

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03, СОЗДАННОГО  
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 25.09.2024 №50

О присуждении Живулину Дмитрию Евгеньевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Структура и физико-химические свойства допированных азотом графитоподобных материалов» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 6 июля 2024 г. (протокол заседания № 50 П) диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, приказ №105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель, Живулин Дмитрий Евгеньевич, 12 января 1989 года рождения, в 2011 г. окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Челябинский государственный педагогический университет» по специальности «Физика» с дополнительной специальностью «Информатика» с присуждением квалификации «Учитель физики и информатики». В период с 2011 по 2014 гг. обучался в очной аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет» по направлению подготовки 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния». После окончания аспирантуры с 2014 г. по 2021 г. работал в должности ведущего специалиста лаборатории радиационного контроля в филиале «Уральский территориальный округ» федерального государственного унитарного предприятия «Федеральный экологический оператор». С 2021 г. по настоящее время соискатель работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории роста кристаллов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет

(национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре материаловедения и физико-химии материалов и в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – Жеребцов Дмитрий Анатольевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:

Ведагин Алексей Анатольевич, доктор химических наук, доцент, директор по развитию ЗАО «Нижегородские сорбенты»;

Иони Юлия Владимировна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии обменных кластеров федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, в своем положительном отзыве, подписанном Белой Еленой Александровной, кандидатом химических наук, доцентом, заведующим кафедрой химии твёрдого тела и нанопроцессов и утвержденном Бычковым Игорем Валерьевичем, проректором по научной работе, доктором физико-математических наук, профессором, указала, что диссертационная работа Живулина Дмитрия Евгеньевича выполнена на высоком научном уровне, содержит новые фундаментальные и практически значимые результаты. На основе предложенного оригинального метода получены материалы с высоким содержанием азота, применена оригинальная методика для изучения электрического сопротивления порошкообразных материалов в зависимости от температуры. Данные о структуре и свойствах полученных материалов необходимы для практического применения полученных материалов для производства электрохимических устройств. Диссертационная работа Живулина Дмитрия Евгеньевича на тему «Структура и физико-химические свойства допированных азотом графитоподобных материалов»

полностью соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 в редакции от 25 января 2024 г., а её автор – Живулин Дмитрий Евгеньевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 49 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, входящих в список журналов, рекомендованных ВАК, опубликовано 4 работы, а также один патент на изобретение. Личный вклад соискателя заключается в изучении зарубежной и отечественной литературы по теме исследования, планировании и проведении экспериментов по синтезу и исследованию полученных образцов, обработке полученных экспериментальных данных и поиску закономерностей, описанию методов исследования, а также в обобщении экспериментальных данных. Формулировка выводов и постановка задач проводилась совместно с научным руководителем, авторский вклад в публикации составляет 47 страниц (2,9 п.л.). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения о публикациях по теме диссертации. Наиболее значимые научные работы соискателя по теме диссертации:

1. **Живулин, Д.Е.** Электрохимические свойства углеродных материалов с высоким содержанием азота / **Д.Е. Живулин**, А.И. Луценко, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов, Г.П. Вяткин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2024. – Т. 16. №2. – С. 159–167. (9 с./ 5 с.)
2. **Живулин, Д.Е.** Моделирование структуры синтезированных азотсодержащих графитоподобных материалов / **Д.Е. Живулин**, С.А. Созыкин, Д.А. Жеребцов // Журнал структурной химии. – 2024. – Т. 65. – №10, С. 134306. (29 с. / 19 с.)
3. Zherebtsov, D.A. Key role of nitrogen in conductivity of carbon-nitrogen materials / D.A. Zherebtsov, D.A. Pankratov, S.V. Dvoryak, **D.E. Zhivulin**, et all // Diamond and Related Materials. – 2021. – V. 111. – P. 108183. (6 с. / 2 с.)
4. **Живулин, Д.Е.** Особенности измерения температурных зависимостей электрического сопротивления углеродных материалов, полученных термолизом смесей фенолфталеина с меламинам / **Д.Е. Живулин**, Д.А. Жеребцов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2021. – Т. 13. №3. – С. 31–39. (9 с./ 4 с.)
5. Способ получения углеродных материалов с высоким содержанием азота: Патент № 2663165/C1 / Д.А. Жеребцов, К.Р. Смолякова, Р.Ф. Янцен, **Д.Е. Живулин**, В.Е. Живулин, А.С. Чернуха // Изобретения. Полезные модели. Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент). – 2018. – Бюл. №22.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, все положительные:

1. **Отзыв ведущей организации** федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет».

