

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 25.12.2024 № 51

О присуждении Большакову Олегу Игоревичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени доктора химических наук.

Диссертация «Новые подходы в моделировании и модификации поверхности оксидов переходных металлов» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 11 сентября 2024 г. (протокол заседания №51П) диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Большаков Олег Игоревич, 22.06.1984 года рождения, в 2006 году окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Челябинский государственный университет» по специальности «Химия».

Диссертацию на соискание учёной степени кандидата химических наук на тему «Синтез и свойства 4-замещенных 5*H*-1,2,3-дитиазолов» защитил в 2009 г. в диссертационном совете Д 002.222.01, созданном на базе Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

В 2017 г. окончил докторантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Соискатель работает в должности старшего научного сотрудника научно-образовательного центра «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет

(национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена на кафедре экологии и химической технологии и в НОЦ «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по повышению конкурентоспособности ведущих российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, реализуемый в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 16 марта 2013 года № 211 «О мерах государственной поддержки ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров» («Проект 5-100»). 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).

Научный консультант – доктор химических наук, профессор Авдин Вячеслав Викторович, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», заведующий кафедрой экологии и химической технологии, директор научно-образовательного центра «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:

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

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

3) Кривошапкин Павел Васильевич, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», научно-образовательный центр химического инжиниринга и биотехнологий, директор, химико-биологический кластер, ведущий научный сотрудник,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, в своём положительном отзыве, подписанном Баранниковым Владимиром Петровичем, доктором химических наук, старшим научным сотрудником, заведующим лабораторией НИО1 «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологических веществ», и утвержденном Киселевым Михаилом Григорьевичем, доктором химических наук, директором федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, указала, что диссертационная работа Олега Игоревича Большакова «Новые подходы в моделировании и модификации поверхности оксидов переходных металлов» является научно-квалификационной работой, которая соответствует требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а её автор, Большаков О.И., заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Отзыв обсужден на заседании научного семинара ИХР РАН «Физическая химия растворов и флюидов» (протокол №9 от 21 ноября 2024 г).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты и ведущая организация являются специалистами, работающими в области, близкой к теме диссертации, что подтверждается их публикациями.

Соискатель имеет 65 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 26 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликована 21 работа, в том числе 16 работ – в изданиях,

входящих в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus, 3 работы – в издании, входящем в перечень ВАК, К2 и 2 патента РФ. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах. Наиболее значимые научные труды соискателя по теме диссертации:

1. Grishina M., Bolshakov O., Potemkin A., Potemkin V. Theoretical investigation of electron structure and surface morphology of titanium dioxide anatase nano-particles // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2016. – V. 1091. – PP. 122–136. (Q3 WoS/Scopus, 4 c./15 c.)
2. 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 TiO₂: Physical Chemistry, QSPR, and Theoretical Modeling // *Langmuir*. – 2019. – V. 35. – PP. 538–550. (Q2 WoS/Scopus, 6 c./13 c.)
3. 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 H₂O and D₂O: Thermodynamics and Molecular Geometry // *ChemPhysChem*. – 2021. – V. 22 (24). – PP. 2550-2561. (Q3 WoS/Scopus, 7 c./12 c.)
4. 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., Bol'shakov O. Surface dehydroxylation of nanocrystalline TiO₂ // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2021. – V. 126. – Article ID: 108478. (Q2 WoS/Scopus, 5 c./7 c.)
5. El-Akaad S., Morozov R., Golovin M., Bol'shakov O., De Saeger S., Beloglazova N. A novel electrochemical sensor for the detection of fipronil and its toxic metabolite fipronil sulfone using TiO₂-polytriazine imide submicrostructured composite as an efficient electrocatalyst // *Talanta*. – 2022. – V. 238. – № 2. – Article ID: 123025. – 9 p. (Q1 WoS/Scopus, 3 c./9 c.)
6. Korina E., Abramyan A., Bol'shakov 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. (Q1 WoS/Scopus, 7 c./15 c.)
7. 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. (Q1 WoS/Scopus, 6 c./8 c.)
8. 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. (Q2 WoS/Scopus, 5 с./8 с.)

9. 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. (Q1 WoS/Scopus, 5 с./10 с.)

10. 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. (Q3 WoS/Scopus, 5 с./11 с.)

На диссертацию и автореферат поступило 8 отзывов (все положительные).

1) **Ведущая организация** – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук. Отзыв положительный. Имеются замечания.

