

На правах рукописи



Головин Михаил Сергеевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ПОЛИТРИАЗИНИМИДА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ
ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 2024

Работа выполнена на кафедре экологии и химической технологии ив научно-образовательном центре «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель:

Большаков Олег Игоревич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

Официальные оппоненты:

Васильева Татьяна Михайловна, доктор технических наук, доцент, профессор департамента химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», г. Долгопрудный.

Ситников Петр Александрович, кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории ультрадисперсных систем федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии Федерального исследовательского центра Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук (ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), г. Сыктывкар.

Ведущая организация:

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет»

Защита состоится «18» декабря 2024 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1007.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/golovin-mihail-sergeevich>
Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет университета. Тел.: +7(904)8103571, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Фотокатализ с использованием полупроводниковых материалов изучается уже несколько десятилетий. На основании большого количества исследований, сделан вывод о том, что фотокатализ, как технология для сохранения окружающей среды, подходит для 2 основных направлений. Первое – это очистка загрязненного воздуха [1]. Второе – очистка воды от трудноокисляемых загрязнений [2]. В этих областях применение фотокатализа хорошо изучено. Однако, существует еще несколько развивающихся перспективных направлений, одно из которых, органический синтез.

Большинство промышленных реакций органического синтеза проводятся в несколько стадий с использованием дополнительных, зачастую опасных реагентов. Ориентация современного общества на применение принципов «зеленой химии», дало толчок к разработке новых технологий проведения промышленно важных реакций, оказывающих минимальное влияние на окружающую среду.

На данный момент, имеется ряд промышленно важных реакций, которые могут осуществляться с помощью фотокатализа. Например, циклизация L-лизина в пипеколиновую кислоту, преобразование гидроксиметилфурфуrolа (ГМФ) в 1,5-диформилфуран (ДФФ), получение дигидропиразинов и пиперазинов, сульфоокислирование алканов для производства сульфоновых кислот, окисление бензилового спирта до бензальдегида и др [2].

Весомой проблемой использования метода является низкая селективность фотокаталитических реакций, соответственно, малый выход продукта. Все описанные выше синтезы в основном проведены с использованием фотокатализаторов первого поколения, то есть оксидов переходных металлов (TiO_2 , ZnO). Эти материалы имеют широкую запрещенную зону (> 3 эВ) и такое положение валентной зоны и зоны проводимости, которое может смещать направление реакции в сторону образования нецелевых продуктов.

Для решения этой проблемы используют допирование фотокатализаторов ионами других переходных металлов, внедрение дефектов, а также синтез смешанных или композитных материалов. Это позволяет изменить зонную структуру фотоактивного материала, замедлить рекомбинацию зарядов. Также ведется поиск новых фотокаталитических платформ. Все большее внимание уделяют исследованию углеродсодержащих проводников на основе графена или нитрида углерода. Актуальным направлением в синтезе фотокатализаторов является получение композитов с металлоорганическими каркасами или композитов на основе неорганических полупроводников, введенных в матрицу углеродсодержащего материала [3]. Таким подходом можно создать гетеропереход, который поможет замедлять рекомбинацию фотогенерированных зарядов, тем самым улучшать фотокаталитические свойства.

Поэтому, в рамках диссертационной работы представлено формирование фотокатализаторов на основе перспективного углеродсодержащего полупроводникового материала – политриазинимида, недорогого, стабильного материала с отличными физико-химическими свойствами. Политриазинимид является высокоупорядоченным полиморфом нитрида углерода, наиболее изученного углеродсодержащего фотокатализатора, однако о политриазинимиде практически не упоминается в литературе. Политриазинимид и композиты на его основе будут использованы для проведения реакции фотоокисления бензилового спирта с высокой селективностью.

Целью работы является определение оптимальных параметров формирования фотокатализаторов на основе политриазинимида для применения в области селективного органического синтеза.

Задачи работы:

1. Изучить особенности структурообразования и физико-химические свойства политриазинимида в сравнении с графитоподобным нитридом углерода.
2. Изучить физико-химические свойства гидротермально полученного композита на основе диоксида титана и политриазинимида.
3. Определить влияние условий синтеза материалов на основе политриазинимида на их фотокаталитическую активность в модельной реакции окисления бензилового спирта до бензальдегида, предложить механизм реакции фотоокисления.

Научная новизна:

1. Систематически изучены и сопоставлены спектроскопические, термические и морфологические особенности двух полиморфов нитрида углерода, определены их характерные отличия.
2. Гидротермальным путем в присутствии политриазинимида и пероксокомплекса титана синтезирован наноструктурированный композитный материал с развитой поверхностью, детально описаны особенности его формирования и физико-химические свойства.
3. Показана высокая эффективность полученных фотокатализаторов для фотоокисления бензилового спирта. Выход продукта более 90 % при полной конверсии бензилового спирта говорит о перспективности дальнейшего применения композитных фотокатализаторов.

Практическая значимость работы

Показана принципиальная возможность использования политриазинимида как эффективной фотокаталитической платформы для получения высокоселективных фотокатализаторов для безреагентных методов получения промышленно значимых продуктов.

Методология и методы диссертационного исследования. Для достижения поставленной цели и решения сформулированных задач проведен анализ литературных источников; осуществлен синтез образцов политриазинимида (ПТИ) высокотемпературной обработкой в смеси неорганических солей, гра-

фитоподобного нитрида углерода методом термолиза и композитные материалы диоксид титана/политриазинимид изготовлены с помощью гидротермального синтеза.

Проведена физико-химическая характеристика полученных образцов следующими методами: порошковым рентгенофазовым анализом (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии высокого разрешения, УФ-видимой, рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии с Фурье-преобразованием, методом низкотемпературной адсорбции азота, высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), электрохимической импедансной спектроскопией (ЭИС), синхронным термическим анализом (ТГ–ДСК), фотолюминесцентной спектроскопией.

Положения, выносимые на защиту

1) Сравнительный анализ свойств графитоподобного нитрида углерода и политриазинимида.

2) Изучение влияния времени высокотемпературного синтеза политриазинимида на его морфологию и фотокаталитические свойства.

3) Новые композитные материалы на основе диоксида титана и политриазинимида.

4) Оптимизация и изучение механизма фотокаталитического окисления бензилового спирта с использованием композитов на основе политриазинимида.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного аналитического оборудования на базе научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета; использованием российских и зарубежных рецензируемых литературных источников в базах данных РИНЦ, Scopus и Web of Science; отсутствием противоречий полученных результатов и сделанных выводов с имеющимися литературными данными.

Апробация работы. Материалы доложены и обсуждены XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, г. Томск, 2020 г., IX Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, г. Суздаль, 2022 г., XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, г. Томск, 2023 г.

Личный вклад автора заключался в анализе литературных источников, создании и отработке методик синтеза образцов, постановке фотокаталитических экспериментов, получении и анализе данных по физико-химической характеристике материалов и их фотокаталитической активности, обсуждении полученных результатов с научным руководителем, выступлении на конференциях, подготовке научных публикаций в коллаборации с соавторами.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, библиографического списка. Общий объем работы с приложениями составляет 111 страниц, 38 рисунков, 12 таблиц. Список литературы содержит 182 наименования.

Финансирование. Исследования выполнены в рамках гранта, выполняемого в рамках постановления правительства №220, при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение № 075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.).

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю О.И. Большакову за помощь в работе над диссертацией и ценные рекомендации на пути становления, В.В. Авдину за поддержку идей и начинаний, Р.С. Морозову за обучение работе на аналитическом оборудовании.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обозначены актуальность работы, цель и задачи работы, обоснованы научная новизна, практическая значимость работы, методология и методы диссертационного исследования, основные выносимые на защиту положения, достоверность полученных результатов, финансовая поддержка работы, апробации работы на конференциях, личный вклад автора, публикации по тематике работы, благодарности.