Замечания и вопросы:

- В диссертационной работе в качестве источника азота выбран меламин, однако далее из текста не понятно, по каким критериям выбран именно меламин, а не другие богатые азотом предшественники.
- В диссертационной работе, помимо серии образцов, приготовленных из различных видов пека, есть серия образцов, приготовленных с применением фенолфталеина, однако основной упор в рассуждениях направлен на образцы, приготовленные из различных видов пека. Чем обусловлено отсутствие интереса к образцам, приготовленным с использованием фенолфталеина?
- В диссертационной работе отсутствует информация о том, проводился ли повторный синтез образцов для контроля воспроизводимости результатов.
- В диссертации отсутствуют данные о влиянии времени термической обработки на свойства полученных материалов.
- В описании методики отсутствует информация о приборе, при помощи которого проводили измерение электропроводности, и его метрологических характеристиках. А также непонятно, на переменном или постоянном токе проводили измерения.

2. **Отзыв официального оппонента Ведягина Алексея Анатольевича**, доктора химических наук, доцента, директора по развитию ЗАО «Нижегородские сорбенты».

Замечания и вопросы:

- Во введении не выделен вопрос «Степень разработанности темы диссертационного исследования». Известно ли автору о схожих исследованиях в России и за рубежом?
- В чем разница серии 1 и 2 для системы с фенолфталеином после термообработки при 500 °С (Рис. 3.2а и 3,2в)?
- Автор пишет, что с увеличением массовой доли пека потеря массовой доли образцов снижается. Однако представленные зависимости не являются линейными и имеют более сложный характер. В частности, при массовой доли сланцевого пека 50% наблюдается максимальная потеря массы. С чем это связано?
- Автор пишет, что уширение рентгеновского максимума при угле  $2\theta = 27.5^\circ$  с увеличением массовой доли пека свидетельствует об увеличении степени упорядоченности слоев нитрида углерода. Скорее всего это говорит об обратном.

- Автор пишет, что для образцов, приготовленных из чистых пеков, характерен процесс гравитации. Не ясно, что имеется в виду.
- Автор пишет: «Концентрация водорода в образце, приготовленном без добавления пека, после термической обработки 500 °С составляет 1,78%, что практически совпадает со значением, полученным для всех серий образцов, в которых массовая доля пека соответствует 50%. Очевидно, что данная концентрация соответствует минимальному содержанию водорода, возможному для образцов, термическая обработка которых проводилась при температуре 500 °С.» На самом деле, концентрация водорода варьируется для разных пеков от 1,64 до 2,08 масс. %, т.е. 1,78 масс. % не является минимальным.
- На Рис. 4.13 представлены очень противоречивые данные. Из рисунка следует, что после термообработки при 500 °С образцы без добавления меламина содержат 95 масс. % азота и 5 масс. % углерода. Не ясно, откуда взялся азот и куда делся углерод.
- С чем связаны расхождения численных данных, представленных в Таблице 5.1 и на рис. 5.5в?
- В первой главе диссертации автор пишет, что есть лишь незначительное количество публикаций, в котором концентрация азота в получаемых из меламиноформальдегидной смолы материалах при 500 °С достигает 39 масс. %. Можно ли достичь столь же высокой концентрации азота по методике, использованной в данной диссертационной работе?
- В содержании отсутствуют некоторые разделы. В частности, нет названия Главы 1, а сразу идут входящие в нее разделы
- В списке аббревиатур для g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> должно быть «графитоподобный нитрид углерода со структурой C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>»
- Не ясно, почему статья «Anomalous resistivity of heavily nitrogen doped graphitic carbon», опубликованная в журнале Diamond and Related Materials отнесена к категории «другие публикации».
- В списке цитируемой литературы содержатся дублирующие ссылки. В частности, дублями являются 78 и 96, 79 и 121, 106 и 203, 120 и 198, 148 и 197. Таким образом, общее количество оригинальных литературных источников составляет 198, а не 203.
- Несмотря на то, что общее число рисунков указано верно, в их нумерации есть ошибки. В частности, отсутствует рисунок 4.18, но два рисунка имеют номер 4.28.
- В тексте диссертации отсутствует таблица 4.7. таким образом, общее количество таблиц насчитывается 13.
- Пунктуационные страницы встречаются на стр. 20, 30, 52, 65, 69, 74, 91 и 104.

- Опечатки встречаются на стр. 22, 29, 37, 38, 50, 51, 53, 57, 68, 85, 91, 106 и 116.
- Для рисунка 1.9 не указаны литературные источники и не конкретизированы предшественники, подвергаемые термолитзу.
- Повтор текста обнаружен на стр. 64-65, а на стр. 68 встречается повтор предложения.
- На рис. 2.4 неверно указана размерность  $\ln(R) - \text{Ом} \cdot \text{м}$
- В тексте не дана расшифровка аббревиатуры ЭДП.

