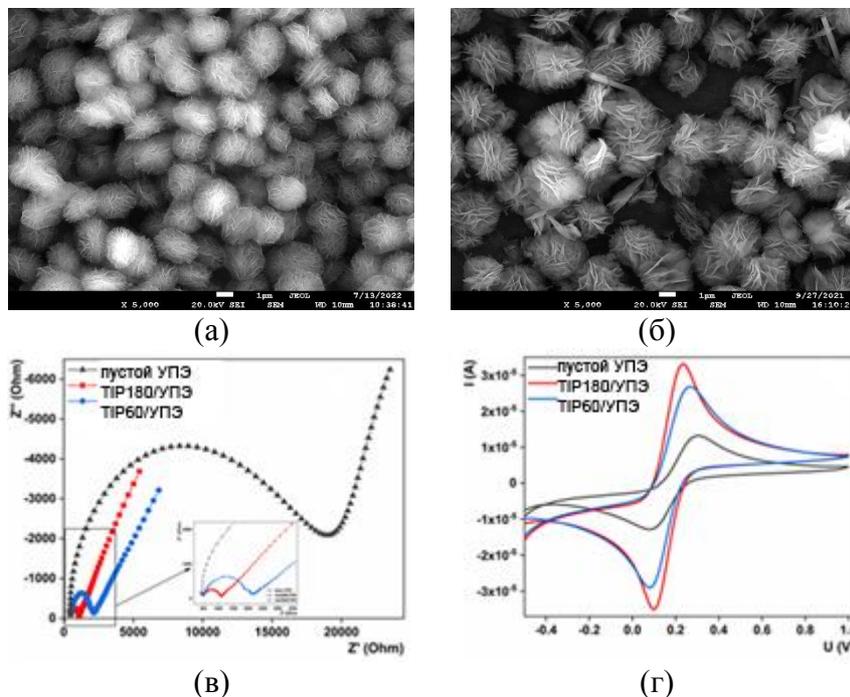


Рис. 23. а - СЭМ-микрофотографии TiP-80; б- СЭМ-микрофотографии TiP-180; в - ЭИС-спектры для немодифицированных электродов УПЭ, модифицированных TiP180/УПЭ и TiP-80/УПЭ г - ЦВА кривые в растворе окислительно-восстановительной пары  $Fe^{2+/3+}$  для немодифицированных электродов УПЭ, модифицированных TiP180/УПЭ и TiP-80/УПЭ

составе угольно-пастового электрода (УПЭ). (Рис. 23в,г) Были зафиксированы отличные электрохимический отклик и установлены оптимальные для обнаружения гербицида сульфотриона условия аналитического определения. Электрод с 10 вес.% композита показал самое низкое значение  $R_{ct}$ , и этот состав УПЭ наиболее подходит для приготовления модифицированного сенсора. Сформированный на основе двойного оксида угольно-пастовый

электрод показал отличные аналитические характеристики с широким диапазоном определения гербицида - сульфотриона в широком диапазоне – от 2 до 200 мкмоль/л. Рассчитанный предел обнаружения для данного электрода составил 0,61 мкмоль/л.

Формирование систем смешанных оксидов является общим направлением увеличения сенсорной активности оксидов переходных металлов. Данный подход получил широкое применение в сенсорике газов. В последнее время аналогичные структуры активно применяются в электрохимической сенсорике. В работе исследовали известные двойные оксиды – купраты РЗЭ, ранее активно применяемые в качестве высокотемпературных сверхпроводников. Простое спекание стехиометрического количества оксидов РЗЭ и меди(II) привели к получению кристаллических материалов с разветвленной сетью сфероидных пор микронного размера. (Рис. 24а,б.) Даже после спекания при температурах выше 1000°C сохраняется высокая микроразмерная пористость. Формирование чистого купрата идёт без фазы расплава и достигается высокой подвижностью ионов металлов в твёрдой фазе, обеспечивающей равномерное

распределение элементов. Полученные же поры – это сохранённые пустоты между двух порошков.

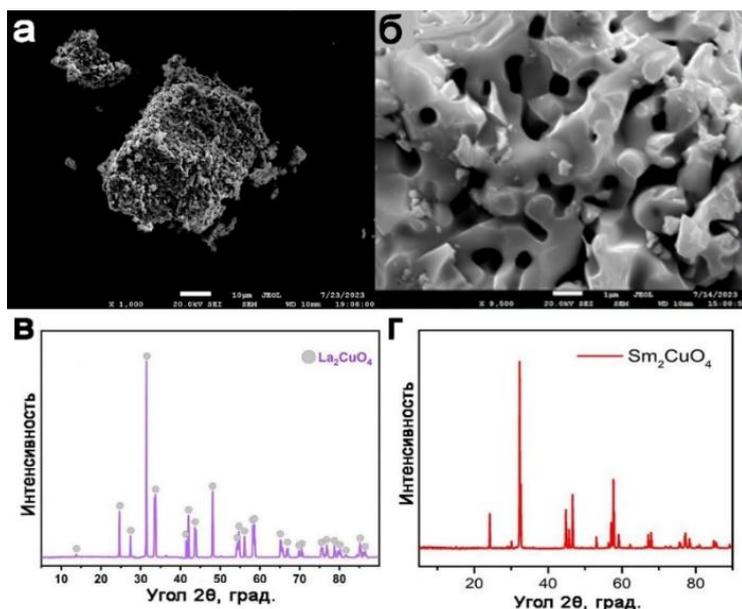


Рис. 24. Электронные микрофотографии *а* – купрата лантана и *б* – купрата самария, рентгеновская дифрактограмма *в* – купрата лантана и *г* – купрата самария.