1. Для сравнения результатов квантово-химических расчетов использованы величины, названные автором «энергиями комплексов». Энергии комплексов зависят от количества атомов в реагентах и метода расчета, поэтому их нельзя сравнивать для разных аминокислот. Вероятно, поэтому энергии комплексов с аминокислотами и пептидами отличаются на порядок. Возможно, используемые величины – это энергии взаимодействия в комплексах. Однако, более строгий подход для сравнения основан на изменении энергии при комплексообразовании (энергии комплексообразования), определенной как разность энергий комплексов и исходных реагентов.

2. Использован грубый подход к определению энтальпии и энтропии адсорбции. Энтальпия процесса определялась из зависимости ΔG от T при $T = 0$ К («пересечение графика с осью ΔG », стр.80). При этой процедуре величины ΔG экстраполируются из интервала температур (275-310) К до 0 К, находятся величины ΔH при 0 К и закладывается допущение о постоянстве величин ΔH в данном интервале температур.

3. В таблицах 3.2-1; 3.2-2 и 3.2-3; 3.2-4 приводятся разные по величине и знаку значения энергии Гиббса процесса адсорбции для одного и того же набора аминокислот и дипептидов. Вероятно, величины рассчитаны по разным моделям. Однако необходимые пояснения отсутствуют, и причины различий не обсуждаются.

4. В диссертации обсуждаются ряды способности аминокислот к взаимодействию с наночастицами диоксида титана на основании энергий Гиббса процесса адсорбции и величин адсорбционной емкости. Сравнение

данных показывает, что ряды, полученные на основе ΔG адсорбции и адсорбционной емкости не совпадают. Более того, они значительно отличаются от ряда, который вытекает из значений рассчитанных «энергий комплексов». Например, анионные (кислотные) аминокислоты Asp и Glu располагаются в конце ряда по величинам ΔG , в середине ряда по адсорбционной емкости и в начале ряда по «энергиям комплексов». Каковы причины различий в рядах?

5. Для использованных дипептидов в работе не указана принадлежность к определенным оптическим изомерам: D, L или их рацемической смеси. Нужны пояснения к выбору изученных пептидов.

6. Замечания по оформлению рукописи диссертации.

– Встречается неоправданное использование англицизмов вместо имеющихся терминов на русском языке. В некоторых оборотах англоязычные слова потеряли свой первоначальный смысл, например «пересечение трендов Гиббса» (стр. 92), «несовершенный линейный тренд» (стр. 85).

– Символы и их подстрочные индексы в уравнениях адсорбции 3.2-1, 3.2-2 и их расшифровке в тексте заметно отличаются, в уравнениях имеются ошибочные символы на кириллице.

– Плохое качество некоторых рисунков, на которых не читаются поясняющие надписи, например, рис.3.3-2.

– Символы термодинамических величин (ΔG , ΔH , ΔS , константы равновесия K , абсолютной температуры T) принято обозначать курсивом.

– Странное деление аминокислот на группы в Табл.3.2-1 и 3.2-3 по природе боковой цепи: алифатические, неполярные, ароматические и заряженные. Термины отнесены не к боковым группам, а к аминокислотам. Некорректно называть глицин, пролин и метионин неполярными аминокислотами. Эти кислоты также как и алифатические существуют в нейтральном растворе в виде цвиттер-ионов.

– В рукописи имеются орфографические ошибки и опечатки, возникшие при редактировании. В том числе в цели работы и выводе 3.

2) **Официальный оппонент Козлова Екатерина Александровна**, доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), профессор РАН, ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа, ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН» (ИК СО РАН). Отзыв положительный. Имеются замечания.

1. В литературном обзоре автор подробно описывает адсорбцию биологических молекул на диоксиде титана, однако нигде не указано, какое применение могут найти данные гибридные материалы.

2. На стр. 49-50 диссертационной работы указано, что «композиты ОПМ с ПТИ, более кристаллическим аллотропом нитрида углерода, в литературе практически не представлены, что создает предпосылки для широкого их изучения в качестве потенциальных эффективных фотокатализаторов». Рецензент согласен с утверждением, что фотокатализаторы на основе ПТИ описываются в литературе, значительно реже, чем материалы на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$, однако публикации по данным системам существуют. Кроме того, следовало бы привести в обзоре литературы структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и ПТИ и дать более развернутое объяснение, почему ПТИ является предпочтительным для фотокатализа.

3. В русскоязычной литературе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ называют графитоподобным нитридом углерода, а не «графитовым» или «графитизированным».

4. Из текста диссертации не ясно, почему для создания композита с оксидом меди(II) использовали коммерческий TiO_2 Aeroxide P25, а для создания остальных композитов – диоксид титана, полученный из изопророксида титана либо из пероксокомплекса титана.

