

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию **Большакова Олега Игоревича**
«НОВЫЕ ПОДХОДЫ В МОДЕЛИРОВАНИИ И МОДИФИКАЦИИ
ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ», представленную на
соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Большакова Олега Игоревича относится к области физической химии и посвящена синтезу и изучению состава, структуры, функциональных свойств наноструктурированных материалов, изучению закономерностей между морфологией, структурой, фазовым составом и фотокаталитическими и электрохимическими свойствами. Объекты диссертации – это серия наноструктурированных систем на основе диоксида титана, который является ключевым полупроводниковым материалом с широким применением в биосенсорах и имплантах, однако большинство исследований по его сорбции аминокислот и пептидов остаются качественными. В данной работе представлен новый метод контролируемого роста оксида титана, что позволяет изменять количество поверхностных гидроксильных групп. Представлены данные о формировании оксида меди (II) на подложке из оксида титана и природе реакционных центров на границе фаз в реакции Ульмана. Также исследованы композиты оксида титана с графитированным нитридом углерода, что улучшило фотосвойства для фотоокисления бензилового спирта. Наконец, разработаны новые подходы к синтезу дефектных оксидов для создания высокоселективных электрохимических сенсоров и иерархически-структурированных материалов для анализа биологически активных соединений.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы, включающего 730 ссылок на работы зарубежных и отечественных ученых. Диссертация состоит из 334 страниц, 98 рисунков, 38 таблиц.

Во **Введении** автор описывает современное состояние дел в исследуемой области, определяет актуальность работы, формулирует основные научные положения и результаты, научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Кратко описаны методология и методы диссертационного исследования, степень достоверности и апробации результатов, личный вклад автора.

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки новых недорогих и эффективных композиционных и гибридных материалов на основе оксидов переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве катализаторов, сорбентов и

сенсоров, при этом не уступающих по эффективности существующим коммерческим аналогам. В приоритете ставятся подходы по разработке методов их получения и модификации, которые делятся на объемные и поверхностные. Объемные модификации изменяют свойства всей массы материала, включая синтез нестехиометричных и высокоэнтропийных материалов. Поверхностные модификации фокусируются на изменении поверхности, включая формирование композитов и прививку органических молекул, что особенно важно для создания биофункциональных поверхностей. Кроме состава и свойств, важной характеристикой является структурная регулярность, которая может проявляться в формировании частиц различных размеров или более сложных иерархических структур. Эта регулярность способствует повышению прочности, проводимости и увеличению числа активных центров.

В качестве основных элементов *научной новизны* диссертации можно выделить следующее постулаты: получены новые термодинамические параметры сорбции аминокислот и пептидов на оксиде титана; предложен механизм сорбции дипептидов при использовании растворителей различной природы; установлено, что сорбция позволяет контролируемо увеличивать оксидную фазу диоксида титана без потери кристаллических характеристик, сопровождаясь дегидроксилированием поверхности; получены новые данные о каталитической активности наночастиц оксида меди на подложке из оксида титана; разработан метод синтеза смешанной фазы двойного диоксида титана-фосфора с «фруктовой» морфологией, обладающего электроактивностью для сенсоров на гербицид; получены новые данные о электрокаталитическом окислении биологически активных соединений пористых купратов редкоземельных элементов; получены композиты на основе диоксида титана и политриазинамида, увеличивающие содержание кислородных вакансий и адаптированные для электрохимических сенсоров различных веществ.