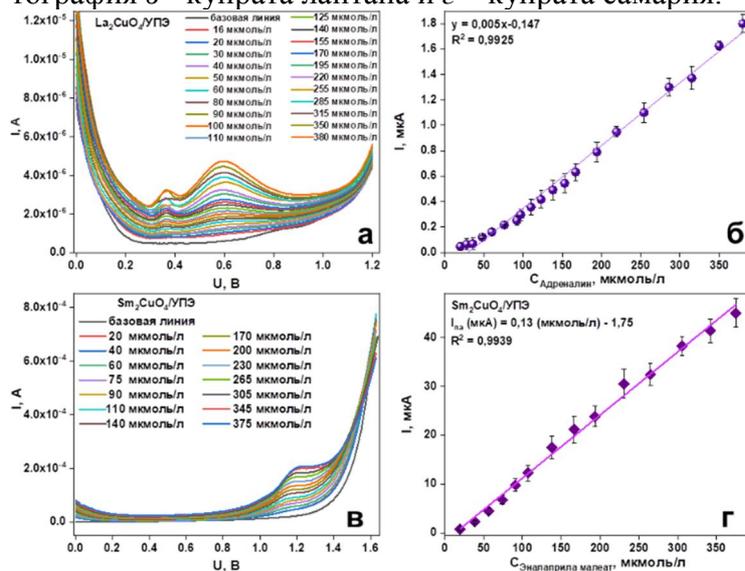


Рис. 25. *а* – ДИВА-кривые для различных концентраций адреналина в BRBS при pH 4; *б* – Калибровочный график зависимости тока DPV ( $I_{па}$ ) и концентрации адреналина; *в* - Кривые KBVA для 10 вес.%  $Sm_2CuO_4/UPЭ$  для различных концентраций эналаприла малеата в присутствии BRBS при pH 6; *г* - Линейный график зависимости  $I_{па}$  от концентрации эналаприла малеата

**Восьмая глава диссертации** посвящена формированию дефектов кристаллической решетки оксидных материалов для увеличения их электроактивности. На примере оксида европия оказалась возможным провести механохимическую активацию при перетирании его в ступке в оксидом меди (II). Процесс изготовления электродов осуществили с использованием коммерчески

Обе фазы оказались электроактивными и были использованы в качестве функциональной добавки в угольно-пастовый электрод. На электроде, модифицированном купратом лантана определяли адреналин, в случае купрата самария – малеат эналаприла. Определение содержания адреналина методом дифференциальной импульсной вольтамперметрии (ДИВА) проводили в буфере Бриттона-Робинсона (BRBS). Определение содержания малеата эналаприла проводили методом квадратно-волновой вольтамперметрии (КВВА) в том же буфере. Соответствующие кривые для различных концентраций аналитов показаны на рис. 25а, в.

Для купратов РЗЭ оптимизированные аналитические методики позволили определять биологически активные соединения адреналин и эналарил-малеат с нижними пределами обнаружения (НПО) равными 19,0 мкмоль/л и 6,0 мкмоль/л для  $La_2CuO_4$  и  $Sm_2CuO_4$ , соответственно (Рис. 25б, г).

доступных оксидов CuO и Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученную после перетирания порошковую смесь анализировали и сравнивали с исходными оксидами.

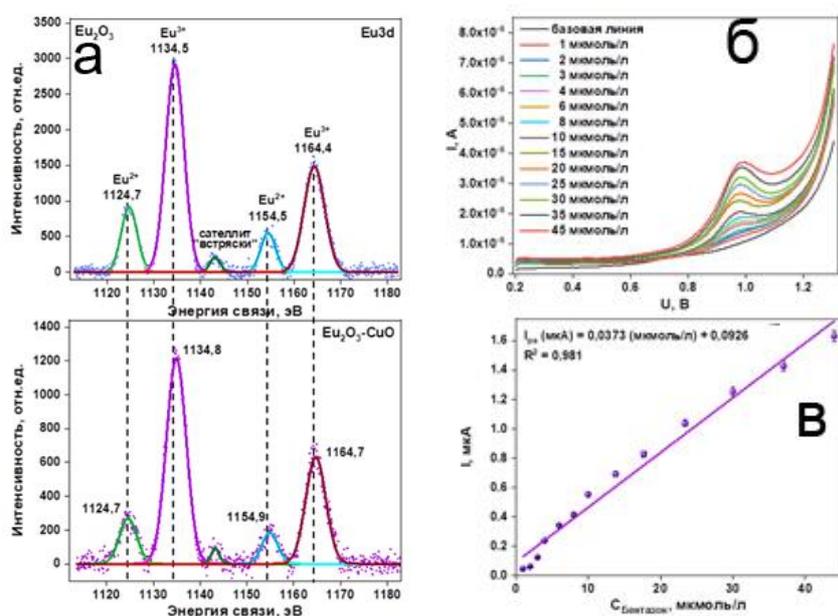


Рис. 26. *а* -Спектры РФЭС Eu3d образцов Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO; *б* -кривая тока окисления КВВА для Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO/УПЭ при различных концентрациях бензоата (1 – 45 мкмоль/л) в буферном растворе при pH 5; *в* - линейный график зависимости I<sub>ра</sub> от концентрации бензоата

