

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ
им. Г.А. КРЕСТОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХР РАН)

Академическая ул., д.1, Иваново, 153045
Тел./факс (4932) 336259 / 336265
E-mail: adm@isc-ras.ru, <http://www.isc-ras.ru>
ОКПО 04740840, ОГРН 1023700546066
ИНН/КПП 3730001757/370201001

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук (ИХР РАН)
_____ М. Г. Киселев
«21» 11 2024 г

21.11.24 № 12206-335

На №

от

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
о диссертационной работе Большакова Олега Игоревича
«Новые подходы в моделировании и модификации поверхности оксидов переходных
металлов»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследований

Актуальность темы исследований обоснована широкими перспективами в использовании материалов на основе оксидов переходных металлов, что обеспечивается активными разработками в области модифицирования их состава и поверхности, приводящими к регулированию их физико-химических свойств. Известны многочисленные области применения функционализированных оксидных материалов в качестве катализаторов, сорбентов, пигментов, материалов для транзисторов, светодиодов, фотовольтаики, а также материалов для протезирования и имплантологии.

Регулирование физико-химических характеристик материалов на основе оксидов переходных металлов (титана, меди, железа, лантаноидов) требует разработки оптимальных условий синтеза (соотношения компонентов, температуры, времени обработки и т.д.), и режима введения активной фазы в раствор. Установление закономерностей формирования организованной структуры во взаимосвязи с адсорбционными, фотокаталитическими, электрохимическими и другими функциональными характеристиками полученных материалов является актуальной междисциплинарной задачей современной химической науки. Настоящая работа посвящена решению указанного круга актуальных проблем.

Новизна и научная значимость полученных результатов

Научная новизна работы заключается в разработке физико-химических основ

получения наноразмерных и высокопористых композитов, обладающих оптимальными фотокаталитическими, электрохимическими и сенсорными свойствами.

Впервые на основе термодинамических данных выявлены закономерности адсорбции аминокислот и ряда пептидов на нанокристаллическом оксиде титана при физиологическом значении кислотности среды в зависимости от структуры биомолекул. Показано влияние разветвленности боковых групп биомолекул. Выявлены существенные детали механизма взаимодействия аминокислот и пептидов с частицами оксида титана, показана доминирующая роль водородного связывания через аминогруппу биомолекул.

Предложен метод контролируемого прироста оксидной фазы на наночастицах оксида титана, основанный на сорбции водорастворимого комплекса титана с последующим отжигом. Установлено, что процесс прироста оксидной фазы сопровождается дегидроксилированием поверхности частиц.

На основе анализа удельной каталитической активности наночастиц оксида меди, депонированных на подложку из оксида титана в широком диапазоне соотношения компонентов показано, что влияние подложки на каталитическую активность в реакции Ульмана несущественно.

Впервые получены иерархически структурированные образцы двойного оксида титана-фосфора гидротермальным методом из стабильных комплексов титана с органическими кислотами. Установлено, что тип морфологии образцов определялся типом координирующего аниона органической кислоты. Полученный двойной оксид показал хорошую сенсорную электрохимическую активность для детектирования гербицида сулькотрион.

На основе результатов об электрокаталитическом окислении биологически активных соединений (адреналина и эналаприл малеата) на пористых купратах ряда лантаноидов предложены новые аналитические методы их обнаружения и количественного определения.

Разработана методика гидротермального синтеза композита на основе нанодисперсного оксида железа (гематита) и неметаллического полупроводника политриазинамида. Установлено, что добавка такого типа позволяет получить катализатор, существенно повышающий селективность фотоокисления.

Анализ содержания диссертационной работы.

В главе 1 (стр. 20-61) дается обзор литературы о современных теоретических представлениях и методологических подходах к функционализации поверхности оксидов переходных металлов для формирования практически значимых материалов. Обзор

основан на результатах 730 литературных источников, из них 185 ссылок – это современные работы последних 5 лет. В заключении к главе делаются обоснованные выводы о нерешенных проблемах в рассматриваемой области. Отмечается отсутствие экспериментальных данных о термодинамике адсорбции биомолекул на оксидах металлов, не до конца выясненный механизм их связывания (способ координации), неполное использование возможностей гидроксирования поверхности оксидов, отсутствие исследований удельной атомной эффективности меди в кросс-сочетаниях с оксидом меди, широкие перспективы использования высоко кристаллического аллотропа нитрида углерода для модификации оксидов с целью получения новых фотоактивных композитов.

В главе 2 (стр. 62-73) диссертационного исследования дается описание использованных методик синтеза наноразмерных оксидов металлов, их композитов и двойных оксидов, а также методов характеристики этих материалов, что дает возможность оценить соответствие используемых объектов заявленным характеристикам и задачам исследования.