Глава 1. В первой главе диссертационного исследования сформирован литературный обзор, посвященный основным направлениям развития фотокатализа, актуальному состоянию направления. Далее рассмотрены современные полупроводниковые материалы для фотокатализа, с акцентом на углеродсодержащие платформы, с том числе полупроводники на основе графена и нитрида углерода. Следующим блоком рассмотрены методы улучшения фотокаталитических характеристик материалов с помощью внедрения дефектов, элементного допирования, и получения композитов с гетеропереходом. Дополнительно рассмотрены оксидные материалы, которые могут быть использованы для формирования фотокаталитически активных композитов с гетеропереходом. В последней части уделено внимание обзору способов формирования композитных материалов.

Глава 2. В п. 2.1 описаны использованные при проведении исследований реактивы. В п. 2.2 представлены методики синтеза образцов политриазинида и графитоподобного нитрида углерода, полученных из разных прекурсоров; метод синтеза композита, полученного гидротермальной обработкой пероксокомплекса титана с политриазинимидом. В п. 2.3 рассмотрен перечень используемого оборудования для синтеза образцов; методы характеристики образцов, куда входят порошковый рентгенофазовый анализ, ИК-Фурье спектроскопия, УФ-вид спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия электрохимического импеданса, син-

хронный термический анализ; высокоэффективная жидкостная хроматография, низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. В п. 2.4 представлены методы для фотокаталитического исследования материалов.

Глава 3 Результаты и их обсуждение

3.1 Влияние прекурсора на образование политриазинимида и графитоподобного нитрида углерода

Синтез образцов политриазинимида (ПТИ) осуществлен высокотемпературной обработкой различных прекурсоров в смеси солей хлорида лития и калия. В качестве сравнения методом термолиза изготовлены образцы графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) на основе тех же прекурсоров. Наименования образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия получения образцов политриазинимида и графитоподобного нитрида углерода и их наименование

| Метод, материал | Меламин | Мочевина | Тиомочевина | Меламин/ мочевина 50/50 | Меламин/ Тиомоче- вина 50/50 |
|---|---------|----------|-------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Термолиз (порошковый), $g\text{-C}_3\text{N}_4$ | M_P | U_P | T_P | MU_P | MT_P |
| раствор-расплавный (эвтектич.), ПТИ | M_E | U_E | T_E | MU_E | MT_E |

Для понимания различий материалов проведены исследования физико-химических свойств образцов. Первым делом фиксировалась разница структурных свойств с помощью рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ 2 серий образцов, представленный на рисунке 1, показывает сильное различие в структуре образцов. Рефлексы для образцов графитоподобного нитрида углерода появляются при значениях 2θ $12,8^\circ$ и $27,7^\circ$, что соответствует плоскостям (100) и (002) для $g\text{-C}_3\text{N}_4$, состоящего из три-с-триазиновых звеньев. Межплоскостное расстояние = $3,20 \text{ \AA}$. У образцов U_P и T_P самый интенсивный рефлекс сдвинут в сторону меньших углов, что свидетельствует о незначительном увеличении межплоскостного расстояния.

Образцы, полученные раствор-расплавным методом, за исключением образца на основе тиомочевины (T_E), показали серию рефлексов при 2θ $12,0^\circ$, $20,9^\circ$, $24,2^\circ$, $26,6^\circ$, $29,3^\circ$ и $32,2^\circ$, которые можно отнести к фазе политриазинимида (ПТИ) (т.е. нитриду углерода на основе триазиновых звеньев) с основными плоскостями (100), (110), (200), (002), (102) и (210), соответственно. Рассчитанные размеры элементарной ячейки для образца: $a = b = 8,48 \text{ \AA}$ и $c = 6,69 \text{ \AA}$, параметры соответствуют гексагональной структуре. Рефлекс (002) с максимальной интенсивностью при $26,6^\circ$ соответствует расстоянию между монослоями C_3N_4 , равному $3,33 \text{ \AA}$. Рефлекс при $12,0^\circ$ соответствует структурообразующим триазинимидным фрагментам, с расстоянием $7,33 \text{ \AA}$. Образцы

M_E и MT_E продемонстрировали самую высокую кристалличность. Мочевина и тиомочевина менее склонны к образованию высокоупорядоченной кристаллической структуры в LiCl/KCl, чем меламина. Основная и наиболее очевидная особенность ПТИ – более высокая кристалличность, более упорядоченная структура, по сравнению с графитоподобным нитридом углерода. Это может быть важно при фотокаталитическом применении материалов.

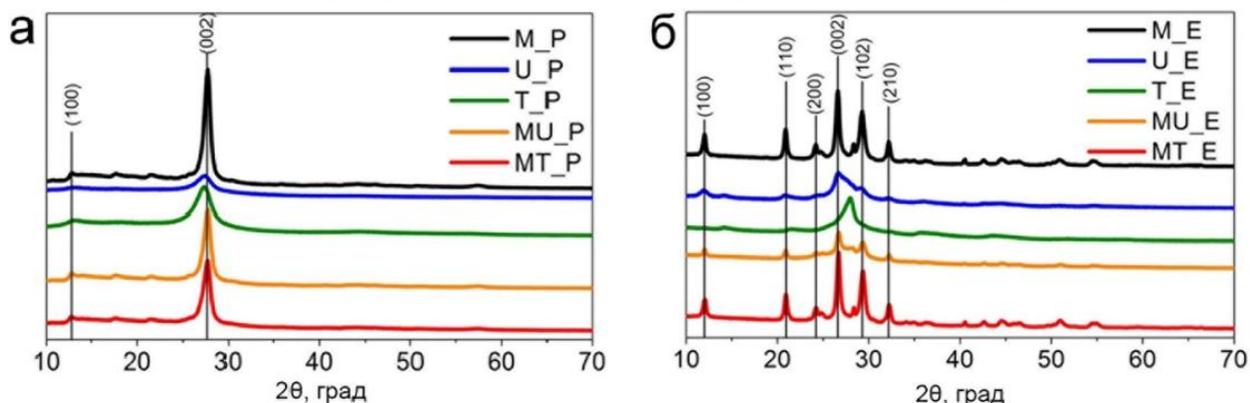


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов (а) графитоподобного нитрида углерода; (б) политриазинимида

Дополнительно, для исследования структурных свойств использовался метод ИК-спектрии. В ИК-спектрах, представленных на рисунке 2, для всех образцов наблюдаются три основных диапазона поглощения. 808 см^{-1} – «мода дыхания» триазиновых звеньев, $1800 - 1150\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания с-триазиновых звеньев, $1182, 1280, 1379$ и 1463 см^{-1} относятся к колебаниям N–C, и $1593, 1618\text{ см}^{-1}$ к C=N колебаниям, а также диапазон с волновыми числами $> 3000\text{ см}^{-1}$ относится к колебанию N–H группы [4].

Основными отличиями, разделяющими эвтектические и порошковые образцы, являются пики при 887 см^{-1} , возникающие в результате характерных деформационных колебаний три-с-триазиновых звеньев образцов графитоподобного нитрида углерода. Полоса поглощения при 2172 см^{-1} представляет собой валентные колебания цианогрупп, возникающих в результате перестройки триазинового кольца в жестких условиях расплавленных солей.