Теоретическая и практическая значимость работы основана на данных об исследовании средства биологически активных соединений на нанокристаллическом материале, выявлена роль аммониевой группы цвиттериона в координации с оксидом металла. Установлены геометрия и термодинамические параметры сорбции аминокислот и пептидов, подтверждено, что протон является ключевым медиатором сорбции. Разработан метод контролируемого роста оксидной фазы через хемосорбцию водорастворимых комплексов титана с органическими кислотами, что привело к частичному дегидроксилированию поверхности. Получены высокоселективные композитные фотокатализаторы на основе поли(триазинимида) и гематита для окисления бензилового спирта. Предложены новые методики внедрения дефектов в кристаллическую решетку оксидного материала, что увеличивает проводимость и электроактивность. Внедрение

дефектов осуществляется с помощью полимерных титановых инертных и пероксокомплекса металла. Разработаны пористые купраты редкоземельных элементов для определения биологически значимых субстратов, таких как адреналин и эналаприл малеата.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность. Достоверность полученных результатов подтверждается обширным набором экспериментальных данных и современными методами исследования, соответствующими поставленным целям и задачам. Научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в данной работе, надежно обоснованы в контексте исследуемых явлений и процессов для всех рассматриваемых веществ, для которых эти явления являются типичными. Не выявлено противоречий между сформулированными положениями и современными концепциями в области физической, неорганической и коллоидной химии, а также смежных дисциплин. Подготовка, статистический анализ и интерпретация полученных результатов были выполнены с применением современных методов обработки данных и статистического анализа. В исследовании использовались паспортизованные химические вещества, материалы и оборудование с лицензированным программным обеспечением. Достоверность результатов подтверждается многократной научной экспертизой в процессе рецензирования статей, оценки проектов на гранты и научных отчетов, а также представлением результатов на конференциях и конкурсах различного уровня.

К *значимым и новым результатам* относятся следующие *положения, выносимые на защиту*: 1. 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 оксидов металлов. 3. Новый подход в оценке каталитической активности оксида меди (II) на подложке диоксида титана. 4. Особенности формирования новых композитов на основе оксидов металлов с неметаллическим полупроводником – поли(триазин имида). 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 оксида металла для

увеличения электрокаталитических свойств оксидных материалов для электрохимической сенсорики.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы. В первую очередь рассмотрены особенности адсорбции биологических молекул на поверхности диоксида титана, механизмы взаимодействия с аминокислотами и пептидами, какие методы функциональной модификации поверхности оксида титана существуют. Установлены факторы, влияющие на активность соединений меди в реакции Ульмана, фотокаталитическую активность. Рассмотрены работы по синтезу оксидов переходных металлов для получения электрохимических сенсоров, каким образом модификация наноструктур влияет на эффективность сенсорики.

Во **второй главе** подробно рассмотрены применяемые автором экспериментальные методики и методы исследования. Получение материалов базируется на методиках золь-гель технологии и гидротермального синтеза, которые позволяют варьировать большое число параметров и регулировать состав и свойства материалов. Далее в главе приведен используемый в диссертации современный и достаточный комплекс методов исследования образцов, что гарантирует адекватность и достоверность полученных результатов. Корректно описаны эксперименты по изучению каталитических и электрохимических свойств материалов.

В **третьей главе** рассматриваются процессы адсорбции аминокислот и пептидов на частицах диоксида титана, изучено влияние различных условий адсорбции, проведен анализ механизма и оценка термодинамических параметров адсорбции аминокислот, установлено влияние природы растворителя на адсорбцию дипептидов. Представлен блок работ по моделированию комплексообразования аминокислот и дипептидов с наночастицами диоксида титана.

В **главе четыре** упор сделан на изучение хемосорбции комплексов титана с органическими кислотами и дегидроксилирование поверхности оксида титана, рассмотрены результаты экспериментов по адсорбции молекулярных комплексов титана с органическими кислотами, комплексами металлов, в том числе, термическим анализом и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией установлены процессы эволюции структуры, проанализированы данные об остаточных гидроксильных группах.

В **пятой главе** проведено комплексное обсуждение каталитических свойств оксида меди в модельной реакции Ульмана. Проведен подбор условий синтеза и равномерного распределения наночастиц на носителе, установлено влияние концентрации прекурсора, природы среды на каталитическую активность.

Глава шесть посвящена разработке новых композиционных материалов для селективного фотокатализа в модельной реакции окисления бензилового спирта до бензальдегида. Разработана методика синтеза наночастиц $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ПТИ}$, установлено влияние соотношения компонентов, времени гидротермальной обработки и температуры на строение и морфологию катализаторов.