3. **Отзыв официального оппонента Иони Юлии Владимировны**, кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории химии обменных кластеров федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Замечания и вопросы:

- В диссертации для синтеза углерод-азотных материалов в качестве источника углерода использовались четыре различных вида пека (среднетемпературный каменноугольный, высокотемпературный каменноугольный, нефтяной и сланцевый пек). Однако для них не приведены никакие характеристики, кроме диапазона температур размягчения. В литобзоре представлена некоторая обобщённая информация о пеках, однако нет никакой конкретной информации именно об используемых исходных веществах. Происхождение, откуда были получены исходные пеки, их состав немаловажны в настоящем исследовании. Возможность использования пеков, полученных из отходов производства, для создания материалов для суперконденсаторов позволило бы решить ряд экономических и экологических задач.
- В связи с предыдущими замечаниями стоит отметить, что данные химического анализа ни исходных материалов, ни полученных образцов не учитывают возможное содержание примесей серы в исходных пеках.
- Из представленной диссертации непонятно, почему в качестве альтернативного пеку исходного вещества использовался фенолфталеин. Наличие гетероатомов кислорода в конечных материалах является нежелательным, а фенолфталеин содержит около 20 % кислорода в своем составе.
- Соискателем предложены модели полученных углерод-азотных материалов, в которой определены межплоскостные расстояния, наличие «сшивок» и различных типов дефектов. Следовало бы сопоставить межслоевые расстояния с экспериментальными данными рентгенофазового анализа. Это выгодно бы подчеркнуло бы точность приведённого моделирования.
- В тексте диссертации химический состав полученных образцов определяется двумя методами – при помощи CNHS анализа и при использовании фотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС). Соискатель приводит таблицы с количественным содержанием элементов то в массовых процентах, то в атомных. Более уместно было бы использовать только атомное содержание химических элементов, так как именно оно используется для установления соотношения N/C, N/H, а также при создании модели.

- Диссертация содержит ряд стилистических и пунктуационных ошибок. В тексте также присутствуют повторение слов и предложений; неудачно использованы термины (например, фраза «фаза, родственная графиту»). В таблице 4.6 в пп. 4, 5, 6, приведённое совокупное содержание элементов в образце не равно 100%.

4. **Бауман Юрий Иванович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела материаловедения и функциональных материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Замечания и вопросы:

- Чем обусловлен выбор именно таких условий синтеза N-содержащих углеродных материалов: нагрев до 500 °С за 500 ч с изотермической выдержкой 100 ч и охлаждением, 2) нагрев до 500 °С за 500 ч с изотермической выдержкой 100 ч и последующим нагревом до 950 °С за 5 часов и охлаждением (стр.9)? Какое количество азота будет «пришито», если смесь меламина и источника углерода нагреть при 700 °С?
- Автор пишет, что при синтезе материалов смесь меламина и источника углерода загружали в стеклянные флаконы, накрытые медной фольгой и помещали в контейнер. Затем нагревали до 950 °С. Что происходит со стеклянным контейнером в процессе синтеза?
- На рисунке 2 отсутствуют снимки СЭМ для исходного нефтяного пека, поэтому нет возможности оценить, как меняется морфология углеродного материала после термической обработки.

5. **Ситников Петр Александрович**, кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории ультрадисперсных систем Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Без замечаний.

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким уровнем компетентности в области исследований углеродных графитоподобных материалов и наличием обширного опыта в области исследований методами электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии и сканирующей калориметрии,

определения химического состава углеродных материалов различными методами, исследования физических свойств углеродных материалов, а также их получения, способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертационной работы. Выбор ведущей организации обосновывается наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности ведущей организации соответствует тематике диссертационного исследования Живулина Дмитрия Евгеньевича, что подтверждается публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработан метод** синтеза однофазных углерод-азотных материалов с графитоподобной структурой, при помощи которого возможно получение материалов с массовой долей азота до 22 % на основе меламина, различных видов пека, или фенолфталеина;

**предложен** механизм формирования структуры синтезируемых материалов, основанный на литературных данных о строении пека, процесса графитации пека и механизме термоллиза меламина, а также собственных экспериментально полученных данных;

методом РФЭС **установлено** наличие четырёх типов атомов азота в составе графитового листа, являющихся его структурным элементом;

методом термогравиметрического анализа **установлено** наличие триазиновых фрагментов в структуре образцов с массовой долей пека от 50 до 70 %;

**предложена** модель строения полученных материалов, учитывающая наличие вакансий, атомов кислорода и водорода, а также четырёх типов атомов азота в составе графитоподобных слоёв, основанная на данных о химическом составе, данных РФЭС, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового, пикнометрического и термогравиметрического анализа. Проведена оптимизация предложенной модели методом молекулярной механики.

