

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе **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

Актуальность работы. Оксиды переходных металлов (ОПМ), как наиболее многочисленный и изученный подкласс полупроводниковых материалов до сих пор является доступным субстратом для модификации и практического применения. Основа функционала ОПМ – свойства поверхности или граница раздела фаз, на которой происходят процессы массо- и зарядопереноса, сорбции, химических превращений. В связи с этим, усилия направленные на получение знаний о формировании и модификации поверхности ОПМ являются залогом успешного их будущего применения на практике. За последние десятилетия накоплен обширный опыт в области модификации поверхности ОПМ, приведший к появлению новых высокоэффективных катализаторов, люминесцентных материалов, биосовместимых поверхностей, фото- и электроактивных элементов. Перечень подходов для модификации поверхности ОПМ весьма широк: допирование, формирование гетеропереходов, ковалентное связывание органических молекул, создание структур типа “core-shell” и т.д. Разработанные методы обеспечили существенное улучшение свойств функциональных материалов на основе ОПМ, но оставили ряд нерешенных проблем, касающихся теоретического осмысления моделирования и модификации поверхностей. В частности, остаются дискуссионными вопросы, касающиеся термодинамики и топологии иммобилизации белковых молекул и их составных частей на ОПМ. Десятилетиями ведутся дискуссии о роли поверхностных гидроксильных групп в процессе фотокатализа с участием ОПМ. Невьясненной до конца остается роль подложки в

гетерогенном катализе и наличие каталитических центров разной «силы». Серьезным ограничением в гетерогенном фотокатализе считается селективность, сужающая его применимость для некоторых препаративных задач. В данной работе предпринята попытка решения некоторых актуальных проблем в области модификации поверхности ряда ОПМ и исследования их свойств, что в итоге обеспечит условия значительного расширения областей применения и повышения эффективности функциональных устройств на их основе.

В работе применены современные методы исследования получаемых материалов: синхронный термический анализ, порошковый рентгенофазовый анализ, сканирующая, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионный элементный микроанализ, оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, УФ-видимая, рентгено-флуоресцентная спектроскопии, электрохимическая импедансная спектроскопия и циклическая вольтамперометрия.

С учетом изложенного, тема настоящей диссертационной работы представляется несомненно актуальной, а выбор объектов и методов исследования – вполне обоснованными.

Структура диссертации, анализ новизны и основных результатов

Диссертационная работа Большакова О.И. состоит из введения, восьми глав, выводов, списка литературы из 730 наименований отечественных и зарубежных авторов. Диссертация изложена на 334 страницах текста, содержит 38 таблиц и 98 рисунков.

Во введении обосновываются цель и задачи исследования, включая использованные методы и приемы. Введение также включает выносимые на защиту положения, оценку достоверности результатов и личного вклада.

В первой главе представлены результаты анализа отечественной и зарубежной литературы по проблеме физикохимии сорбции аминокислот и пептидов на ОПМ, модификации поверхности ОПМ для применения в

гетерогенном катализе, фотокатализе, методах получения композитных материалов на основе ОПМ, потенциальных направлениях их применения.

Во второй главе, посвященной экспериментальной части работы, описаны материалы и реагенты, методики исследования, а также описание инструментальных физико-химических методов, использованных в настоящем исследовании. В главе также описаны подробные методики экспериментов по фотокаталитической активности синтезированных материалов.

В третьей главе приведены общие закономерности сорбции белка на диоксиде титана, проанализировано поведение составляющих его аминокислот и ряда дипептидов, определены общие термодинамические и геометрические параметры их сорбции. Приведенный обширный скрининг сорбции биологически-активных молекул на оксидном субстрате представлен впервые. Приведены ряды сродства аминокислот к оксиду титана и проанализирован изотопный эффект сорбции при смене растворителя с протиевой воды на дейтериевую.

В четвертой главе представлены результаты оригинального приема модификации поверхности оксида титана путем контролируемой сорбции водорастворимых комплексов титана. Предложенный подход является перспективным для широкого круга ОПМ, используемых в сорбционных процессах и фотокатализе.

В пятой главе рассмотрена проблема равномерности каталитических центров в гетерогенном катализе на примере каталитической активности ионов меди в гетерогенной реакции Ульмана с точки зрения влияния оксидной подложки. При этом изучена удельная активность (число оборотов) меди в широком диапазоне ее содержания. Подобный подход подтвердил равномерность реакционных центров, и является интересным новаторским решением в оценке активности гетерогенных катализаторов.

В шестой главе рассмотрен новый фотокатализатор на основе ОПМ. Показано, что важным способом увеличения его функциональности является

формирование гетеропереходов. Для этого впервые был применён органический полупроводник – поли(триазин имид), использование которого привело к существенному улучшению структуры формируемых оксидов и плотному межфазному контакту.

В седьмой главе рассмотрены примеры применения оксидных материалов и их производных в электрохимической сенсорике. На примерах купратов редкоземельных металлов, полученных при температуре ниже температуры плавления бинарного оксида, показано сохранение их микропористости. Материалы показали более высокие электроаналитические характеристики, чем исходные оксиды. В свою очередь, двойной оксид титана-фосфора продемонстрировал существенное увеличение электрохимического отклика для образца с более отчетливой морфологией.

В восьмой главе представлен ряд оксидных материалов полученных с увеличенным числом дефектов кристаллической решетки. Внедрение дефектов продемонстрировало существенное увеличение электрохимического отклика по сравнению с немодифицированной оксидной фазой.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам проведенных исследований, которые в целом соответствуют поставленной цели и сформулированным задачам.