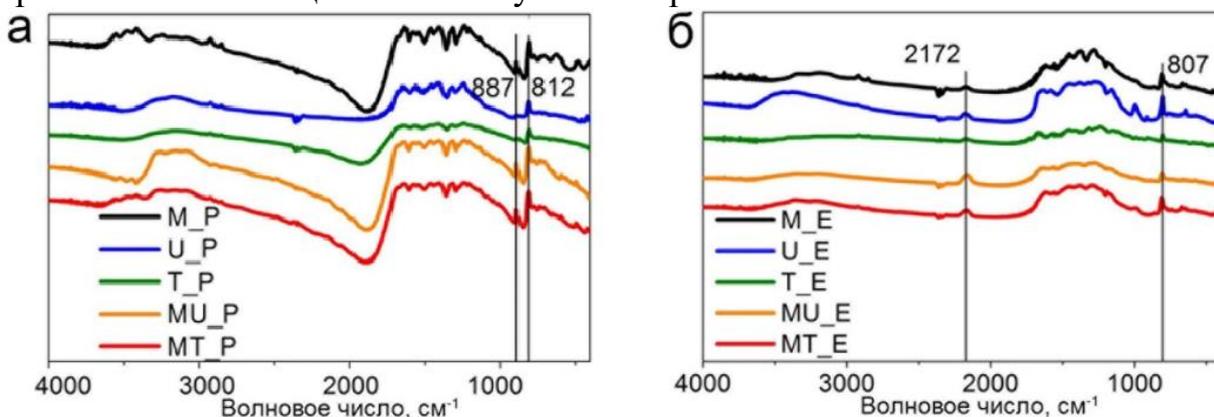


Рисунок 2 – ИК-спектры образцов (а) графитоподобного нитрида углерода; (б) политриазинимида

Для образца политриазинимида, полученного из меламина (М_Е) сделаны микрофотографии с просвечивающего электронного микроскопа, изображенные на рисунке 3. Микрофотографии отсняты с разных фрагментов. На микрофотографиях отчетливо видны двухмерные частички гексагональной формы, размером примерно 50 нм. Межслоевое расстояние по плоскости (002) составило 0,71 нм.

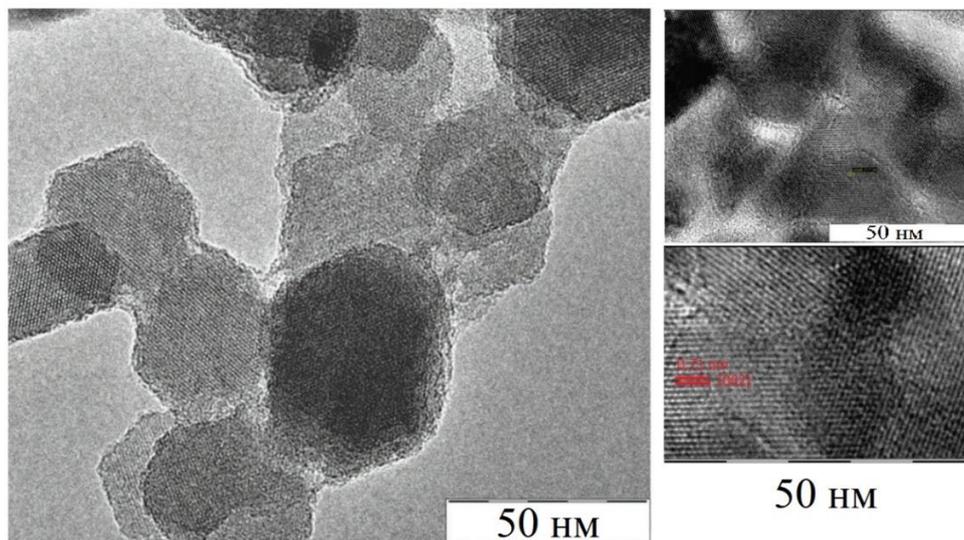


Рисунок 3 – Микрофотографии политриазинимида (М_Е)

Удельная поверхность и пористость являются одними из наиболее важных аспектов в фотокатализе. Чем больше площадь поверхности, тем большее количество актов фотокаталитических реакций может произойти. Исследование распределения микропор показало, что адсорбция азота при низком давлении слабо выражена – это указывает на низкий объем микропор. Их размер сильно зависит от метода синтеза.

Ширина запрещенной зоны рассчитывалась по данным УФ-спектров с помощью преобразования Кубелки-Мунка, построения графика в координатах Тауца, аппроксимации наибольшего линейного участка кривой.

Параметры пористости и рассчитанная ширина запрещенной зоны представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Удельная поверхность и объем пор и ширина запрещенной зоны образцов

| Название образца | Удельная поверхность, м ² /г | Объем мезопор, см ³ /г | Объем микропор, см ³ /г | Ширина запрещенной зоны, эВ |
|------------------|---|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| М_Р | 26,6 | 0,112 | 0,008 | 2,62 |
| U_Р | 47,2 | 0,112 | 0,015 | 2,80 |
| T_Р | 12,8 | 0,049 | 0,004 | 2,63 |
| MU_Р | 63,5 | 0,236 | 0,020 | 2,66 |
| MT_Р | 40,8 | 0,167 | 0,012 | 2,61 |
| М_Е | 43,5 | 0,131 | 0,013 | 2,84 |
| U_Е | 53,5 | 0,056 | 0,017 | 2,65 |
| T_Е | 39,3 | 0,107 | 0,012 | 2,56 |
| MU_Е | 43,0 | 0,151 | 0,013 | 2,67 |
| MT_Е | 53,8 | 0,141 | 0,017 | 2,87 |

Спектры фотолюминесценции, зафиксированные при комнатной температуре, изображены на рисунке 4. Результаты показывают значительную разницу в излучательной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда между сериями $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и ПТИ. Все образцы ПТИ демонстрируют меньшие показатели фотолюминесценции по сравнению с $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Эта особенность показывает, что большее количество зарядов, образующихся в ПТИ, успешно перемещаются по реакционным центрам и участвуют в фотокаталитической реакции.

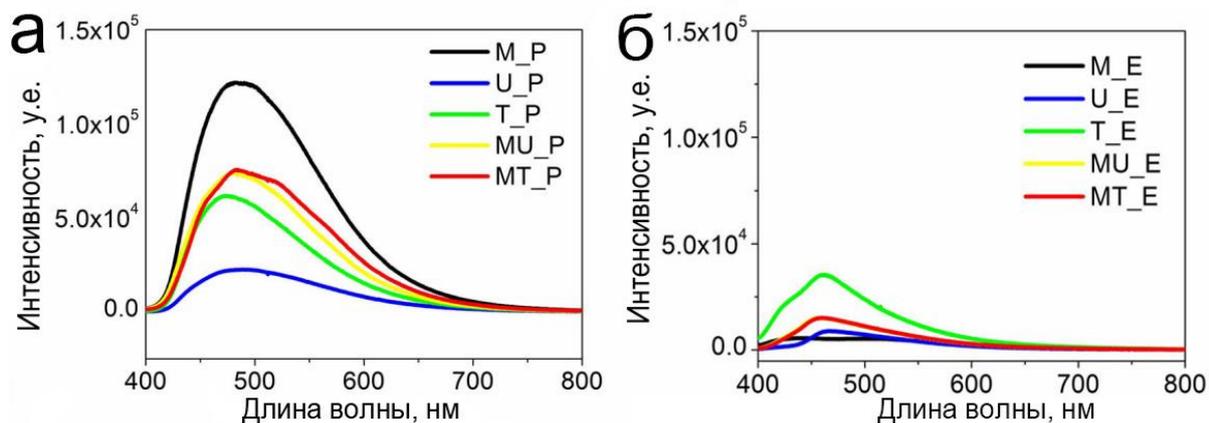


Рисунок 4 – Спектры фотолюминесценции образцов: а) графитоподобного нитрида углерода; б) политриазинимида

3.2 Влияние прекурсора на фотокаталитические свойства образцов политриазинимида и нитрида углерода

Фотокаталитические исследования образцов политриазинимида и $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных из различных прекурсоров, протестированы на модельной реакции окисления бензилового спирта (БС) до бензальдегида (БА) в безводном апротонном УФ-прозрачном растворителе – ацетонитриле. Исходный нитрид углерода и политриазинимид использовался без дополнительного допирования или предварительной обработки.