5. Рисунок 6.3-1. На каком основании ширину запрещенной зоны (энергетической щели) композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ПТИ}$ рассчитывали с помощью графиков Тауца для прямых разрешенных переходов (степень 2)? В целом, корректно ли рассчитывать E_g для композитных фотокатализаторов, состоящих из нескольких фаз?

6. Объяснение, почему фотокаталитический материал CuO/TiO_2 исследовали в каталитическом процессе без освещения, кажется странным. Например, данный материал можно было бы исследовать в процессе, описанном в Главе 6 (и сравнить его активность с $\text{ПТИ}/\text{Fe}_2\text{O}_3$).

7. Оксид железа, на основе которого создавались композиты с ПТИ, является не самым часто исследуемым фотокатализатором. Авторы справедливо указывают, что в данном композите реализуется гетеропереход I типа, считающийся не эффективным по сравнению с гетеропереходом II типа. Проводилось ли сравнение фотокаталитической активности композитов $\text{ПТИ}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, например, с $\text{ПТИ}/\text{TiO}_2$? Кроме того, не ясно, почему активность исследовали под действием УФ-излучения, хотя ширина запрещенной зоны материалов позволяет использовать видимый свет.

8. Следовало бы более четко объяснить, как «плотный контакт» между фазами может быть подтвержден с помощью рентгенофазового и термического анализа (стр. 151).

9. В качестве технического замечания можно привести то, что автор часто описывает методики синтеза и исследования активности не в экспериментальной части, а в результатах и обсуждении.

10. Кроме того, в тексте присутствует ряд небольших недочетов, опечаток, не слишком удачных выражений типа «безметалльный» полупроводник, или «фотокатализа» (стр. 138).

3) **Официальный оппонент Марков Вячеслав Филиппович**, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»:

1. Хотелось получить пояснения по поводу заключения, приведенного на с.84, «Расчитанные 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 устанавливалась ли его связь с сенсорными свойствами синтезированных композиций?

5. Для используемого двойного оксида титана-фосфора в работе отсутствует химическая брутто-формула и элементный состав при слабо представленной его аттестации.

6. Отсутствует часть пояснений для обозначений в формуле 3.2-1. Приведенная на с. 78 формула для изотермы БЭТ написана 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), в приведенный перечень сокращений и условных обозначений включены далеко не все сокращения (He, Tur, Tum, 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.

4) **Официальный оппонент Павел Васильевич Кривошапкин**, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент, 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». Отзыв положительный, имеются 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 с 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. Каким образом нанесение частиц оксида цинка в виде микрозвезд в структуру электродов влияет 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?

5) **Тюменцев Василий Александрович**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, отзыв положительный, есть одно замечание: пояснительные надписи на рисунках выполнены очень мелким шрифтом, порой плохо читаются, что затрудняет восприятие материала.

б) **Воронцов Борис Сергеевич**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры физики и математики ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет», г. Курган, Шаров Артем Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и прикладной химии, старший научный сотрудник лаборатории «Перспективные материалы для индустрии и биомедицины», проректор по научной работе Курганского государственного университета, отзыв положительный, имеются четыре вопроса:

1. Имеются ли какие-то дополнительные подтверждения полислоистой адсорбции аминокислот на диоксиде титана, кроме математического соответствия изотерм уравнению БЭТ и значений энергий Гиббса, обуславливающих, по мнению автора, самопроизвольность сорбции?

2. Каким образом Вы обосновываете наличие размерности у константы сорбционного равновесия аминокислот (страница 11)?

3. Для расчета стандартной энергии Гиббса процесса в уравнение изотермы Вант-Гоффа необходимо подставлять термодинамические константы равновесия. Какие константы получили Вы в ходе обработки изотерм: термодинамические, кажущиеся, концентрационные, условные? Если это термодинамические константы, то для каких стандартных условий они рассчитаны? Если не термодинамические, то величины каких энергий Гиббса Вы в итоге получили?

4. Имеются сведения о взаимодействии оксида титана с фторидами в процессе анодного оксидирования титана. Нет ли растворения объемной фазы TiO_2 при определении гидроксогрупп поверхности с фторидами по Бюэму?

7) **Левина Серафима Георгиевна**, доктор биологических наук, кандидата химических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ, декан Естественно-технологического факультета ФГБОУ ВО «Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет». Отзыв положительный. Два вопроса:

1 Почему не проведена валидация биологической совместимости оксида титана модифицированного пептидами и аминокислотами?