высоких энергий на 0,3 эВ, вследствие оттягивания электронной плотности к фазе оксида меди. Аналогичное явление было также описано ранее при модификации Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> оксидом европия

Данный метод модификации улучшил общую подвижность заряда полученного материала до уровня, достаточного для селективного определения бензоата в широком диапазоне концентраций. Удовлетворительный предел обнаружения 0,4 мкмоль/л также подтвердил применимость метода. (рис. 26в)

Дальнейшее развитие темы формирования электроактивной оксидной фазы для электрохимической сенсорики задействовало в качестве модификатора неметаллический полупроводник – ПТИ. Ввиду высокой степени кристалличности и большой удельной поверхности ПТИ имеет высокие показатели фотоактивности при использовании в качестве фотокатализатора. Гидротермальная обработка прекурсора оксидной фазы в присутствии ПТИ существенно улучшило морфологию формируемого материала и позволило получить зерноподобный материал с размером частиц около 200 нм в длину и около 60 нм в ширину (рис. 27а, б).

Спектры рентгено-флуоресцентной электронной спектроскопии композита TiO<sub>2</sub>-ПТИ показаны на рис. 27в. Основной пик O1S при энергии связи 529,8 - 532,2 эВ относятся к связи кислородом кристаллической решетки, кислородом адсорбированной воды и поверхностным гидроксилам. Второй пик

Спектры РФЭС Eu3d представлены на рис. 25а. Преобладающее состояние европия в чистом оксиде европия проявляется в виде основного максимума Eu 3d<sub>5/2</sub> при 1134,5 эВ и второстепенного Eu 3d<sub>3/2</sub> при 1164.4 эВ. Максимумы при 1124,7 и 1154,5 эВ характеризуются состоянием Eu<sup>2+</sup>. При анализе смешанного оксида обнаружилось, что происходит смещение спектрального профиля европия в область более высо-

часто относят к вакансиям кислорода кристаллической решетки. При гидротермальной обработке в присутствии ПТИ очевидно увеличение доли дефектов на поверхности оксидной фазы.

