

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

На диссертацию Головина Михаила Сергеевича на тему: «Физико-химические основы формирования политриазинимида и композитов на его основе для фотокаталитического применения» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Головина Михаила Сергеевича направлена на исследование формирования политриазинимида, композитов на основе политриазинимида и диоксида титана, а также их применение в качестве фотокатализаторов для селективного окисления бензилового спирта.

Актуальность исследования связана с решением задачи увеличения эффективности фотокатализаторов в промышленно важной реакции синтеза бензальдегида. Путем анализа литературных источников предложено решение, которое заключалось в применении узкозонных углеродсодержащих полупроводников (полиморфов нитрида углерода) и формировании на их основе композитных материалов. Интерес представляет сравнение свойств политриазинимида и графитоподобного нитрида, разница в их фотокаталитической активности и формирование композитов.

Приведенные в работе положения, методы, подходы и выводы являются **обоснованными**.

Новизна научного исследования заключается в:

1. Сопоставлении свойств графитоподобного нитрида углерода и политриазинимида;
2. Формировании и описании свойств наноструктурированного фотокаталитически активного композита на основе политриазинимида и диоксида титана;
3. Применении разработанных материалов для фотокаталитического окисления бензилового спирта.

Достоверность работы подтверждена применением современных методов исследования, апробацией работы на трех конференциях, отсутствием противоречий с имеющимися литературными данными.

Практическая значимость работы

Соискателем получены многообещающие результаты. Высокая конверсия и селективность при получении бензальдегида с использованием разработанных материалов говорит о перспективности их использования в малотоннажном химическом производстве.

Оценка содержания 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.

Во **введении** автор обосновывает актуальность, связанную с перспективами использования современных фотокатализаторов для проведения реакций органического синтеза с высокой селективностью. Затем автор формулирует цель и задачи работы, научную новизну, практическую значимость, описывает методологию и методы диссертационного исследования, приводит положения, выносимые на защиту, структуру работы, публикации по теме исследования, апробацию и личный вклад.

В **первой главе** представлен литературный обзор. Приведен последовательный анализ состояния направления фотокатализа, существующих проблем, связанных с эффективностью фотоактивируемых процессов, существующих и перспективных фотокатализаторов, методов усиления фотокаталитических характеристик, способов формирования композитов. Выведенные заключения автор использовал для проведения исследования.

Во **второй главе** описаны использованные реактивы, методы синтеза графитоподобного нитрида углерода, политриазинимида, и композитов ($\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$). Далее представлено оборудование для синтеза, комплексной характеристики и исследования фотокаталитических свойств материалов с помощью методов порошкового рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии, УФ-вид спектроскопии, электронной микроскопии, электрохимической импедансной спектроскопии, термического анализа, высокоэффективной жидкостной хроматографии, метода низкотемпературной адсорбции азота, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В последнем разделе представлены данные по проведению фотокаталитических экспериментов, в том числе описание самой реакции, облучателя, оценки концентрации компонентов реакционной смеси с помощью ВЭЖХ, оценки производительности реактора.

В **третьей главе** приведен анализ и сравнение физико-химических свойств образцов политриазинимида и графитоподобного нитрида углерода. Изучено влияние метода синтеза на формирование фотокатализаторов. Установлено, что политриазинимид и нитрид углерода имеют разный профиль дифракционных кривых, полос поглощения на ИК-спектрах, что подтверждает разницу в их структуре. Также в зависимости от прекурсора имеют различные спектральные характеристики. Фотокаталитическое исследование двух серий образцов в реакции получения бензилового спирта показало увеличенную в 1,5–2 раза конверсию бензилового спирта при использовании политриазинимида в сравнении с графитоподобным нитридом углерода. Далее проведено исследование влияния времени выдержки в печи на свойства ПТИ. Определено,

что длительная выдержка приводит к уменьшению кристалличности и ухудшению фотокатализа. Для увеличения селективности процесса фотоокисления, проведено формирование композитного образца $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ с варьированием параметров синтеза. Установлены различия физико-химических свойств композита и чистого ПТИ.

В заключении приведено обобщение результатов, которые были получены в рамках диссертационного исследования.

Вопросы и замечания

- 1) В качестве модельной реакции для исследования каталитической активности синтезированных композитов на основе политриазинимида автор использует реакцию фотоокисления бензилового спирта. С чем был связан выбор именно этой системы? Вероятно, что исследование полученных соединений хотя бы на еще одной модельной системе позволило более детально охарактеризовать их фотокаталитические свойства и потенциал для практического применения.
- 2) Изучалось ли протекание модельной реакции в безвоздушной среде?
- 3) Какое количество циклов было исследовано при изучении каталитической активности предложенного комплекса $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$? Как автор оценивает перспективу рециклинга синтезированного катализатора?
- 4) Автор связывает практическую значимость работы с возможностью использования политриазинимида для получения высокоселективных фотокатализаторов для безреагентных методов получения промышленно значимых продуктов. Сравнивал ли автор экономику получения предложенных композитов с уже существующими промышленными, а также фотокомпозитов на основе графитоподобного нитрида углерода?
- 5) Автор демонстрирует получение композита с наноразмерными частицами на примере одного образца. Как изменяется (и изменяется ли) морфология образцов при варьировании параметров синтеза?
- 6) Учитывая общий объем диссертации, обзор литературы следует сократить.

Перечисленные замечания не ставят под сомнение основные научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, не снижают научной и практической значимости полученных автором результатов и не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы.

Диссертация Головина Михаила Сергеевича является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи формирования фотокаталитических платформ для проведения реакции

окисления бензилового спирта до бензальдегида с высокой селективностью, имеющей значение для снижения экологической нагрузки промышленных предприятий на окружающую среду. Работа выполнена на высоком уровне, содержит новые, интересные, важные результаты.

Таким образом, диссертационная работа Головина Михаила Сергеевича «Физико-химические основы формирования политриазинимида и композитов на его основе для фотокаталитического применения» полностью соответствует требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук, доцент,
Кафедра физической химии, профессор
Федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Московский физико-технический
институт (национальный
исследовательский университет)»

Васильева Татьяна Михайловна

26.11.2024

Адрес места работы: 141700, Московская обл., г. Долгопрудный,
Институтский пер., д. 9

Контактные данные:

тел.: +7(916)550-27-40

e-mail: vasileva.tm@mipt.ru

Подпись Васильевой Т.М. удостоверяю.

Ученый секретарь ученого совета

Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

к.ф.-м.н., доцент



Евсеев Евгений Григорьевич

Почтовый адрес: 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский
переулок, д. 9

Контактный телефон: +7(498)576-41-77