В **седьмой главе** рассмотрены процессы формирования развитой морфологии двойных оксидов с целью получения электрохимических сенсоров для анализа сульфотриона в воде. Описана методика получения двойного оксида титана и фосфора. Установлена электроактивность, существенно повышающая электрохимический отклик по сравнению с немодифицированными системами. Показано влияние температурной обработки на структуру, морфологию и проводимость систем.

Восьмая глава направлена на установление закономерностей возникающих при образовании дефектов кристаллической решетки оксидов металлов. Использование механохимической активации позволило получить смеси оксидов европия и меди для электрохимического определения бентазона. Подбор условий синтеза позволил получить микровзвездчатый оксид цинка для электрохимического определения витамина В2.

В целом, диссертация написана хорошо, оформлена в соответствии с требованиями, иллюстративный материал информативен. Работа является подготовленным, аккуратно проведенным научным исследованием.

По тексту возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Проводилась ли оценка заряда молекул аминокислот, пептидов и диоксида титана, например, исходя из значений изоэлектрических точек, в условиях проведения сорбции? Как наличие одноименных или разноименных зарядов согласуется с экспериментальными данными адсорбции?
2. На основании экспериментальных данных и расчета термодинамических функций сделан вывод о физической сорбции аминокислот на поверхности диоксида титана, в то время как моделирование раскрывает механизм химической сорбции путем комплексообразования аминокислот с наночастицами, следует уточнить как соотносятся эти исследования, и является ли термодинамически выгодным взаимодействие «аминокислота-аминокислота» в случае полимолекулярной адсорбции по теории БЭТ?
3. Какими методами были определены концентрации аминокислот, дипептидов и комплексов титана в растворе до адсорбции и/или после адсорбции? Какой диапазон погрешности?

4. В диссертации никак не комментируются термодинамические параметры сорбции молекулярных комплексов титана на нанокристаллическом оксиде титана (Таблица 4.2-1), как сопоставляются данные о положительном изменении энергии Гиббса для TiBALDH и предложенном механизме хемосорбции? Механизмы сорбции других комплексов не обсуждаются.
5. В связи чем образец диоксида титана Aeroxide® P25 был выбран в качестве носителя для наночастиц оксида меди, в то время как в главах 3 и 4 описаны результаты получения диоксида титана собственного производства? Каким образом изокINETические и изохорные условия влияют на синтез наночастиц оксида меди, их размер, выход и тд? Подтвердилась ли гипотеза, что кинетически идентичные условия будут способствовать образованию наночастиц одинаковой морфологии? Утверждение, об одинаковой каталитической активности наночастиц, что косвенно подтверждает их морфологическое сходство во всей серии, на взгляд оппонента, недостаточно обосновано.
6. Влияет ли внесение частиц оксида цинка в виде микрозвезд в структуру электродов на их морфологию? Происходит ли их разрушение? Сравнивались ли электрохимические свойства со сферическими частицами? Как, по мнению автора, происходит перенос электронов от центра к лучам звезды или наоборот?

Указанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла качественную и достаточную апробацию на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 2 патента и 19 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности «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».

Таким образом, работа Большакова Олега Игоревича на тему «Новые подходы в моделировании и модификации поверхности оксидов переходных металлов» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи получения эффективных катализаторов и сенсоров, которая имеет существенное значение для развития химического и фармацевтического секторов РФ, обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для докторских диссертаций. Выводы достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, изложенным в «Положении о присуждении ученых степеней» (пп. 9–14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), и ее автор, Большаков Олег Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент –

Директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий, ведущий научный сотрудник химико-биологического кластера федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», Университет ИТМО, Кронверкский пр., д.49, лит. А, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 197101.

доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцент

телефон 89992435393

e-mail: krivoshapkin@itmo.ru

05.12.2024

Павел Васильевич Кривошапкин

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

05.12.2024

Павел Васильевич Кривошапкин

Подпись Кривошапки
удостоверяю
Менеджер ОПС
Пономарева О.В