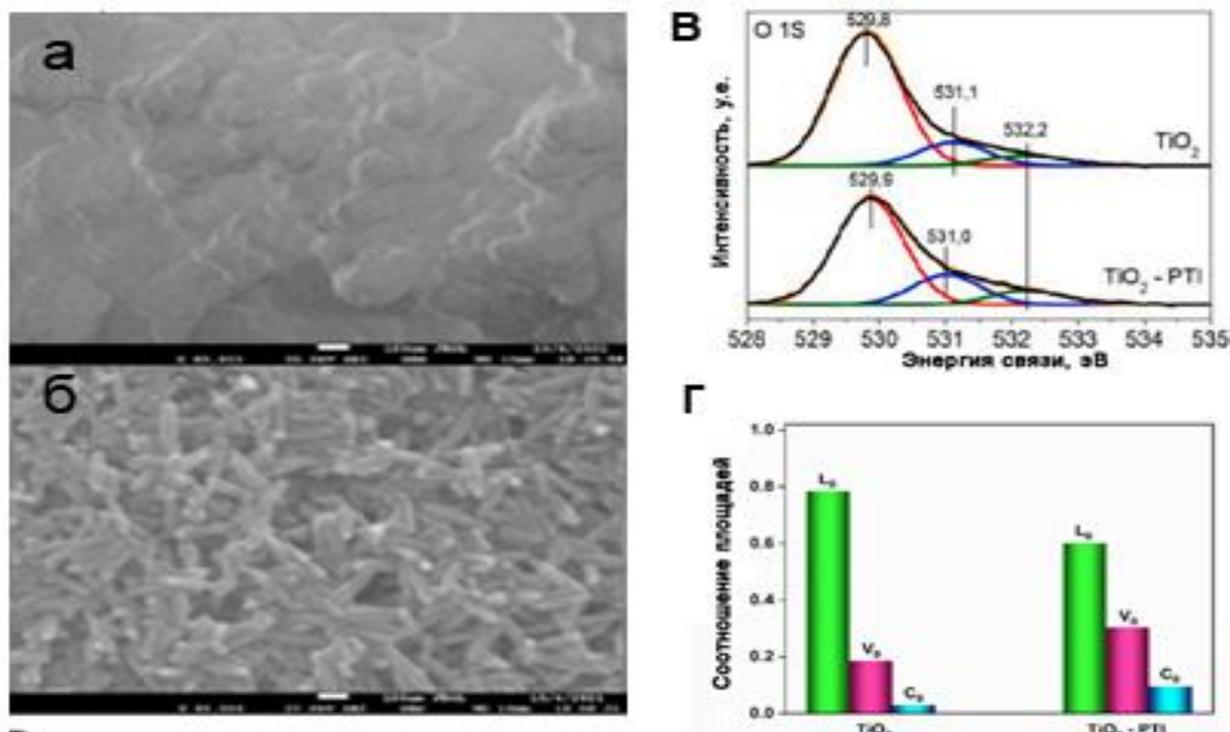


Рис. 27. СЭМ-микрофотографии *а* -  $TiO_2$ ; *б* -  $TiO_2/ПТИ$ ; *в* - РФЭС - спектры композита  $TiO_2-ПТИ$ ; *г* - гистограмма соотношения интегральных интенсивностей сигналов РФЭС O1s относящихся к кислородам кристаллической решетки ( $O_L$ ), кислородным вакансиям ( $O_V$ ) и поверхностным гидроксидом ( $O_H$ )

Модифицированная и немодифицированная оксидная фазы были использованы в качестве электроактивных материалов в составе печатного электрода (ПЭ). Графики Найквиста для  $TiO_2/ПТИ/ПЭ$ , ПТИ/ПЭ и  $TiO_2/ПЭ$  показаны на рис. 28а. Более низкое значение сопротивления для  $TiO_2/ПТИ/ПЭ$  обусловлено более быстрым переносом электронов между электролитом и поверхностью электрода, что свидетельствует о более высокой проводимости  $TiO_2/ПТИ/ПЭ$  по сравнению с немодифицированным ПЭ. Расчитанная площадь электроактивной поверхности  $TiO_2/ПТИ$  составил  $0,0945 \text{ см}^2$ , что в 1,4 раза больше, чем у  $TiO_2/ПЭ$  ( $0,0675 \text{ см}^2$ ), и в 2,3 раза больше, чем у ПТИ/ПЭ ( $0,0405 \text{ см}^2$ ), и в 3,5 раза больше, чем у чистого ПЭ ( $0,027 \text{ см}^2$ ). Более высокая чувствительность к току наблюдалась для  $TiO_2/ПТИ$ . Пиковый окислительно-восстановительный ток для  $TiO_2/ПТИ/ПЭ$  был в 3,30 раза выше, чем для обычного ПЭ, в 1,83 раза выше, чем для ПТИ/ПЭ, и в 1,38 раза выше, чем для  $TiO_2/ПЭ$ , что указывает на лучший перенос электронов на поверхности модифицированного электрода из-за увеличения площади поверхности (рис. 28б). Сформированный таким образом электрод позволил разработать аналитический метод определения важного инсектецида с чрезвычайно низким нижним пределом обнаружения –  $8,42 \text{ нмоль/л}$ .

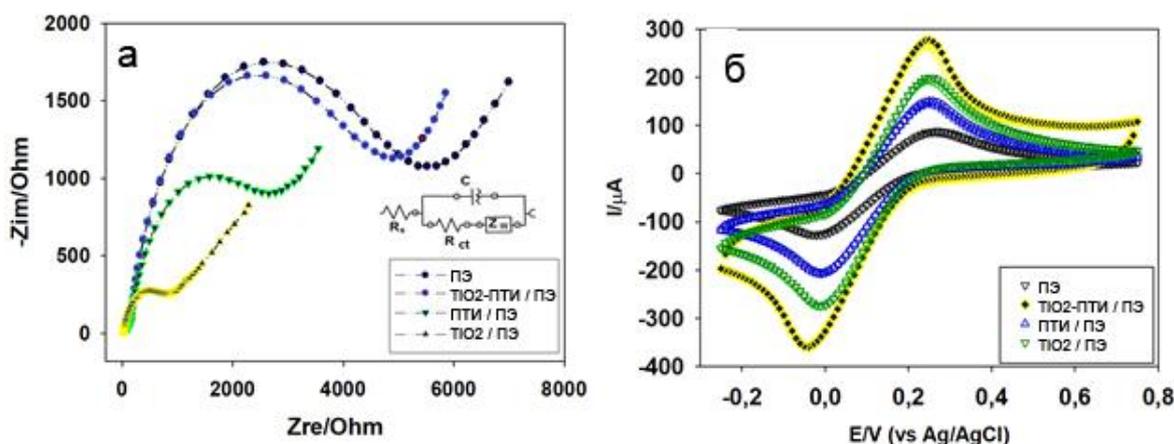


Рис. 28. *a* - Графики Найквиста для сенсоров на основе ПЭ, ПТИ/ПЭ,  $\text{TiO}_2/\text{ПЭ}$  и  $\text{TiO}_2\text{-ПТИ/ПЭ}$  в диапазоне частот 0,01–10 кГц; *б* - Циклические вольтамперограммы (ЦВА) тех же электродов при скорости сканирования  $0,1 \text{ В с}^{-1}$  в 5 ммоль/л  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  0,1 моль/л растворе KCl

