

ОТЗЫВ

официального оппонента Козловой Екатерины Александровны 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 посвящена исследованию свойств и функционализации широкого круга оксидных материалов. Оксиды переходных металлов (ОПМ) находят широкое применение в промышленности и науке как сорбенты, катализаторы, наполнители, пигменты, изоляторы. Кроме того, ОПМ находят широкое применение в таких важных областях, как протезирование, имплантология и адресная доставка лекарств. Особое внимание привлекают полупроводниковые материалы, которые могут применяться в сенсорике, фотовольтаике и фотокатализе. В настоящее время фотокатализ и фотовольтаика с использованием ОПМ привлекает большое внимание исследователей благодаря широкому спектру приложений – от очистки воды и воздуха от загрязнителей различной природы до получения водорода и трансформации углекислого газа в ценные продукты. Ранее в основном изучались фотокатализаторы на основе диоксида титана – доступного и нетоксичного материала. Однако диоксид титана проявляет высокую активность лишь под действием УФ-излучения, составляющего лишь 4% спектра излучения Солнца, поэтому актуален поиск методов сенсibilизации диоксида титана к видимому свету.

Полнота областей практического применения ОПМ опирается прежде всего на методы их получения и модификации. Обычно различают объемную и поверхностную модификацию, причем именно поверхностная модификация является принципиальной для создания катализаторов, сенсоров и биофункциональных материалов. В работе О.И. Большакова проведен системный анализ модификации различных ОПМ для создания функциональных материалов, которые могут применяться как гетерогенные катализаторы, в том числе фотокатализаторы, сенсоры, что обуславливает высокую **актуальность** диссертационной работы.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа изложена на 334 страницах и имеет классическую **структуру**: состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 730 наименований; основной текст работы содержит 98 рисунка и 38 таблиц.

Во введении автор демонстрирует актуальность исследуемой темы и представляет степень ее разработанности, осуществляет постановку цели и задач, дает краткую характеристику выполненной научной работы и перечисляет положения, выносимые на защиту. Кроме того, отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, личный вклад автора, апробация работы.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором автор последовательно дает представление о функциональной модификации диоксида титана, включая адсорбцию биологических молекул и создание полупроводниковых гетероструктур для каталитических и фотокаталитических процессов. Кроме того, подробно описано применение ОПМ для электрохимической сенсорики. На основании представленных в литературном обзоре данных еще раз производится постановка задач диссертационной работы. Следует отметить, что в обзоре литературы представлены самые современные публикации по тематике работы.

Во второй главе содержатся описания экспериментальной части работы, включая описание исходных реагентов и методики синтеза описанных в работе материалов. Далее идет подробное описание использованных в работе методов характеризации. Представлены методики измерений ПЭМ, РФА, спектроскопических методов, термического анализа и электрохимических измерений. Следует отметить тщательное описание электрохимических экспериментов.

Далее следуют 6 глав, посвященных собственно результатам работы.

Третья глава посвящена исследованию адсорбции протеиногенных аминокислот и дипептидов на нанокристаллическом TiO_2 при различных pH и температурах, соответствующих биологически совместимым условиям. Интересно отметить, что рассчитанные значения ΔH для всех остальных наблюдаемых аминокислот указывают на эндотермический характер процесса адсорбции ($\Delta H > 0$). По результатам работ, представленных в данной главе, были установлены термодинамические параметры сорбции 19 протеиногенных аминокислот с оксидом титана. С помощью анализа фундаментальных параметров сорбции и сопоставления с расчетной геометрией аминокислот на модельных наночастицах было показано преобладание связывания аминокислот оксидом через аммониевую группу. Кроме того, был определен изотопный эффект изменения физико-химических параметров дипептидов, который указывает на прямое участие протонов воды в сорбции биомолекул.

В четвертой главе описывается модификация поверхности нанокристаллического диоксида титана в модификации анатаза за счёт хемосорбции водорастворимого комплекса титана на поверхности с последующим прокаливанием, которое приводило к образованию оксидных фаз. Были использованы цитратный, лактатный и фенилгликолятный комплексы титана. Было показано, что сорбция водорастворимых комплексов титана на TiO_2 описывается уравнением Ленгмюра, рассчитаны константы данной модели. Описанный в данной главе процесс можно описать как контролируемый прирост фазы или

«гомодопирование» TiO_2 с добавлением оксидных частиц на поверхность. Предложенный метод дает возможность изменять удельное содержание гидроксильных групп на поверхности TiO_2 .

Пятая глава диссертации посвящена модификации диоксида титана наночастицами оксида меди для применения в качестве катализатора реакции Ульмана. В данной главе подробно описано влияние среды на формирование нанесенных частиц оксида меди в ходе синтеза. Для изучения влияния среды на морфологию синтезируемых наночастиц CuO были синтезированы три серии образцов с разным количеством наночастиц CuO , нанесенных на TiO_2 , в трёх абсолютизированных спиртах: этаноле, изопропанолe и бутаноле, также изучалось влияние дополнительного прокаливания образцов. Синтезированные катализаторы были исследованы в реакции Ульмана. Было показано, что по мере увеличения количества введенной меди выход и числа оборотов катализатора постепенно приближаются к стабильному значению. После термического восстановления осаждённого оксида меди наблюдалось незначительное повышение активности катализаторов, кроме того, был отмечен рост каталитической активности в ряду растворителей EtOH - $i\text{PrOH}$ - BuOH , использованных при синтезе.