В главе 3 (стр. 74-106) обсуждаются результаты выполненного автором исследования адсорбции аминокислот различного строения и ряда дипептидов на поверхности нанокристаллического анатаза (с размером до 20 нм) в среде некоординирующего MES-буфера, pH=7.4, при температурах 273-313 К. Выбранные условия эксперимента позволили исключить неконтролируемые эффекты изменения кислотности среды под влиянием различных аминокислот, изменения их ионного состояния и заряда поверхности сорбента, а также комплексообразования буфера с реагентами. Кроме того, параметры эксперимента соответствуют физиологическим условиям, и полученные результаты характеризуют совместимость аминокислот и пептидов, как модельных биомолекул, с нанокристаллическим диоксидом титана. На основе анализа термодинамических характеристик делается обоснованный вывод о доминировании энтропийного фактора в процессе адсорбции. Обсуждаются ряды способности различных аминокислот к взаимодействию с наночастицами. Температурные зависимости энергии Гиббса процесса адсорбции и изменение в рядах аминокислот с температурой объяснены с позиции изменения вкладов конкурирующих эффектов. Названы такие эффекты, как изменение степени ионизации, гидрофобных, гидрофильных и структурных свойств аминокислот. Желательно было бы более подробное рассмотрение этих эффектов на уровне изменений в гидратных оболочках аминокислот. В названных этапах процесса адсорбции упущен важный эффект – частичная дегидратация реакционных центров реагентов, оказывающий значительное влияние на закономерности процесса. Квантово-химическое моделирование

взаимодействия аминокислот и пептидов со сферической наночастицей оксида титана $\text{Ti}_{1028}\text{O}_{2056}$ в среде поляризуемого континуума логично дополняет термодинамические данные. Эти результаты позволили установить образование водородных связей между положительно заряженной амино-группой и атомами кислорода на дефектах поверхности наночастицы. Заслуживает внимания наличие корреляционных соотношений между характеристиками адсорбции и параметрами электронной структуры биомолекул: доли несвязанных электронов, разности энергий HOMO и LUMO орбиталей и частичном заряде на атоме азота альфа-аминогруппы.

В главе 4 (стр. 107-123) на основе выполненных исследований обосновывается новый подход к изменению поверхности диоксида титана путем контролируемой хемосорбции стабильного водорастворимого комплекса титана на нанокристаллическом анатазе. Протекание хемосорбции доказано обнаружением органической фазы после обработки, промывки и лиофилизации термическим анализом, следами в ИК-спектрах. Методами рентгенофазового анализа, просвечивающей микроскопии и адсорбции азота доказано сохранение размеров и удельной поверхности нанокристаллов после хемосорбции и прокаливания до 450°C . На основании данных рентгеновской фотоэлектронной микроскопии установлен механизм процессов, приводящих к модификации поверхности. Хемосорбция сопровождается замещением поверхностных гидроксильных групп комплексами титана с последующим их окислением, что приводит к увеличению оксидных частиц на поверхности. Регулирование содержания гидроксильных групп на поверхности значительно отражается на характеристиках наноматериалов, таких как каталитические, адсорбционные и агрегационные свойства. Среди результатов, полученных в работе многочисленными методами, не достает информации об изменении заряда поверхности после дегидроксилирования.

В главе 5 (стр. 124-137) описан предложенный метод гидролитического депонирования на высокопористую подложку оксида титана наночастиц оксида меди в процессе их синтеза. В результате исследований предложена серия катализаторов с наночастицами CuO , нанесенными на высокопористую подложку из TiO_2 , с оптимальным содержанием депонированного оксида меди. Структурная однородность наночастиц CuO в ряду композитов CuO/TiO_2 подтверждена испытаниями образцов с различным удельным содержанием оксида меди. Тестирование реакционной активности катализаторов CuO/TiO_2 в реакции Ульмана, рассчитанную в числах оборота катализатора, опровергает предположения о влиянии каталитических центров поверхности раздела подложка- CuO .

В главе 6 (стр. 138-151) на примере композитов нанодисперсного оксида железа (гематита) с высококристаллическим полиморфом нитрида углерода – поли(триазин

имидом) рассмотрены фотокаталитические свойства композитов на основе оксидов переходных металлов с безметалльными полупроводниками в реакции окисления бензилового спирта в бензальдегид. Предложена методика синтеза таких композитов в процессе осаждения наночастиц гематита в неводной среде с последующей гидротермальной обработкой. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии и ИК-спектроскопии, электрохимической импедансной спектроскопии. Оптимизация состава и условий получения композита позволила получить перспективный материал, показавший высокий выход реакции и селективность, превосходящую селективность чистых составляющих композит фаз. Полученные результаты позволили выяснить механизм изучаемой фотокаталитической реакции.

В главе 7 (стр. 152-199) изложены результаты изучения различных методик формирования смешанных оксидов переходных металлов и лантаноидов в качестве электроактивных материалов с развитой поверхностью. Установлено, что в таких материалах, нанесенных на электрод, увеличение скорости редокс-процесса на поверхности электрода достигается формированием высоко ориентированных структур для направленного движения зарядов и увеличением дефектности. Предложены оптимальные составы смешанных оксидов для приготовления модифицированных сенсоров биомолекул.