Тщательно исследовано влияние гидротермальной обработки *in situ* синтезированного пероксида цинка. Образец ZnO, полученный таким образом продемонстрировал существенное смещение рефлексов РФА в правую сторону, относительно рефлексов химически чистого образца. Подобные кристаллохимические изменения свидетельствуют о серьезном изменении кристаллической решетки оксида. Сравнение объема кристаллической решетки для ZnO (ICSD 00-0075-1526)  $46,6 \text{ \AA}^3$  и для полученного образца ZnO  $47,6 \text{ \AA}^3$  (рис. 1 А), согласуется с гипотезой. Эти изменения параметров решетки могут быть интерпретированы как первый признак наличия дефектов в структуре ZnO типа вюрцит. (рис. 29б)

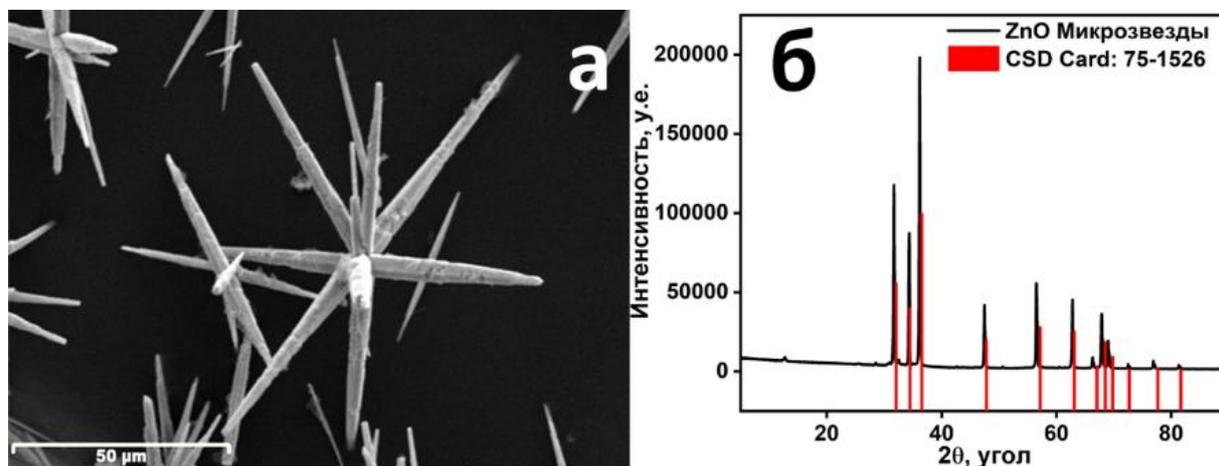


Рис. 29. *a* - СЭМ-микрофотографии микрозвезд ZnO; *б* - Рентгеновская дифрактометрия образца микрозвезд ZnO

Спектр УФ-поглощения демонстрирует широкую полосу в диапазоне от 340 до 370 нм (рис. 30а), соответствующую переходу электронов между валентной зоной и зоной проводимости. Рассчитанная ШЗЗ ZnO оказалась равна 3,16 эВ, что существенно ниже стандартной ШЗЗ для чистого оксида равной 3,4 эВ. Кроме того, спектры фотолюминесценции полученного оксида демонстрируют полосу испускания с максимумом при 667 нм. Данная полоса соответствует кислородным вакансиям ( $\text{V}_\text{O}$ ). Полосу же с максимумом при 777 нм,

можно отнести к цинковым вакансиям ( $V_{Zn}$ ) (рис. 30б). В чистом оксиде цинка зарегистрированы сигналы, при значениях гиромагнитного отношения 1,96, 2,00 и 2,03 и с шириной линии, варьирующейся от 0,4 мТл до 1 мТл. Сигнал при  $g = 2,00$ , близкий к сигналу свободного электрона, часто приписывается неспаренному электрону на месте кислородной вакансии. Сигнал сильного поля с  $g = 1,96$  относится либо к мелким донорным центрам, таким как ионизированные атомы примеси в кристаллических решетках ZnO, либо к неспаренному электрону на месте кислородной вакансии, так как в некоторых случаях неспаренные электроны располагаются на кислородных вакансиях. Хотя существуют серьезные разногласия относительно назначения кислородных вакансий, было довольно точно установлено, что интенсивная полоса резонанса при  $g = 1,96$ , обусловлена вовсе не кислородными вакансиями, как это обычно наблюдается для ZnO. Этот сигнал связан с неглубокими донорными центрами, и его интенсивность тесно коррелирует с электропроводностью. (рис. 30в). В совокупности, вышеуказанные данные свидетельствуют о получении фазы оксида цинка с существенно большим содержанием вакансий цинка, чем коммерчески доступный оксид цинка.