2 Как повлияло гидроксирование поверхности анатаза на его физико-химические свойства?

8) **Васильева Татьяна Михайловна**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры физической химии ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)». Отзыв положительный. Имеется одно замечание: 1. Слабым представляется обоснование применения полимолекулярной сорбции БЭТ к растворам биологических молекул.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработан метод расчета физико-химических констант сорбции биологических молекул – пептидов и аминокислот, на оксиде титана с использованием теории полимолекулярной сорбции Брунаэра-Эммета-Теллера. Метод основан на допущении об эквивалентности отношений парциального давления – давления насыщенного пара и равновесной концентрации – концентрации насыщенного раствора при переходе от модели сорбции газа к модели сорбции молекул в растворе.

Предложена методология контролируемого дегидроксирования поверхности анатаза сорбцией водорастворимого комплекса титана с молочной кислотой с последующим выжиганием органической составляющей.

Доказано на широком диапазоне удельного содержания депонированных на оксиде титана наночастиц оксида меди(II) отсутствие особых каталитических центров реакции Ульмана на границе раздела оксидных фаз, ранее постулированных по результатам ряда исследований фотоактивности данного композита.

Предложен новый подход в синтезе высокоселективных фотокатализаторов, заключающийся в гидротермальном депонировании

наночастиц оксидов переходных металлов на подложке из безметаллового полупроводникового материала – поли(триазин имида).

Физико-химически обоснованы новые методы получения высокодефектных кристаллических оксидов переходных металлов с увеличенной электрокаталитической активностью для использования в электрохимических сенсорах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что на широком ряду аминокислот и пептидов установлено преимущественно аммониевое связывание биологических молекул с поверхностью оксида титана в биосовместимых условиях (рН, температура), что существенно дополняет имеющиеся представления о типе координирования аминокислот и пептидов на поверхности TiO_2 .

Применительно к проблематике диссертации эффективно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс существующих базовых методов исследования, в том числе высокоэффективная жидкостная хроматография с диодно-матричным детектированием, для количественного определения состава растворов биологических молекул и реакционных смесей; рентгено-флюоресцентная электронная спектроскопия, метод рентгенофазового анализа и электронный парамагнитный резонанс позволили выявить тип дефектности кристаллической решетки ряда оксидов переходных металлов; метод термического анализа, оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, а также рентгено-флюоресцентная спектроскопия выявили связь между количеством хемосорбированного комплекса титана и удаленных поверхностных гидроксильных групп; методы электронной микроскопии (сканирующей и просвечивающей высокого разрешения) выявили морфологические особенности структуры полученных иерархически-структурированных материалов.

Изложен механизм дегидроксилирования поверхности анатаза при хемосорбции комплексов титана с органическими кислотами с последующим прокаливанием, подразумевающий полидентантную хемосорбцию комплексов с замещением поверхностных гидроксильных групп.

Изучено влияние подложки из высокопористого оксида титана на каталитическую активность в реакции Ульмана депонированных наночастиц оксида меди в широком диапазоне их удельного содержания для выявления типа реакционных центров на границе раздела оксидных фаз.

Раскрыто влияние безметаллового полупроводникового материала – поли(триазин имида), на морфологию, состав и физико-химические свойства дисперсных оксидов титана(IV) и железа(III) в составе композитов,

полученных гидротермальной обработкой поли(триазин имида) с прекурсорами оксидных фаз.

Доказана возможность повышения электрокаталитической активности оксидов переходных металлов за счёт оптимизации текстурных характеристик и введения дефектов кристаллической решетки.

Значение полученных соискателем **результатов** исследования для практики подтверждается следующим.

Внедрена новая методика получения прекурсора оксида титана в виде его стабильного водорастворимого комплекса титана с органическими α -оксикислотами, которая позволяет избежать использование иных более токсичных прекурсоров TiO_2 .

Представлены методические рекомендации получения каталитически активного в реакции Ульмана композита нанодисперсного оксида меди(II) и нанокристаллического диоксида титана, позволяющие получать частицы оксида меди одинаковой морфологии в широком диапазоне их удельного содержания.

Определены условия получения высокоселективных фотокатализаторов окисления бензилового спирта на основе композита безметаллового полупроводника – поли(триазин имида) с оксидами железа(III) и титана(IV).