В главе 8 (стр. 200-245) обсуждаются результаты изучения материалов, полученных путем механохимической обработки и спекания оксидов переходных и редкоземельных металлов. Взаимодействие между компонентами в смеси доказано слабым смещением рефлексов в рентгенограммах и более значительными изменениями положения полос в рентгеновских фотоэлектронных спектрах, показывающих изменение состояния европия и атома кислорода в оксиде европия. Материалы, полученные обоими способами, проявляют повышенный электрохимический отклик по сравнению с исходными компонентами. Доказано, что образование композитов TiO_2 с поли(триазин имидом) приводит к введению вакансий кислорода в кристаллическую решетку. Это позволяет существенно уменьшить сопротивление, увеличить электрохимический отклик сформированного композита, что важно для применения в электрохимической сенсорике. Высокодефектная кристаллическая решетка оксида цинка была получена из соответствующего пероксокомплекса. Полученный материал, имеющий кристаллическую решетку с вакансиями металла и иррадиационной структурой, был использован для количественного определения витамина B2.

Практическая значимость результатов

На основе разработанных в диссертационном исследовании методик синтеза нанодисперсных и пористых композитов оксидов титана, меди и ряда лантаноидов получен ряд новых материалов, представляющих интерес для практического использования. Установление связи состава и морфологии композитов с их функциональной активностью позволил автору предложить активные катализаторы фотоиндуцируемых органических реакций с высокой степенью селективности, сенсоры для электрохимического детектирования ряда биомолекул. Прикладной направленностью обладают результаты исследований, связанные с дегидроксилированием поверхности наночастиц диоксида титана, механизмом каталитического действия композитов на основе оксидов переходных металлов. Результаты исследования закономерностей адсорбции аминокислот и пептидов на диоксиде титана дают информацию о биосовместимости оксидных материалов. Практическая значимость полученных результатов подтверждена 2 патентами на изобретение по теме диссертации.

Результаты работы представляют интерес для организаций и учреждений, занимающихся исследованиями и разработками в области химии наноразмерных оксидов переходных металлов и функционализированных материалов на их основе. Они могут быть использованы в Федеральных государственных бюджетных образовательных учреждениях высшего образования:

Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова (химическом факультете); Институте тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова; Томском государственном университете; Саратовском национальном исследовательском государственном университете имени Н.Г. Чернышевского; в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»;

и в Федеральных государственных бюджетных учреждениях науки: Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН; Институте общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН; Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН; Институте органического синтеза УрО РАН; Институте физики микроструктур РАН; Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Достоверность полученных результатов и выводов.

Выводы работы основаны на обобщении набора данных, полученных с использованием большого набора экспериментальных и расчетных методов. Размеры нанокристаллов оценены методами электронной микроскопии с измерением не менее чем

100 микросфер и вычислением среднего значения и дисперсии. В ряде случаев размеры кристаллов были дополнительно оценены по уравнению Шеррера из рентгенофазных данных, показавших совпадение с результатами микроскопии. Полученные материалы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, термического анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Физико-химические свойства материалов, характеризующие их функциональные особенности изучены с использованием надежных современных методов: это флуоресцентная спектроскопия, ИК-спектроскопия, УФ- и видимая спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, элементный рентгенофлуоресцентный микроанализ, электрохимическая импедансная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, дифференциальная и квадратно-волновая вольтамперометрия. Точность измерения изучаемых параметров соответствует возможностям использованных приборов и современным мировым требованиям. Для обработки данных по адсорбции протестировано применение разных моделей и выбрана наиболее подходящая для изученных систем модель многослойной адсорбции. Взаимодействие (контакт) компонентов в композитах и допантов с подложкой убедительно доказано данными рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа. При синтезе модифицированных оксидов выполнен подбор оптимальных соотношений прекурсоров и условий проведения реакции для достижения необходимых физико-химических свойств материала. Анализ полученных результатов выполнен в соответствии с современными представлениями о физико-химических основах функционирования модифицированных композитных материалов на основе оксидов переходных металлов, выводы работы дополняют эти представления.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем. Основное содержание диссертационной работы изложено в 19 научных статьях. Из них 15 статей опубликованы в журналах, индексируемых в базе «Сеть науки», отнесенных к 1-му и 2-му уровню «Белого списка» научных журналов и категории K1 перечня ВАК; 4 статьи – в журналах из списка ВАК, а также в 2 патентах на изобретение. Автореферат и публикации полностью соответствуют содержанию диссертации.

Специальность диссертационной работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим направлениям исследований:

пункту 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»;

пункту 4 в части «межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях»;

пункту 12 в части «Физико-химические основы ... синтеза новых материалов».

Замечания и вопросы по работе.

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.

Заключение:

Диссертация Большакова О.И. «Новые подходы в моделировании и модификации поверхности оксидов переходных металлов» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, раскрывающие 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.

Представленная диссертационная работа 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 ее автор, Большаков О.И., заслуживает присуждения искомой ученой степени 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).

Составитель отзыва:

Баранников Владимир Петрович,
доктор химических наук,
старший научный сотрудник,
заведующий лабораторией НИО1 «Термодинамика
растворов неэлектролитов и биологических веществ»
ИХР РАН
(4932)351859, доб. 2-78, vpb@isc-ras.ru



21.11.2024