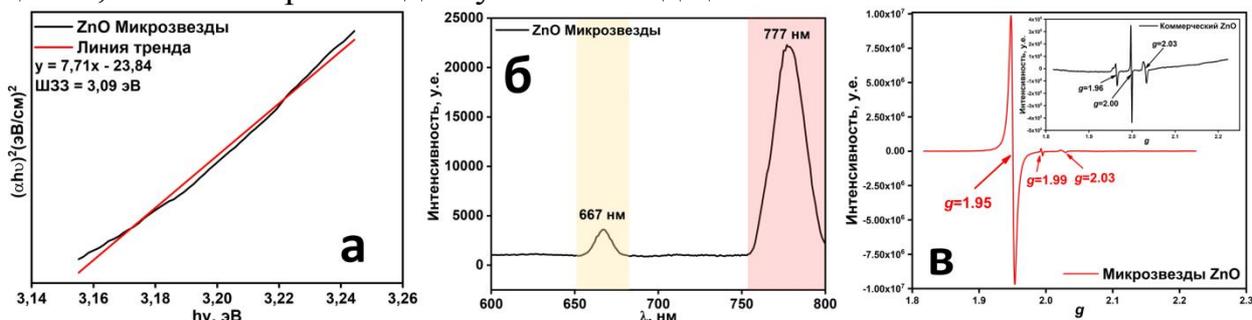


Рис. 30. *а* - График Кубелки-Мунка микрозвёзд ZnO; *б* - ФЛ-спектры микрозвёзд ZnO; *в* - ЭПР-спектры микрозвёзд ZnO и коммерчески доступного образца чистого ZnO

Использование микрозвёзд в качестве электроактивного материала для сенсорики в составе угольно-пастового электрода показало отличные вольтамперные и импедансные характеристики, что позволило применить его для определения витамина B2 (рибофлавина). Определение проводили при содержании 5% ZnO в УПЭ методами дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВА) (рис. 31). Разработанный метод определения витамина позволил обнаруживать его в широком диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л с пределом обнаружения до 0,25 мкмоль/л. Высокая стабильность результатов и селективность в присутствии мешающих агентов также явились отличным показателем высоких электроактивных свойств микрозвезд оксида цинка.

Сопоставление результатов разработки электрохимических сенсоров на основе различных электроактивных субстратов примененных в качестве добавки в угольно-пастовый электрод выявил следующую закономерность: наилучшей чувствительностью обладают материалы с четко выраженной гетерогенной структурой. Субстраты, представленные в виде гомогенной фазы: оксида, двойного оксида, купрата редкоземельного элемента, фосфата титана

или медь-допированного политриазинимида, находятся в нижней части ряда чувствительности.

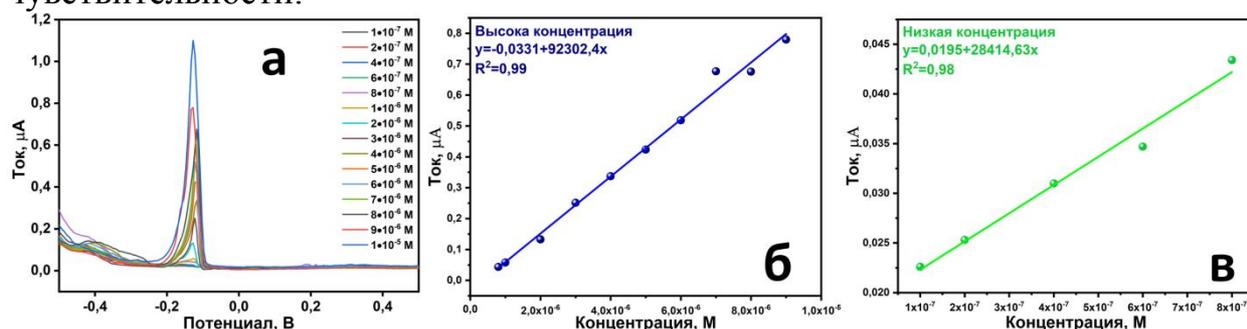


Рис. 31. *a* - Дифференциальные импульсные вольтамперограммы в BRBS при pH 2 для различных концентраций рибофлавина; *б* и *в* - калибровочные графики зависимости тока DPV ( $I_{pa}$ ) от концентрации рибофлавина при высоких и низких концентрациях соответственно

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксиды переходных металлов и редкоземельных элементов остаются ключевым компонентом функциональных материалов, а исследования в этой области формируют задел для будущих инноваций в науке и технике. Оксиды переходных металлов, рассмотренные в данной работе, рассматривались как сорбенты, подложка катализаторов реакции кросс-сочетания, фото- и электроактивные материалы. В работе представлены научно-обоснованные подходы к модификации оксидов переходных металлов, позволяющие формировать функциональные материалы для практического применения в аналитических и технологических целях. Основные результаты работы следующие.

1. Впервые установлены термодинамические параметры сорбции 19 протеиногенных аминокислот с оксидом титана. Показано, что сорбция имеет энтропийно-движимый характер. Анализ фундаментальных параметров сорбции и сопоставление с расчетной геометрией аминокислот на модельных наночастицах однозначно указывает на преобладание связывания их оксидом через аммониевую группу. Определен изотопный эффект изменения физико-химических параметров дипептидов, который указывает на прямое участие протонов воды в сорбции биомолекул.

2. Разработан новый способ модификации поверхности анатаза путём сорбции известных и новых комплексов титана с органическими кислотами и создания возможности контролируемого прироста оксидной фазы и изменения удельного содержания гидроксильных групп на поверхности.

3. Разработана методика изокинетического депонирования изоморфных наночастиц оксида меди на подложку из оксида титана. Влияние подложки на реакцию кросс-сочетания подробно изучена для разного удельного содержания наночастиц оксида меди(II). Впервые подтверждено отсутствие влияния подложки на процесс реакции кросс-сочетания.