В **шестой главе** диссертационной работы рассмотрен синтез и исследование фотокаталитической активности композитных образцов на основе неметаллического полупроводника поли(триазинимида) (ПТИ) и оксида железа(III). Следует отметить, что предложенный состав композитного фотокатализатора и методология синтеза полностью соответствуют современным представлениям о синтезе фотокатализаторов нового поколения. Состав и структура предложенных фотокатализаторов были описаны методами ПЭМ и РФА, а активность была исследована в реакции окисления бензильного спирта (БС) до бензальдегида (БАЛ) в ацетонитриле на воздухе. Были найдены оптимальные условия синтеза композитного фотокатализатора ПТИ/ Fe_2O_3 , обеспечивающие высокую активность и селективность в образовании бензальдегида.

Седьмая глава посвящена важному практически значимому процессу формирования электроактивных материалов с развитой поверхностью на основе двойных оксидов для применения в сенсорике. В частности, описан новый подход формирования иерархически структурированных аморфных гидратированных форм двойного оксида титана и фосфора из стабильных комплексов титана с органическими кислотами. Данные материалы оказались эффективны в разработке электрохимического сенсора для определения гербицида сулькотриона. Кроме того, описаны сенсоры на основе купратов редкоземельных элементов. Данные материалы были использованы в качестве функциональной добавки в угольно-пастовый электрод, а затем на электроде, модифицированном купратом лантана определяли адреналин, в случае купрата самария – малеат эналаприла (биологически активные соединения).

Восьмая глава диссертации посвящена формированию дефектов кристаллической решетки оксидных материалов для увеличения их электроактивности. В данной главе

описано применение ПТИ в гидротермальном синтезе TiO_2 для электрохимической сенсорики. Было показано, что нанесение на поверхность TiO_2 ПТИ приводит к введению вакансий кислорода в кристаллическую решетку, что позволяет существенно уменьшить сопротивление и увеличить электрохимический отклик сформированного композита. Созданный на основе предложенного композита TiO_2 /ПТИ сенсор возможно использовать для детектирования инсектицидов. Кроме того, в данной главе описана методика получения высокодефектной кристаллической решетки оксида цинка из соответствующего пероксокомплекса и создание на основе высокодефектного оксида цинка электрохимических сенсоров.

Полученные автором научные результаты работы обладают **высокой степенью значимости для науки и практики**. Так, в рамках данной работы осуществлена комплексная теоретическая и экспериментальная оценка сродства биологически активных соединений на нанокристаллическом диоксиде титана и на примере 19 протеиногенных аминокислот и ряда пептидов установлена ведущая роль аммониевой группы цвиттериона в координировании к кристаллической фазе ОПМ. Расширены теоретические подходы к синтезу новых фотокатализаторов и электрохимических сенсоров для определения ряда биологически активных соединений. Кроме того, композитные фотокатализаторы на основе предложенных ПТИ) и оксида железа(III) показали высокую фотокаталитическую активность и селективность в реакции окисления бензилового спирта до бензальдегида. Предложенные фотокаталитически активные материалы могут быть использованы для разных приложений, таких, например, как фотокаталитическая очистка воды и воздуха, что обуславливает практическую ценность работы.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Так, впервые была 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 и был выявлен эндотермический характер процесса адсорбции. Впервые было 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. Был предложен ряд новых гетерогенных катализаторов, в том числе фотокатализаторов, особо следует обратить внимание на системы на основе (ПТИ) и оксида железа(III). Кроме того, были предложены новые методы синтеза материалов для электрохимических сенсоров.

Степень достоверности и обоснованности научных положений, основных выводов и результатов, сформулированных в работе. Полученные в работе результаты являются достоверными, поскольку автор диссертации использует современное научное оборудование, результаты различных физико-химических исследований согласуются между собой. Описанные автором данные обладают воспроизводимостью. Кроме того,

достоверность полученных данных и их интерпретация подтверждается публикациями результатов в международных рецензируемых изданиях и представлением их на научных конференциях различного уровня. По материалам диссертации опубликовано 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.

Автореферат соответствует основным положениям диссертационной работы и составлен с соблюдением всех установленных требований.

В целом, диссертационное исследование логично структурировано и грамотно изложено. Вместе с тем, по тексту диссертации следует высказать ряд **вопросов и замечаний**:

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 изопропоксида 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 ПТИ/ Fe_2O_3 , например, с ПТИ/ 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 «фотоактаилиза» (стр. 138).

Тем не менее, высказанные замечания носят дискуссионный либо рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертации. Работа по совокупности и степени обоснованности научных положений, основных результатов и выводов представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии и разработки новых функциональных материалов. Диссертационная работа выполнена с применением современных физико-химических методов исследования, а сделанные выводы не противоречат результатам исследования и являются вполне обоснованными.

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».

Таким образом, диссертационная работа Большакова Олега Игоревича «Новые подходы в моделировании и модификации поверхности оксидов переходных металлов», полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г., № 842 в редакции от 25.01.2024 г.), а ее автор, Большаков О.И., вне всякого

сомнения, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласна на обработку персональных данных.

Официальный оппонент

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)
Козлова Екатерина Александровна

04.12.2024



Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 5.
Телефон: +7(383)326-95-43
Электронная почта: kozlova@catalysis.ru

Подпись Е.А. Козловой удостоверяю
Ученый секретарь ИК СО РАН,

к.х.н.



/ Ю.В. Дубинин/