Перед фотокаталитическим экспериментом изучено влияние адсорбции бензилового спирта на нитриде углерода в течение 1 часа без облучения. Адсорбция в ацетонитриле незначительна.

Далее изучено влияние прекурсоров и способа синтеза образцов на их фотокаталитические свойства. Результаты по среднему значению из 3 параллелей представлены в таблице 3.

После 5 часов облучения все образцы показали наличие фотокаталитической активности в данной модельной реакции. Исходя из результатов, представленных в таблице 3.7 установлено, что образцы политриазинимида продемонстрировали большую конверсию бензилового спирта примерно в 1,5 раза при сопоставимой селективности, чем образцы $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Это связано с высокой скоростью рекомбинации зарядов и менее упорядоченной структуре образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Наилучшие показатели по конверсии БС среди образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ были у MU_P – 62 %. Это может быть связано с самой высокой площадью поверхности среди всех образцов. Наилучшие показатели среди всех образцов показали: T_E по конверсии БС = 97,9 %, M_E по селективности. Такие высокие результаты связаны с наименьшей шириной запрещенной зоны у T_E среди всех образцов ШЗЗ = 2,56 эВ, что говорит о более легком переносе заряда в зону проводимости.

Таблица 3 – Результаты фотоокисления бензилового спирта фотокатализаторами $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и ПТИ

| Название образца | Конверсия БС, % | Выход БА, % | Селективность по БА, % | Конст. скорости реакции, $1/\text{сек} \cdot 10^{-4}$ | Квант. выход, % |
|------------------|-----------------|-------------|------------------------|---|-----------------|
| M_P | 31 | 29 | 92 | 0,20 | 0,105 |
| U_P | 49 | 43 | 88 | 0,36 | 0,161 |
| T_P | 51 | 43 | 85 | 0,41 | 0,173 |
| MU_P | 62 | 54 | 87 | 0,52 | 0,199 |
| MT_P | 47 | 43 | 92 | 0,34 | 0,161 |
| M_E | 77 | 67 | 87 | 0,75 | 0,251 |
| U_E | 85 | 73 | 85 | 0,86 | 0,271 |
| T_E | 97 | 72 | 74 | 1,65 | 0,272 |
| MU_E | 96 | 80 | 83 | 1,47 | 0,329 |
| MT_E | 86 | 71 | 83 | 1,09 | 0,269 |

Селективность по бензальдегиду у всех образцов ниже 100 %, это свидетельствует об образовании примесей. По литературным данным фотокаталитическая конверсия бензилового спирта может протекать в бескислородных условиях с образованием: дибензилового эфира, 1,2-дифенил-1,2-этандиола, 2,3,5,6-тетрафенил-1,4-диоксана. Наличие кислорода в реакционной атмосфере приводит к образованию дополнительных соединений: бензойной кислоты, бензилбензоата и дибензилацетата бензальдегида [2]. В нашем случае, наиболее частым явлением является образование бензойной кислоты. Выходы бензойной кислоты также оценивались с помощью ВЭЖХ. Установлено, что бензойная кислота образуется в небольшом количестве, не превышающем 7,4 %. Бензойная кислота никогда не появляется в начале процесса, а обнаруживается только после накопления бензальдегида. Можно предположить, что БК является продуктом вторичного окисления, протекающего преимущественно в сухом растворителе и при наличии кислорода в атмосфере [3]. Исследование других примесей не проводилось.

Таблица 4 – Результаты фотоокисления бензилового спирта при разной температуре реакции

| T, °C | Конв. БС, % | Выход БА, % | Селектив. по БА, % | Конст. реакц. псевдоперв. порядка, $1/\text{сек} \cdot 10^{-4}$ | Квант. выход, % |
|-------|-------------|-------------|--------------------|---|-----------------|
| 20 | 96 | 80 | 83 | 1,47 | 0,329 |
| 40 | 100 | 75 | 75 | 1,92 | 0,320 |
| 60 | 100 | 52 | 52 | 2,69 | 0,224 |

Далее было исследовано влияние температуры на фотокаталитический процесс. Для этого проводили фотокаталитический эксперимент фотокатализатором MU_E при различных температурах. Для этого термостатированные реакционные смеси нагревали в реакторе с кварцевой рубашкой при 20, 40, 60 °С. Повышение температуры повлияло на кинетику, увеличив скорость реакции, но вместе с этим значительно ухудшилась селективность, делая повышение температуры реакции больше 20 °С нежелательным для фотокатализа (Таблица 4).

3.3 Влияние времени высокотемпературной обработки на формирование политриазинимида

Как было показано в предыдущем пункте, образцы политриазинимида являются наиболее перспективными фотокатализаторами, поэтому дальнейшие исследования материалов будут происходить с образцами на его основе. Для изучения влияния продолжительности высокотемпературной обработки на свойства ПТИ, синтезировано 5 образцов, отличающихся по времени выдержки в муфельной печи. Условия синтеза образцов и их массовый выход приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Температурная программа и массовый выход для образцов политриазинимида

| Название | Программа | Массовый выход, % |
|----------|------------------------------|-------------------|
| ПТИ_2 | 10 ч ↑ 600 °С, 2 ч → 600 °С | 51 |
| ПТИ_4 | 10 ч ↑ 600 °С, 4 ч → 600 °С | 48 |
| ПТИ_6 | 10 ч ↑ 600 °С, 6 ч → 600 °С | 60 |
| ПТИ_8 | 10 ч ↑ 600 °С, 8 ч → 600 °С | 42 |
| ПТИ_10 | 10 ч ↑ 600 °С, 10 ч → 600 °С | 39 |

Рентгенофазовый анализ образцов политриазинимида, полученных при разном времени выдержки в печи, показал существенное снижение кристалличности у образцов, полученных после 8 и 10 часов обработки, как показано на рисунке 5. Однако, все образцы показали наличие серии рефлексов, относящихся к фазе политриазинимида при 2θ 12,0 °, 20,9 °, 24,2 °, 26,6 °, 29,3 ° и 32,2 °.

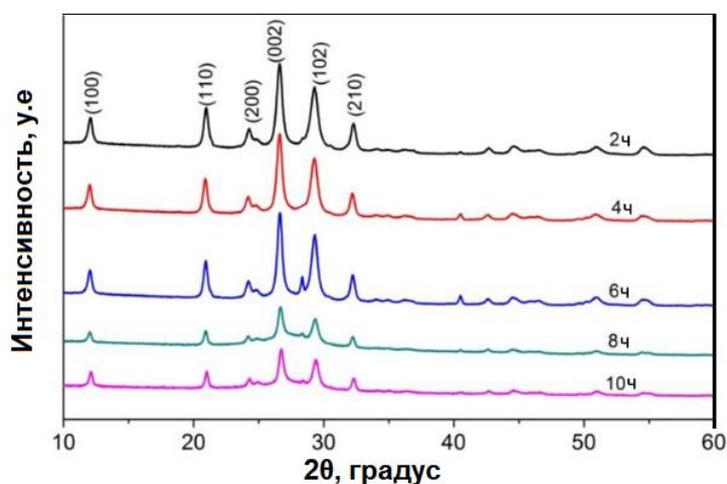


Рисунок 5 – Дифрактограммы образцов политриазинимида при разном времени выдержки в печи

Также различия наблюдаются в морфологии образцов. Хорошо видно, что образцы, подвергнутые кратковременной температурной обработке более упорядочены по сравнению с 10-часовой обработкой. Образец ПТИ_2 имеет слоистую морфологию с частицами четырехугольной формы, Образец ПТИ_6 уже демонстрирует классическую для политриазинимида морфологию с гексагональной формой частиц. Дальнейшее увеличение времени выдержки до 10 часов приводит к потере морфологии. Микрофотографии образцов показаны на рисунке 6.