4. Создана новая методика гидротермального синтеза фотоактивных композитов оксидов переходных металлов с высококристаллическим аллотропом нитрида углерода – поли(триазин имидом). Установлено, что данный тип добавки способен сформировать устойчивые композиты с высокой степенью связывания оксида, и существенно повышать селективность фотоокисления.

5. Представлен новый подход формирования иерархически-структурированных аморфных гидратированных форм двойного оксида титана-фосфора из стабильных комплексов титана с органическими кислотами. Данные материалы оказались эффективны в разработке ЭХ-сенсора гербицида сулькотриона.

6. Осуществлена модификация оксидов РЗЭ при помощи электроактивного оксида меди(II) двумя способами: спеканием до стехиометрического купрата и механохимическим перетиранием с получением соответственно пористого кристаллического продукта и механической смеси. Показано улучшение электрохимического отклика по сравнению с исходными оксидами для обоих способов. Повышение отклика в первом случае связано с увеличением пористости, во втором – с ростом дефектности кристаллической решетки исходных оксидов.

7. Применение ПТИ в гидротермальном синтезе  $\text{TiO}_2$  для электрохимической сенсорики привело к введению вакансий кислорода в кристаллическую решетку, что позволило существенно уменьшить сопротивление, увеличить электрохимический отклик сформированного композита.

8. Сформирована методика получения высокодефектной кристаллической решетки оксида цинка из соответствующего пероксокомплекса. Гидротермальная обработка позволила получить кристаллическую решетку с вакансиями металла, и иерархически структурированный материал, который был использован для количественного определения витамина В2.

#### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Grishina M., Potemkin A., **Bolshakov O.**, Potemkin V. Theoretical study of the thermodynamic and kinetic factors influence on nanosized titanium dioxide particles growth features // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7. – № 3. – С. 53–60. (ВАК, 3 с./8 с.)

2. Grishina M., **Bolshakov O.**, Potemkin A., Potemkin V. Theoretical investigation of electron structure and surface morphology of titanium dioxide anatase nanoparticles // Computational and Theoretical Chemistry. – 2016. – V. 1091. – PP. 122–136. – <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.07.003>. (Q3 WoS/Scopus, 4 с./15 с.)

3. **Bol'shakov O.**, Potemkin V., Grishina M., Galushko A., Merzlov S., Morozov R., Shchelokov A., Popov V. Features of L-Amino acid adsorption on nanocrystalline anatase // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9. – № 1. – С. 5–15. – <https://doi.org/10.14529/chem170101>. (ВАК, 8 с./11 с.)

4. Shchelokov A., Palko N., Potemkin V., Grishina M., Morozov R., Korina E., Uchaev D., Krivtsov I., **Bol'shakov O.** Adsorption of Native Amino Acids on Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ : Physical Chemistry, QSPR, and Theoretical Modeling // Langmuir. – 2019. – V. 35. – PP. 538–550. – <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02007>. (Q2 WoS/Scopus, 6 с./13 с. – части статьи, посвящённые получению и характеристике материалов физико-химическими методами, а также изучению термодинамики сорбции)

5. Korina E., Naifert S., Morozov R., Potemkin V., **Bol'shakov O.** Study of Short Peptide Adsorption on Solution Dispersed Inorganic Nanoparticles Using Depletion

Method // JoVE. – 2020. – Article ID: 158. – 10 p. – doi:10.3791/60526. (Q3 WoS/Scopus, 8 c./10 c.)

6. Korina E., Naifert S., Palko N., Grishina M., Potemkin V., Morozov R., Adawy A., Merono R., Avdin V., Schelokov A., Popov V., **Bolshakov O.** Probing Adsorption of Dipeptides on Anatase in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O: Thermodynamics and Molecular Geometry // ChemPhysChem. – 2021. – V. 22 (24). – PP. 2550-2561. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cphc.202100540>. (Q3 WoS/Scopus, 7 c./12 c. – части статьи, посвящённые получению и характеристике материалов физико-химическими методами, а также изучению термодинамики сорбции)

7. Гейнц Н., Воробьев Д., Корина Е., Морозов Р., Авдин В., Белозерова А., **Большаков О.** Сорбция комплексов титана с органическими кислотами на оксиде титана (IV) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13. – № 2. – С. 79–88. – <https://doi.org/10.14529/chem210208>. (ВАК, 8 c./10 c.)

8. De Rycke E., Foubert A., Dubruel P., **Bolshakov O.**, De Saeger S., Beloglazova N. Recent advances in electrochemical monitoring of zearalenone in diverse matrices // Food Chemistry. – 2021. – V. 353. – Article ID: 129342. – 8 p. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129342>. (Q1 WoS/Scopus, 2 c./8 c.)

9. Korina E., Morozov R., Arkhipushkin I., Vorobiev D., Heintz N., Inyaev I., Adawy A., Mendoza R., Vasileva I., Dolinina T., Avdin V., Sozykin S., Schelokov A., Popov V., Strel'tsova E., **Bolshakov O.** Surface dehydroxylation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> // Inorganic Chemistry Communications. – 2021. – V. 126. – Article ID: 108478. – 7 p. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108478>. (Q2 WoS/Scopus, 5 c./7 c.)

