

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Головина Михаила Сергеевича**  
«Физико-химические основы формирования политриазинимида и композитов  
на его основе для фотокаталитического применения»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Фотокатализ – молодая, быстроразвивающаяся междисциплинарная область химии. Данная область знаний возникла на стыке таких наук, как электрохимия, материаловедение, фотобиология, фотохимия, а также является логичным развитием направления гетерогенного катализа и катализа в целом. Фотокатализ с использованием полупроводниковых материалов изучается уже несколько десятилетий. Одним из перспективных направлений является исследование химических превращений органических соединений на поверхности частицы, под действием светового излучения. На данный момент, имеется ряд промышленно важных реакций, которые могут осуществляться с помощью фотокатализа. Например, циклизация L-лизина в пипеколиновую кислоту, преобразование гидроксиметилфурфурола в 1,5-диформилфуран, получение дигидропиперазинов и пиперазинов, сульфоксидирование алканов для производства сульфоновых кислот, окисление бензилового спирта до бензальдегида и др. Значимой проблемой использования фотокаталитического метода является низкая селективность фотокаталитических реакций, соответственно, малый выход конечного продукта.

Последнее десятилетие ведутся работы по расширению спектра применяемых материалов для фотокатализаторов. Особо интересными являются работы, где исследуют формирование композитов с использованием металлорганических каркасов и неметаллических полупроводников. Интересными с точки зрения фотокатализа являются углеродсодержащие полупроводники на основе нитрида углерода и в частности – политриазинимида. Основная проблема как  $g-C_3N_4$ , так и политриазинимида заключается в быстрой рекомбинации фотогенерируемых зарядов. Из-за этого снижается фотокаталитическая активность материалов, ухудшается селективность процессов, реакции смещаются в сторону 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. Актуальным направлением в синтезе фотокатализаторов является получение композитов с металлоорганическими каркасами или композитов на основе неорганических полупроводников, введенных в матрицу углеродсодержащего материала. Таким подходом можно создать гетеропереход, который поможет замедлять рекомбинацию фотогенерированных зарядов, тем самым улучшать фотокаталитические свойства.

С учетом вышеизложенного, диссертационная работа М.С. Головина, направленная на исследование формирования политриазинимидных фотокатализаторов и композитов на его основе для фотоокисления бензилового спирта с высокой селективностью отличается высокой научной актуальностью и практической значимостью.

Диссертационная работа М.С. Головина имеет общий объем 111 страниц машинописного текста и включает введение, 3 главы, заключение, библиографический список (182 наименования). В тексте диссертации содержится 38 рисунков и 12 таблиц.

Введение обосновывает актуальность, цель и задачи работы, приведены научная новизна, практическая значимость, методология и методы диссертационного исследования, выносимые на защиту положения, обоснована достоверность полученных результатов, указаны финансовая поддержка работы, апробация работы на конференциях, личный вклад автора, публикации по тематике работы, благодарности.

В достаточно обширном обзоре литературы (Глава 1) автором обобщены и проанализированы материалы по теме исследования. В частности, приведены основные направления развития фотокатализа и актуальное состояние направления исследования. Далее рассмотрены современные полупроводниковые материалы для фотокатализа, с акцентом на углеродсодержащие платформы, в 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 посвящена описанию объектов и методов исследования, характеризующих высокий уровень, трудоемкость и обширность проделанной работы.

Глава 3 отражает результаты собственных исследований автора и содержит большой фактический материал, который достаточно полно иллюстрирован таблицами и рисунками. Полученные данные подвергнуты детальному и объективному анализу результатов.

В заключении представлены выводы, которые полностью соответствуют задачам диссертационной работы. Диссертационная работа отличается логичной компоновкой разделов, изложена в строгом научном стиле и оформлена в соответствии с современными нормативными требованиями.

Несомненной заслугой автора является комплексный характер исследования, что и определяет научную новизну работы. В частности, систематически изучены и сопоставлены спектроскопические, термические и морфологические особенности двух полиморфов нитрида углерода, определены их характерные отличия. Гидротермальным путем в присутствии политриазинимида и пероксокомплекса титана синтезирован наноструктурированный композитный материал с развитой поверхностью и детально описаны особенности его формирования и физико-химические свойства. Показана высокая эффективность полученных фотокатализаторов для фотоокисления бензилового спирта. Выход продукта более 90 % при полной конверсии бензилового спирта свидетельствует о перспективности дальнейшего применения композитных фотокатализаторов.

Полученные диссертантом результаты показали принципиальную возможность использования политриазинимида как эффективной фотокаталитической платформы для получения высокоселективных фотокатализаторов для безреагентных методов получения промышленно значимых продуктов, что отражено в практической значимости диссертационной работы.

Большой объем экспериментального материала, использование адекватных поставленным задачам методик исследования и приемов статистической обработки полученных результатов свидетельствуют о несомненной достоверности проведенного автором исследования. Кроме того,

достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием современного научного оборудования, известных и аттестованных методов определения содержания компонентов, непротиворечивостью экспериментально полученных результатов фундаментальным научным представлениям в данной области и воспроизводимостью данных.

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в научных журналах из Перечня журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации, 1 патент РФ, 1 статья в сборнике статей, а также тезисы 3 докладов на международных конференциях. Публикации автора в полной мере отражают содержание представленной к защите диссертационной работы.

Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения материала полностью соответствует обсуждению основных результатов, описанных в диссертации. Оформление автореферата соответствует требованиям ВАК Минобрнауки РФ.

По содержанию диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Следует отметить определенную небрежность в оформлении текста диссертации с наличием большого количества опечаток. Отсутствуют ссылки на рисунки 1.1-1.4, 1.6, 1.8, 1.10 в тексте литобзора. Также, если рисунки 1.2, 1.3, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 взяты из каких-то литературных источников, то необходимо указать это исследование.

2. Каков предполагаемый механизм формирования композитной частицы в системе политриазинимид/ $TiO_2$ ?

3. Какие факторы оказывают влияние на величины энергии запрещенной зоны (таблица 3.3), поскольку в зависимости от метода синтеза для одного и того же состава получаются довольно разноплановые зависимости значений?

Данные замечания не снижают общей положительной оценки работы.

Диссертация **Головина Михаила Сергеевича**, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, содержит решение задачи по установлению взаимосвязи между особенностями синтеза, химической структурой и свойствами политриазинимидных фотокатализаторов и композитов на его основе для фотоокисления бензилового спирта с высокой селективностью.

По актуальности тематики, научной новизне и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа **Головина Михаила Сергеевича** на тему «Физико-химические основы формирования политриазинимида и композитов на его основе для фотокаталитического применения», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук полностью соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Ситников Пётр Александрович

кандидат химических наук, 02.00.01 Неорганическая химия

доцент по специальности 02.00.04 Физическая химия

ведущий научный сотрудник лаборатории «Ультрадисперсных систем»

Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

(Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), 167000, г. Сыктывкар, Первомайская, 48

+7(8212) 219921; e-mail: sitnikov-pa@mail.ru

Согласен на обработку персональных данных



Подпись Ситникова Петра Александровича заверяю

Ученый секретарь Института химии

ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, к.х.н.

Клочкова Ирина Владимировна

« 06 » ноября 2024 года