Разработаны новые аналитические методики для мониторинга важных с точки зрения экологии гербицидов, с использованием высокоселективных и чувствительных электрохимических сенсоров на основе полученных в процессе исследования модифицированных оксидов переходных металлов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– большой объём взаимодополняющих и взаимоподтверждающих экспериментальных исследований, проведённых с применением современных физико-химических методов, реализованных на высокотехнологичных приборах с современным программным обеспечением, показавших **воспроизводимость результатов**;

– предложенные модели **базируются** на анализе собственных экспериментальных данных и подтверждаются современными представлениями в области физической и коллоидной химии;

– **установлено** качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых литературных источниках по данной тематике;

– **использованы** современные методики сбора и обработки исходной информации.

Личный вклад соискателя состоит в разработке плана исследований, непосредственном участии в получении исходных данных и научных

экспериментах, разработке экспериментальных установок, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится научно-обоснованное решение важных проблем физической химии – новых подходов к функционализации поверхности оксидов переходных металлов, перспективных для применения в качестве биосовместимых покрытий, гетерогенных катализаторов, фотокатализаторов и электродов электрохимических устройств. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия:

п. 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчёт 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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы.

1. Требуется пояснение для термина энтропийно-движимой адсорбции аминокислот.

2. Чем объясняется возникновение локальных максимумов эффективности в сериях образцов ПТИ-Fe₂O₃, полученных при разных температурах?

3. При моделировании комплексов цвиттер-ионов аминокислот с наночастицами оксида титана как определялась геометрия цвиттер-ионов при комплексообразовании?

4. Какие численные характеристики разрабатываемых Вами материалов и методов существенно улучшились после функционализации оксидов?

5. Почему с Вашей точки зрения найденные условия фотокаталитического окисления бензилового спирта в сопоставительной таблице на слайде 20 являются оптимальными и возможными для использования, ведь выход реакции не превышает 75%?

6. Проведите, пожалуйста, отнесение сигналов РФЭС на слайде 15 обозначенных разными цветами.

Соискатель Большаков О.И. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привёл собственную аргументацию:

1. Для компенсации положительного приращения энтальпии требуется увеличение энтропийного слагаемого в уравнении Гиббса-Гельмгольца по модулю превосходящего энтальпийный, что делает вклад энтропии решающим. При таком соотношении энтальпийного и энтропийного факторов процесс обозначают энтропийно-движимым.

2. Наличие локальных максимумов фотокаталитической эффективности в сериях композитных фотокатализаторов с различным соотношением составляющих его полупроводниковых материалов является общеизвестным феноменом. Наличие подобного оптимума обусловлено конкурирующим действием двух процессов – разделением зарядов под действием излучения и их рекомбинации. Оптимальный состав композита обеспечивает минимизацию рекомбинации фотогенерированных зарядов.

3. Моделирование комплексов цвиттер-ионов аминокислот с наночастицами оксида титана с использованием модели MERA велось со структурами аминокислот, геометрия которых определена рентгеноструктурным анализом в конденсированном состоянии. Известно, что аминокислоты кристаллизуются и находятся в растворе в виде цвиттер-ионов.

4. В процессе модификации фаз оксидов переходных металлов нами получены новые электрокатализаторы, успешно использованные в качестве электроактивной добавки в угольно-пастовых электродах для электрохимического анализа. Разработанные на основе данных электродов аналитические методики определения фипронила с нижним пределом обнаружения в 8,42 нмоль/литр.

5. Приведенная на 20 слайде оптимизационная таблица относится к поиску оптимального по составу фотокатализатора. Дальнейшая оптимизация метода фотоокисления бензилового спирта с использованием оптимального фотокатализатора, позволила получить искомый продукт с селективностью 98% при 100% конверсии бензилового спирта.

6. Деконоволюция спектров РФЭС 1s кислорода для оксида титана полученного после хемосорбции лактаного комплекса титана выявила три максимума с энергиями 530, 532 и 533 эВ, относящихся к кислородам кристаллической решетки, вакансиям кислорода кристаллической решетки и поверхностным гидроксилам, соответственно.

На заседании 25 декабря 2024 г. диссертационный совет принял решение: за разработку теоретических положений, раскрывающих взаимосвязь состава и морфологии композитов на основе оксидных соединений титана, меди, железа и ряда лантаноидов с их адсорбционными, фотокаталитическими и электрохимическими характеристиками, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии модифицированных оксидных соединений переходных металлов присудить Большакову О.И. учёную степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: «за» – 18, «против» – 1.

Председатель
диссертационного
совета 24.2.437.03



Жеребцов Дмитрий Анатольевич

Ученый секретарь
диссертационного
совета 24.2.437.03

Созыкин Сергей Анатольевич

Дата оформления заключения «25» декабря 2025 г.