10. Morozov R., Golovin M., Uchaev D., Fakhrutdinov A., Gavrilyak M., Arkhipushkin I., Boronin V., Korshunov V., Podgornov F., Taydakov I., Avdin V., Zherebtsov D., **Bolshakov O.** Polytriazine imide-LiCl semiconductor for highly efficient photooxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde // J. Chem. Sci. – 2021. – V. 133. – Article ID: 133. – 17 p. – doi:10.1007/S12039-021-01999-Y/FIGURES/12. (Q3 WoS/Scopus, 8c./17 c.)

11. El-Akaad S., Morozov R., Golovin M., **Bolshakov O.**, De Saeger S., Beloglazova N. A novel electrochemical sensor for the detection of fipronil and its toxic metabolite fipronil sulfone using TiO<sub>2</sub>-polytriazine imide submicrostructured composite as an efficient electrocatalyst // Talanta. – 2022. – V. 238. – № 2. – Article ID: 123025. – 9 p. – doi:10.1016/j.talanta.2021.123025. (Q1 WoS/Scopus, 3 c./9 c.)

12. Chernukha A., Zirnik G., Mustafina O., Nekorysnova K., Abramyan N., Grigoreva A., **Bolshakov O.** Covalent doping of g-c<sub>3</sub>n<sub>4</sub> with the benzo[c][1,2,5]-chalcogenadiazole acceptor blocks: photocatalysis and electronic structure // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. – 2022. – V. 14. – PP. 96–112. – <https://doi.org/10.14529/chem220410>. (ВАК, 10 c./17 c.)

13. Korina E., Abramyan A., **Bolshakov O.**, Avdin V., Savić S., Manojlović D., Stanković V., Stanković D. Microspherical Titanium-Phosphorus Double Oxide: Hierarchical Structure Development for Sensing Applications // Sensors. – 2023. – V. 23 (2). – Article ID: 933. – 15 p. – <https://doi.org/10.3390/s23020933>. (Q1 WoS/Scopus, 7 c./15 c.)

14. Vorobiev D., Heintz N., Korina E., Grafov O., Gusev S., Abramyan A., Avdin V., **Bol'shakov O.** Testing the support effect on deposited CuO nanoparticles in Ullmann reaction // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – V. 151. – Article ID: 110608. – 8 p. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110608>. (Q1 WoS/Scopus, 6 c./8 c.)
15. Korina E., Heintz N., Grafov O., Adawy A., Abramyan A., **Bol'shakov O.** Molten salt Cu(I) intercalation into the poly(triazine imide) for the electrochemical sensing of nitrite // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2023. – V. 140. – 12 p. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.54537>. (Q2 WoS/Scopus, 6 c./12 c.)
16. Korina E., Karaberova A., **Bol'shakov O.**, Bulatova E., Golovin M., Abramyan A., Stanković D.M. Enhancing Adrenaline Sensing with Lanthanum Cuprate: A Promising Approach for a Novel Sensor // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2024. – V. 171. – № 1. – Article ID: 017513. – 8 p. – <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad1ecb>. (Q2 WoS/Scopus, 5 c./8 c.)
17. Korina E., Karaberova A., **Bol'shakov O.**, Golovin M., Kuznetsov M., Stanković D. Zero-waste preparation of mixed oxides for submicromolar sensing of Bentazone pesticide // *Environmental Pollution*. – 2024. – V. 345. – Article ID: 123494. – 10 p. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123494>. (Q1 WoS/Scopus, 5 c./10 c.)
18. Tarasova N., Khanov M., Vorobiev D., Abramyan A., Uchaev D., Sozykin S., **Bol'shakov O.** Fly-Ash Cenosphere as Non-Porous Ag-Nanoparticle Support for Epoxidation of Styrene // *ChemistrySelect*. – 2024. – V. 9. - Article ID: e202401003. – 9 p. - <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/slct.202401003>. (Q3 WoS/Scopus, 5 c./9 c.)
19. Abramyan A., Golovin M., Zakharchenkova V., Lalov A., Stanković D., **Bol'shakov O.** Sensing reaching the stars: mild condition ZnO defect development for vitamin detection // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2024. – <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06020-3>. (Q2 WoS/Scopus, 6 c./11 c.)
20. Способ получения фотокатализатора реакции разложения воды на основе молекулярно-допированного нитрида углерода / Чернуха А.С., **Большаков О.И.**, Зирник Г.М., Некорыснова Н.С., Мустафина К.Э., Пашнин Д.Р., Дюкова О.В. Патент на изобретение RU 2791361 C1, 07.03.2023. Заявка № 2022113353 от 19.05.2022.
21. Способ получения композитного наноразмерного фотокатализатора на основе диоксида титана и политриазинимида / Головин М.С., Захарченкова В.П., Миронова А.Т., Морозов Р.С., **Большаков О.И.** Патент на изобретение № 2819640, 22.05.2024. Заявка № 2023131867 от 05.12.2023.

**Большаков Олег Игоревич**

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ В МОДЕЛИРОВАНИИ  
И МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1.4.4. Физическая химия

**А в т о р е ф е р а т**  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 12.09.2024. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. 2. Тираж 100 экз. Заказ 268/323.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика в типографии Издательского центра ЮУрГУ.  
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.