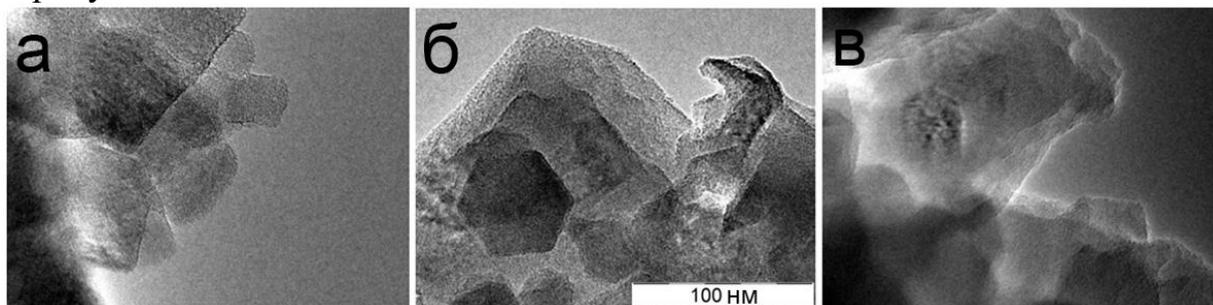


Рисунок 6 – Морфология образцов ПТИ: (а) после 2 часов выдержки; (б) после 6 часов; (в) 10 часов

3.4 Влияние высокотемпературной обработки на фотокаталитические свойства образцов политриазинимида

Для подтверждения гипотезы о влиянии высокотемпературной обработки политриазинимида на его фотокаталитические свойства, проведены фотокаталитические реакции по той же методике. Результаты конверсии бензилового спирта по среднему из 3 параллелей показаны в таблице 6. Исходя из полученных данных, наблюдается значительное снижение фотокаталитической активности образцов, которые были подвергнуты длительной высокотемпературной обработке (8, 10 часов).

Таблица 6 – Показатели конверсии бензилового спирта у образцов

| Название образца | Конверсия БС, % |
|------------------|-----------------|
| ПТИ_2 | 79 |
| ПТИ_4 | 77 |
| ПТИ_6 | 77 |
| ПТИ_8 | 74 |
| ПТИ_10 | 49 |

3.5 Исследование физико-химических свойств композитных наноматериалов на основе диоксида титана и политриазинимида

В предыдущих пунктах установлено, что материалы на основе политриазинимида показывают лучшую фотокаталитическую активность, чем образцы с нитридом углерода. Однако, ни один образец политриазинимида не показал высокую селективность в реакции фотокаталитического окисления бензилового спирта. Для смещения реакции в сторону образования целевого продукта, то есть увеличения селективности процесса, существует несколько способов. Наиболее приемлемым является синтез композитных материалов с другим полупроводником. Поэтому в рамках данной работы, получен композитный

наноразмерный фотокаталитически активный материал на основе диоксида титана и политриазинимида.

Синтез политриазинимида (одной из составляющих частей композита) осуществлен классическим путем с использованием меламин в качестве прекурсора. Это сделано по нескольким причинам. Во-первых, меламин является стандартным прекурсором для синтеза ПТИ. В отличие от мочевины и тиомочевины не содержит в своем составе серы и кислорода, которые могут внедряться в структуру материала. Также образец из меламин показал наилучшую селективность при окислении бензилового спирта. В качестве прекурсора диоксида титана использовался пероксокомплекс титана.

Микрофотографии образца $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ представлены на рисунке 7. Полученный материал представляет собой наночастицы формы рисового зерна размером около 300 нм в длину и примерно 60 нм в ширину, которые обволакивают поверхность агрегатов политриазинимида.

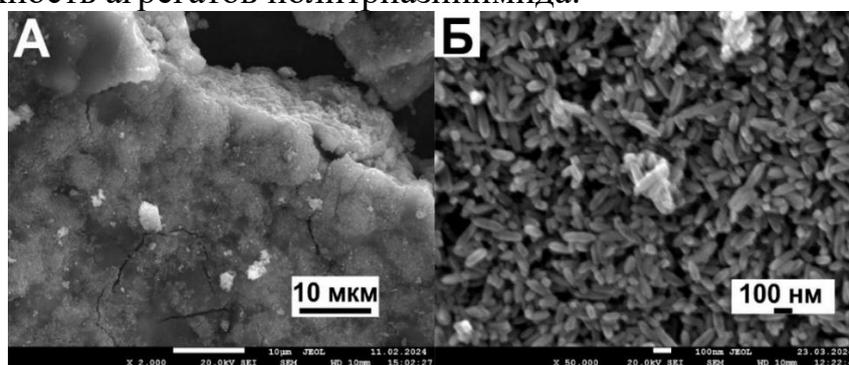


Рисунок 7 – Микрофотографии композита $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$: а) $\times 2000$; б) $\times 50000$

Рентгенофазовый анализ (рисунок 8а) показал, что образец композита имеет 2 фазы. Фаза диоксида титана в форме анатаза (JCPDS Card no. 21-1272) с основными рефлексами, расположенными при $25,2^\circ$, $37,7^\circ$, $47,9^\circ$, $53,8^\circ$, $54,9^\circ$, соответствующих плоскостям (101), (004), (200), (105), (211) [5]. Фаза политриазинимида, которая представлена серией рефлексов при $12,0^\circ$, $20,9^\circ$ и $32,1^\circ$, соответствующих плоскостям (100), (110) и (210). У $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ наблюдается значительное изменение основных пиков фазы ПТИ. Наиболее интенсивный рефлекс при $26,5^\circ$ плоскости (002) у чистого ПТИ смещается на $0,9^\circ$ в сторону больших углов. Это говорит о частичном внедрении частиц диоксида титана в матрицу ПТИ и образовании композита.

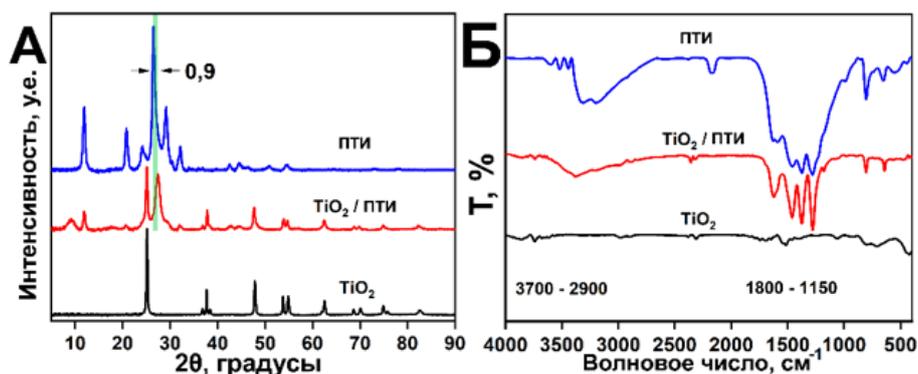


Рисунок 8 – а) Дифрактограммы образцов; б) ИК-спектры чистого ПТИ, TiO_2 , а также композита $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$

ИК-спектры образцов представлены на рисунке 8б. Спектры TiO_2 демонстрируют широкие полосы поглощения в области $3700 - 3400 \text{ см}^{-1}$, $1800 - 1450 \text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям ОН групп и $400 - 900 \text{ см}^{-1}$, соответствующим колебаниям решетки Ti-O-Ti [6]. В композитных материалах полос поглощения, относящихся к TiO_2 не видно из-за их низкой интенсивности по сравнению с колебаниями органических фрагментов ПТИ. Положение полос поглощения политриазинимида и композитов в области отпечатков пальцев до 1800 см^{-1} одинаково. Различия в спектрах $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ и чистого ПТИ состоят в отсутствии пика на 2170 см^{-1} , связанного с асимметричными колебаниями растяжения цианогрупп, а также суженный набор полос при $1800 - 1150 \text{ см}^{-1}$. Одним из объяснений может быть их гидролиз цианофрагмента в щелочных условиях.