Научная новизна результатов

В настоящей диссертационной работе впервые:

- установлены физико-химические закономерности сорбции составных частей белка – аминокислот и пептидов оксидом титана;
- на примере большой выборки аминокислот и пептидов выявлены общие закономерности сродства биологических молекул к оксидным материалам;
- предложен оригинальный метод модификации поверхности оксидного материала контролируемой адсорбцией молекулярных комплексов титана;

- исследована зависимость каталитической активности изолированных атомов меди на оксидной подложке в гетерогенном катализе и определены общие закономерности ее изменения;

- предложен новый способ контролируемого изменения удельного содержания гидроксильных групп на поверхности оксида титана, играющих ключевую роль в сорбции и фотокатализе;

- предложены новые способы увеличения электроактивности гетерогенных материалов на основе ОПМ для электрохимической сенсорики.

Практическая значимость работы

Разработанные в диссертации подходы к модификации ОПМ существенно дополняют инструментарий создания новых гетерогенных катализаторов. Существенное расширение области применения оксидов редкоземельных материалов в области электросенсорики позволяет решить проблемы определения различных биологически-значимых веществ и в связи с этим могут быть применены для контроля и мониторинга широкого ряда аналитов. Представленные в работе результаты могут представлять интерес для организаций, занимающихся исследованием биологически-совместимых неорганических материалов, таких как: Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эммануэля, ФГУ «Московский научно-исследовательский онкологический институт им. П.А. Герцена. Результаты, связанные с контролируемой модификацией поверхности и повышением удельной каталитической активности могут быть интересны Институту катализа СО РАН имени Г.К. Борескова и Институту химии твердого тела УрО РАН. Разработки в области электроактивных материалов могут быть полезны сотрудникам Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, а также Института физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина.

Текст диссертации написан достаточно ясным языком. Основные результаты, полученные различными физико-химическими методами, в

целом согласуются между собой и с имеющимися литературными данными. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы.

По материалам диссертационной работы опубликовано 19 статей в журналах, включенных в Перечень, рекомендованный ВАК, а также 2 патента РФ. Работа хорошо апробирована на ряде Международных и Всероссийских научных конференциях.

Вопросы и замечания по содержанию и оформлению работы

1. Хочется получить пояснения по поводу заключения, приведенного на с.84, “Рассчитанные значения ΔH указывают на эндотермическую природу адсорбции аминокислот ($\Delta H > 0$), что означает, что процесс обусловлен энтропией и, вероятно, связан с конформационными изменениями аминокислот или замещением гидратного слоя на поверхности сорбента”.
2. В работе фактически отсутствуют обобщения, связанные с влиянием модификации поверхности изученных оксидов металлов (титана, цинка, меди, лантана, самария) на их поведение и свойства, включая учет различий и особенностей их физико-химической природы.
3. В работе кроме заявленных оксидов переходных металлов объектами исследований выступали также купраты лантаноидов (самария, лантана). В какой мере распространяются выявленные закономерности модификации поверхности на эти соединения?
4. Каким образом определялся уровень дефектности в ОПМ и найдена ли его связь с сенсорными свойствами синтезированных композиций?
5. Для используемого двойного оксида титана-фосфора в работе отсутствует химическая брутто-формула и элементный состав и, на взгляд оппонента, слабо представлена его аттестация.
6. Отсутствует часть пояснений для обозначений в формуле 3.2-1. Приведенное на с. 78 выражение для изотермы БЭТ написано некорректно.

7. В диссертации встречаются неудачные выражения, жаргонизмы (физисорбируется, с.121), орфографические ошибки (с. 8, 13, 76, 94,124, 136, 138, 144, 147). Заголовок к таблице 6.1-1 неудачен и на нее нет ссылки в тексте диссертации.

8. Необоснованно усложнена нумерация рисунков, таблиц, формул, имеющая фактически пятиступенчатый характер (например, 7.2.1.3-1), а в приведенный перечень сокращений и условных обозначений включены не все сокращения (Pe, Тур, Тум, Val и т.п.), что в итоге усложняет знакомство с диссертацией.

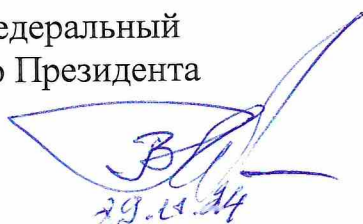
9. Заключение и выводы к главам 4, 5, 6 очень скупы и малосодержательны. Это же в определенной мере касается и общего заключения по работе, в полной мере не отражающего ее результатов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация О.И. Большакова «Новые подходы в моделировании и модификации поверхности оксидов переходных металлов» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. По актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости полученных результатов, сделанных выводах рассматриваемая диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, в частности, пунктам: 1 - Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений..., 2 - Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем..., 3 - Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, 4 - Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств....

Таким образом, диссертация Большакова Олега Игоревича «Новые подходы в моделировании и модификации поверхности оксидов переходных металлов», представленная на соискание учёной степени доктора химических наук, подготовлена на актуальную тему, содержит новые научные результаты и полностью отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям, соответствует пп. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 25 января 2024 г, предъявляемым к докторским диссертациям, в ней решены актуальные физико-химические задачи по разработке новых подходов в модификации поверхности и целенаправленном изменении свойств оксидов переходных металлов, а её автор – Большаков Олег Игоревич – заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической и
коллоидной химии федерального
государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования “Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина”
Тел.: +7(343)375-93-18
e-mail: v.f.markov@urfu.ru



Марков Вячеслав Филиппович

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



Марков Вячеслав Филиппович

Подпись В.Ф. Маркова удостоверено

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