Термоаналитические исследования приведены на рисунке 9. На первом этапе до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит удаление воды, причем у композита этот процесс происходит в 2 стадии: сначала при $140 \text{ }^\circ\text{C}$ вода отделяется от частиц ПТИ, а затем, при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ – от частиц диоксида титана в композите. У чистого диоксида титана дегидратация протекает при более низкой температуре. Рост температуры удаления воды в TiO_2 , по-видимому, связан с тем, что частицы анатаза находятся внутри композитных гранул. Второй этап – экзотермический, представляет собой горение ПТИ. В композите горение происходит при температуре, примерно на $150 \text{ }^\circ\text{C}$, меньшей, чем в чистом ПТИ. Это может быть связано с тем, что в индивидуальном ПТИ наночастицы агрегированы, а в композите разделены частицами TiO_2 , которые фиксируют их, что облегчает нагрев и окисление наночастиц ПТИ.

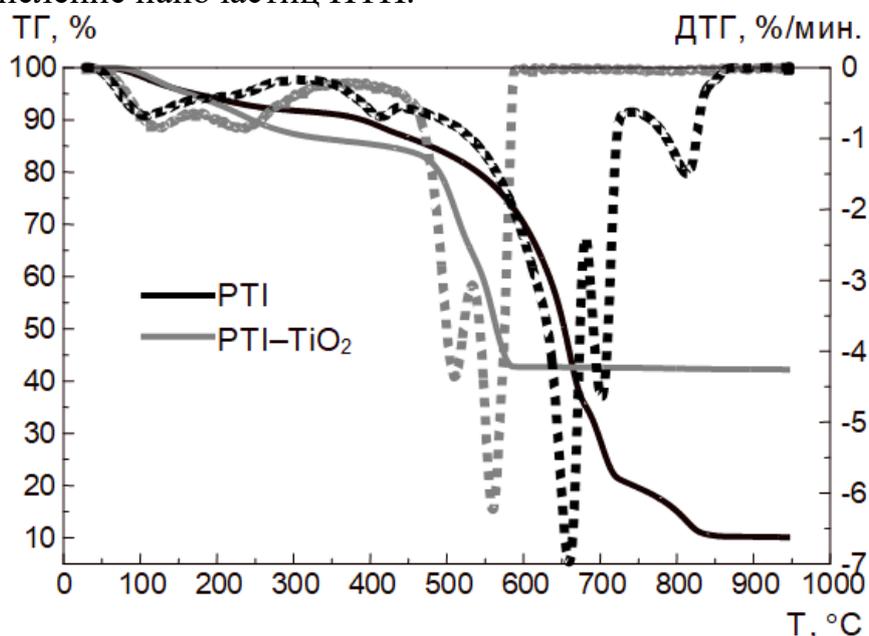


Рисунок 9 – Термический анализ образцов

Введение оксидной фазы расширило спектр адсорбции и сократило запрещенную зону. Образец показывает несколько границ поглощения, что типично для композитных материалов.

Ширина запрещенной зона рассчитана с использованием преобразования Кубелки-Мунка, как аппроксимация наибольшего линейного участка кривой

на графике в координатах Тауца. Основная ширина запрещенной зоны составила 2,1 эВ, что значительно ниже исходных ПТИ (2,8 эВ) и TiO_2 (3,2 эВ). Улучшенное светопоглощение $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ создает прочную основу для его применения в качестве фотокатализатора.

3.6 Изучение фотокаталитических свойств образцов композитных материалов на основе диоксида титана и политриазинимида

В поисках оптимального композитного фотокатализатора, рассмотрены различные параметры гидротермального синтеза, которые были поэтапно оптимизированы. Критерием эффективности был выход по бензальдегиду (также оценивалась селективность процесса) в стандартной одностадийной реакции фотокаталитического окисления бензилового спирта с использованием синтезированных композитов в качестве фотокатализаторов. Результаты по среднему значению из 3 параллелей показаны в таблице 7. Кроме того, перед каждым экспериментом фотокатализатор и реакционную смесь перемешивали в течение получаса в темноте для установления адсорбционного равновесия. Не было обнаружено существенных изменений в концентрации реагентов в смеси.

Для начала был использован ранее разработанный метод формирования композита, при котором пероксокомплекс титана с рН 9, подвергали гидротермальной обработке в присутствии 200 мг ПТИ в течение 3 дней. Во-первых, изучено влияние продолжительности гидротермальной обработки на фотокаталитические свойства образцов. Для этой цели были синтезированы образцы с различным интервалом длительности: 1, 3 и 5 дней. Полученная серия композитов (№ 1 – 3) продемонстрировала высокую селективность > 93 %. Образец, полученный после трехдневной гидротермальной обработки, показал самый высокий выход продукта – 56,4 %.

Затем изучено влияние рН исходного пероксокомплекса титана на функциональные свойства фотокатализатора. Были приготовлены образцы с рН пероксокомплекса титана = 3, 5, 7 и 9 (№ 4 – 7) и использованы для фотокатализа. Согласно результатам, более высокий рН обеспечивал лучшую активность. рН > 9 растворяет ПТИ, поэтому дальнейшего увеличения не делали [7].

Следующим параметром оптимизации была температура гидротермального синтеза. Серия образцов, синтезированных при температурах 100 °С, 140 °С, 180 °С (№ 8 – 10), показала, что более низкая температура синтеза обеспечивает улучшенную фотокаталитическую активность образцов. Вероятно, повышение температуры синтеза приводит к полному растворению политриазинимида, в результате чего получаемые материалы представляют собой чистый TiO_2 .

Также были проведены фотокаталитические испытания с серией образцов, которые были синтезированы с различными количествами ПТИ (50, 100, 200 и 400 мг) при фиксированном количестве пероксокомплекса титана, полученного из 400 мг оксисульфата титана (№ 11 – 14). Теоретическое соотношение ПТИ/ TiO_2 как 0,7, 1,4, 2,8, 5,6, соответственно. Увеличение содержания ПТИ

в исходных смесях приводит к улучшению фотокаталитических характеристик. Выход продукта увеличился с 28,7 % до 71,5 %. Эти эксперименты подтверждают значительное влияние содержания ПТИ на эффективность реакции. При сравнении исходного ПТИ и лучшего образца $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ (№ 15, 16) ПТИ показал более низкую селективность, несмотря на чуть более высокую степень конверсии. Формирование композита значительно снизило побочные реакции, улучшив процесс получения более чистого продукта с добавленной стоимостью.

Таблица 7 – Эффективность фотоокисления бензилового спирта с использованием $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$

| № | Параметры состояния | Конверсия БС, % | Селект. БА, % | Конст. скор., ч ⁻¹ | Квант. выход, % |
|--|---|-----------------|---------------|-------------------------------|-----------------|
| Влияние продолжительности гидротермальной обработки | | | | | |
| 1 | 1 день | 50 | 100 | 0,138 | 0,170 |
| 2 | 3 дня | 56 | 100 | 0,166 | 0,197 |
| 3 | 5 дней | 48 | 94 | 0,132 | 0,150 |
| Влияние pH на пероксокомплекс титана | | | | | |
| 4 | pH3 | 33 | 99 | 0,081 | 0,124 |
| 5 | pH5 | 30 | 99 | 0,072 | 0,112 |
| 6 | pH7 | 39 | 99 | 0,042 | 0,070 |
| 7 | pH9 | 56 | 100 | 0,166 | 0,197 |
| Влияние температуры синтеза | | | | | |
| 8 | 100 °С | 56 | 100 | 0,166 | 0,197 |
| 9 | 140 °С | 9 | 20 | 0,019 | 0,007 |
| 10 | 180 °С | 24 | 49 | 0,054 | 0,040 |
| Влияние количества добавленного ПТИ в процессе синтеза | | | | | |
| 11 | 50 мг | 33 | 87 | 0,080 | 0,112 |
| 12 | 100 мг | 30 | 95 | 0,070 | 0,103 |
| 13 | 200 мг | 56 | 100 | 0,166 | 0,197 |
| 14 | 400 мг | 72 | 100 | 0,253 | 0,267 |
| Сравнение композита с образцами исходной фазы | | | | | |
| 15 | $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ | 72 | 100 | 0,253 | 0,267 |
| 16 | TiO_2 | 38 | 100 | 0,096 | 0,145 |
| 17 | ПТИ | 77 | 87 | 0,270 | 0,251 |

3.6.1 Практическая применимость композитов

Практическая применимость оптимальных композитных фотокатализаторов $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ и была проверена при длительном облучении. Для образца $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ полное преобразование бензилового спирта в бензальдегид было достигнуто после 10 часов облучения. Селективность процесса составила 94 % (рис. 10а). Реакция описывается моделью псевдо-первого порядка, как показано на рисунке 10б.

На рисунке 10в в показано сравнение хроматограмм коммерческого бензальдегида и реакционной смеси после фотокатализа (в течение 9,8 мин) с использованием композита $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$. На хроматограмме реакционной смеси показана бензойная кислота (8,1 мин), но площадь пика незначительна по сравнению с пиком бензальдегида.

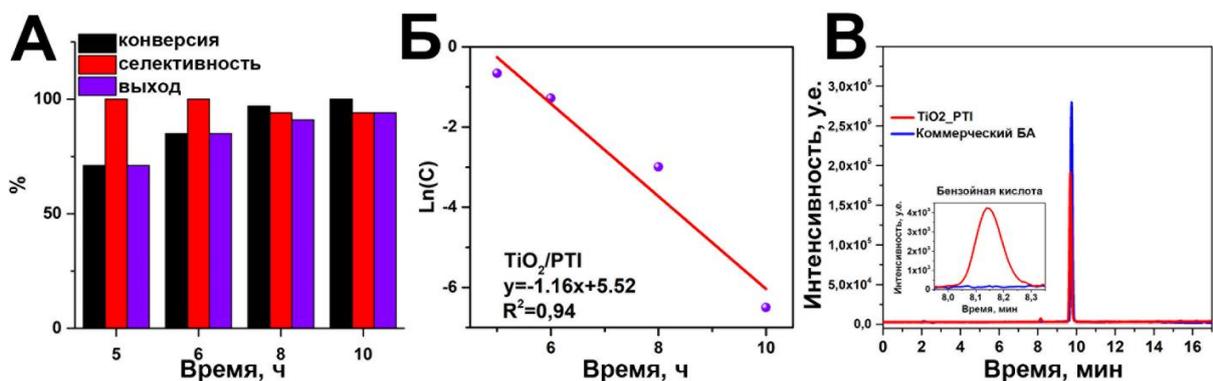


Рисунок 10 – (а) Кинетика фотоокисления БА на $TiO_2/PPTI$; (б) модель реакции псевдопервого порядка; (в) ВЭЖХ бензальдегида коммерческого и синтезированного в течение 10 ч ($TiO_2/PPTI$)

Для исследования возможности использования энергии солнца для проведения фотокаталитической реакции, образцы политриазинимида и композита $TiO_2/PPTI$ проверяли под воздействием обычного солнечного света. Результаты приведены в таблице 8. Интересно, что композит показал не только активацию процесса, но и приемлемые результаты, что говорит о возможности использования солнечного света для проведения реакции.

Таблица 8 – Конверсия и селективность при обучении солнечным светом

| Образец | Конверсия БС, % | Селективность БА, % |
|--------------|-----------------|---------------------|
| ПТИ | 5 | 99 |
| $TiO_2/PPTI$ | 24 | 99 |

3.6.2 Исследование механизма фотокатализатора и фотокаталитической реакции

Импедиметрическим методом с помощью метода Мотта-Шоттки установлено положение валентной зоны и зоны проводимости в композите. На основании полученных данных предложена схема работы фотокатализатора (рисунок 11). Валентная зона и зона проводимости диоксида титана находятся ниже соответствующих зон в ПТИ. Материал представляет собой композит с гетеропереходом II типа [8,9].

Механизм работы фотокатализатора следующий: под действием светового излучения энергией равной или выше ширины запрещенной зоны материалов происходит фотогенерация пары электрон – «дырка». Возбужденные носители зарядов мигрируют к разным составным частям фотокатализатора. Электроны мигрируют на диоксид титана, а «дырки» на ПТИ, тем самым происходит пространственное разделение зарядов, что уменьшает скорость рекомбинации зарядов и приводит к улучшению фотокаталитических свойств.

Для композита, показавшего лучшие результаты по фотоокислению бензильного спирта до бензальдегида проводились исследования с поглотителями радикалов для выяснения механизма реакции.

Тест с поглотителями радикалов (табл. 9) показал, что отсутствие кислорода оказывает незначительное влияние на реакцию. П-бензохинон незначительно снижает конверсию, подтверждая первое предположение, но понижен-

ная селективность свидетельствует об участии активного радикала $O_2^{\bullet-}$ в селективном окислении. Применение метанола и изопропилового спирта, используемых для «улавливания» «дырок» и OH^{\bullet} , показало снижение конверсии по меньшей мере в 2 раза, что свидетельствует об их основной роли в реакции.

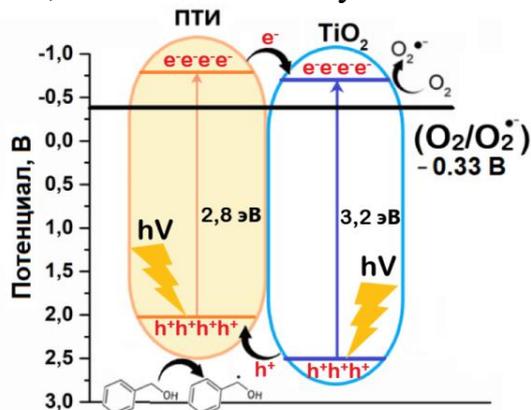


Рисунок 11 – Композитный фотокатализатор с гетеропереходом II типа

Таблица 9 – Влияние поглотителей и солнечного излучения на фотокаталитическое окисление бензилового спирта

| Поглотитель | Конверсия БС, % | Селективность БА, % | Выход БА, % | Константа псевдопервого порядка, ч ⁻¹ | Квантовый выход, % |
|--------------------------------------|-----------------|---------------------|-------------|--|--------------------|
| TiO ₂ /ПТИ (без поглоти.) | 72 | 100 | 72 | 0,253 | 0,267 |
| п-Бензохинон | 62 | 81 | 50 | 0,193 | 0,186 |
| MeOH | 32 | 100 | 32 | 0,077 | 0,120 |
| i-PrOH | 35 | 100 | 35 | 0,087 | 0,132 |



Рисунок 12 – Механизм фотоокисления бензилового спирта

Основываясь на полученных данных, сделано предположение, что реакция протекает по следующему механизму: воздействие света на материал TiO₂/ПТИ приводит к образованию пары фотогенерированных зарядов (электрона и «дырки»). Электроны мигрируют на поверхность диоксида титана и, взаимодействуя с кислородом, образуют супероксидный радикал. Фотогенерированные «дырки» мигрируют на поверхность политриазинимида, реагируют с бензиловым спиртом, образуя радикал бензилового спирта. Далее, образующийся супероксидный радикал и радикал бензилового спирта вступают в реакцию с образованием бензальдегида [10]. Механизм протекания реакции продемонстрирован на рисунке 12.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании спектральных методов анализа, а также РФА и азотной порометрии установлено, что политриазинимид и графитоподобный нитрид углерода отличаются характерными полосами поглощения, интенсивностью фотолюминесценции, положением валентной зоны и зоны проводимости, а также профилем дифракционных кривых и площадью поверхности.

2. Впервые получены наноразмерные зерноподобные композитные материалы на основе диоксида титана и политриазинимида с узким распределением по размерам. Методом РФА установлено, что частицы диоксида титана внедрены в матрицу ПТИ и искажают его кристаллическую решётку, что снижает ШЗЗ на 0,7 эВ относительно чистого ПТИ.

3. Композит, полученный при соотношении ПТИ / пероксокомплекс титана, равном 5,6, рН 9 и температуре синтеза 100 °С показал максимальный выход бензальдегида 72 % при селективности 100 %. Предложен механизм реакции фотокаталитического окисления бензилового спирта в бензальдегид, заключающийся в фотогенерации зарядов, их пространственном разделении за счет миграции в разные полупроводники композита, образовании радикала бензилового спирта при реакции с «дыркой», супероксидного радикала взаимодействием кислорода с электроном и формировании бензальдегида реакцией двух образовавшихся радикалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Cermenati, L. TiO₂-photocatalyzed reactions of some benzylic donors / L. Cermenati, M. Fagnoni, A. Albini // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2011. – V. 81. – № 6. – P. 560–566.

2. Hansen, S. H. Photochemical Oxidation of Benzyl Alcohol. / S. H. Hansen, L. Sudnes // *Acta Chem. Scand.* – 1989. – V. 43. – P. 395–398.

3. Horvath-Bordon, E. Alkalicymelurates, M₃[C₆N₇O₃]·xH₂O, M = Li, Na, K, Rb, Cs: UV-luminescent and thermally very stable ionic tri-s-triazine derivatives / E. Horvath-Bordon, E. Kroke, I. Svoboda, et. al. // *Dalt. Trans.* – 2004. – V. 22. – P. 3900–3908.

4. Theivasanthi, T. Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles XRD Analyses: An Insight / T. Theivasanthi, M. Alagar // *Chemical Physics*. – 2013. – arXiv:1307.1091.

5. Wang, Y. Kinetic Evidence for Type-II Heterojunction and Z-Scheme Interactions in g-C₃N₄/TiO₂Nanotube-Based Photocatalysts in Photocatalytic Hydrogen Evolution / Y. Wang, M. Fiaz, J. Kim, // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2023. – V. 6. – № 10. – P. 5197–5206.

6. Zhang, B. Molten salt assisted in-situ synthesis of TiO₂/g-C₃N₄ composites with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and adsorption ability / B. Zhang, Q. Wang, J. Zhuang, S. et. al. // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2018. – V. 362. – P. 1–13.

7. Horvath-Bordon, E. Alkalicymelurates, M₃[C₆N₇O₃]·xH₂O, M = Li, Na, K, Rb, Cs: UV-luminescent and thermally very stable ionic tri-s-triazine derivatives / E. Horvath-Bordon, E. Kroke, I. Svoboda, et. al. // *Dalt. Trans.* – 2004. – P. 3900–3908.

8. Wang, Y. Kinetic Evidence for Type-II Heterojunction and Z-Scheme Interactions in g-C₃N₄/TiO₂Nanotube-Based Photocatalysts in Photocatalytic Hydrogen Evolution / Y. Wang, M. Fiaz, J. Kim, et. al // ACS Appl. Energy Mater. – 2023. – V. 6. – P. 5197–5206.

9. Wei, S. Interfacial coupling promoting hydrogen sulfide splitting on the staggered type II g-C₃N₄/r-TiO₂ heterojunction / S. Wei, F. Wang, P. Yan, et. al. // J. Catal. – 2019. – V. 377. – P. 122–132.

10. Zhao, L. Roles of the active species involved in the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde on TiO₂ under UV light: Experimental and DFT studies / L. Zhao, B. Zhang, X. Xiao, et. al. // J. Mol. Catal. A Chem. – 2016. – V. 420. – P. 82–87.

Публикации по теме диссертационной работы

Статьи, входящие в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендуемых ВАК для публикации результатов диссертационных исследований:

1. **Golovin, M.S.** The influence of duration of high-temperature exposure on the properties of carbon nitride obtained in molten salts/ **Golovin M.S.**, Trotsenko D.I., Morozov R.S. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2021. – V. 13. – № 2. – P. 99–105. ВАК (7 с./4 с.).

2. Morozov, R.S. Polytriazine imide-LiCl semiconductor for highly efficient photooxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde / R.S. Morozov, **M.S. Golovin**, D.A. Uchaev et. al. // Journal of Chemical Sciences. – 2021. – V. 133. – № 4. – 133. Scopus (17 с. /5 с.).

3. El-Akaad, S. 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 / S. El-Akaad, R. Morozov, **M. Golovin**, O. Bol'shakov et. al. // Talanta. – 2022. – V. 238. – 123025. Scopus (9 с. /2 с.).

4. **Golovin, M.S.** Developing Nanostructured Composite of Titanium Dioxide and Poly(triazine imide) for Selective Photooxidation / **M.S. Golovin**, A.T. Mironova, V.P. Zakharchenkova, et. al. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem. – 2024. – V. 16. – № 4. – P. 191–195. (5 с./3 с.).

Патенты:

5. Патент № 2819640/C1, **Головин М.С.**, Захарченкова В.П., Миронова А.Т., Морозов Р.С., Большаков О.И. Способ получения композитного наноразмерного фотокатализатора на основе диоксида титана и политриазинимида // Изобретения. Полезные модели. Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент). – 2024. – Бюл. № 15. (7 с. / 3 с.).

Тезисы докладов конференции:

6. **Головин, М.С.** Разработка высокоупорядоченного нитрида углерода для селективного окисления органических соединений / М.С. Головин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся

химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, г. Томск, 15–19 мая 2020 г. – Томск: НИ ТПУ, 2020. – С. 66–67.

7. **Головин, М.С.** Композитные материалы на основе политриазинимида и диоксида титана: динамика морфологии и применение / М.С. Головин, Р.С. Морозов // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: материалы докладов IX Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, г. Суздаль, 3–7 октября 2022 г. – Суздаль: ООО «Буки Веди», 2022. – С. 59.

8. **Головин, М.С.** Композитный материал на основе TiO_2 /poly(triazine imide) и его фотокаталитическое применение / М.С. Головин, Р.С. Морозов, Е.К. Попова, В.П. Захарченкова, А.Т. Миронова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, г. Томск, 15–19 мая 2023 г. – Томск: НИ ТПУ, 2023. – С. 474–475.

Головин Михаил Сергеевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ПОЛИТРИАЗИНИМИДА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ
ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 11.10.2024. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 290/376.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.