На основании данных молекулярно-механического моделирования **показано**, что между соседними графитоподобными слоями возможно образование ковалентных связей;

**разработана** ячейка для измерения электрического сопротивления дисперсных материалов в вакууме в диапазоне температур от  $-100$  до  $+300$  °С;

**установлено**, что введение атомов азота в состав углерод-азотных материалов снижает их электрическое сопротивление и величину энергии активации электропроводности;

полученные материалы **опробованы** в качестве материалов для электродов двойнослойных электрохимических конденсаторов, выбран наиболее перспективный материал для изготовления электродов.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**



комплексом современных методов физико-химического анализа **изучена** морфология поверхности, фазовый и химический состав, термическое поведение продуктов совместного термоллиза смеси четырех видов пека и фенолфталеина и меламина и **раскрыты** особенности структуры, возникающие при введении азота: отсутствие амино- и цианогрупп, рост числа вакансий, отсутствие дальнего порядка в кристаллической структуре, наличие триазиновых островков в графитоподобных слоях;

**предложен** метод формирования углерод-азотных материалов;

методом РФЭС **доказано**, что в образцах, полученных из пека, доминирующими формами азота являются пиридино- и графитоподобный азот, которые и обеспечивают резкое снижение сопротивления углерод-азотных материалов с ростом общей концентрации азота;

на основе полученных экспериментальных данных **предложена** модель строения полученных материалов и методом молекулярно-механического моделирования **показано**, что между соседними графитоподобными слоями возможно образование ковалентных связей;

**установлено**, что рост содержания азота на два-три порядка снижает электрическое сопротивление и в полтора-два раза снижает величину энергии активации электропроводности углерод-азотных материалов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**разработан** способ получения углерод-азотных материалов с концентрацией азота до 22 массовых %, на который получен патент;

**доказана** перспективность применения полученных материалов для изготовления суперконденсаторов;

**разработана и внедрена** ячейка для измерения электрического сопротивления дисперсных материалов в вакууме в диапазоне температур от  $-100$  до  $+300$  °С.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

основные результаты **получены** с применением современных методов и средств оценки состава, структуры и свойств экспериментальных образцов; валидация нестандартных методов проведена при помощи стандартных методов, подтвердивших адекватность получаемых результатов;

**установлено** соответствие результатов, полученных в данной диссертационной работе, литературным данным;

**использованы** современные физико-химические методы: рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеновская фотоэлектронная

спектроскопия, термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещенные с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитического разложения и инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием.

Личный вклад соискателя состоит в поиске и анализе данных, представленных в литературных источниках, выполнении основной части экспериментальных работ, обработке экспериментальных данных и их обобщении, выявлении закономерностей влияния атомов азота на свойства изучаемых образцов, моделировании структуры исследуемых образцов на основе экспериментальных данных, формулировании выводов, выступлении на конференциях. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и другими соавторами.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследований, основной идейной линии и взаимосвязи выводов с целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает следующим положениям паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия:

- п. 1. – Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;
- п. 5. – Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.
- п. 6. – Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Что в данной работе подразумевается под графитоподобными материалами?
2. С точки зрения электронной структуры атом азота является донорным или акцепторным?
3. На основании чего был сделан выбор количества атомов азота и соотношения элементов в стартовых моделях (слайд 20)?

Соискатель Живулин Дмитрий Евгеньевич ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Под графитоподобным материалом в данном исследовании подразумеваются слоистые материалы, в которых есть плоские молекулы, способные укладываться стопками, слоями.

2. Азот, замещая атом углерода в структуре материала, должен отдавать один свободный электрон в коллективное пользование. Это должно повышать электропроводность за счет увеличения концентрации носителей заряда. В данном случае азот проявляет донорные свойства.

3. Для построения стартовых моделей были использованы экспериментально полученные данные о химическом составе, данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, данные синхронного термического анализа.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится научно обоснованное решение важной физико-химической задачи по поиску новых подходов получения допированных азотом углеродных материалов со структурой графита, разработана методика синтеза графитоподобных материалов с концентрацией азота до 22 масс. %, на основе результатов физико-химических исследований предложена структура полученных материалов, показана эффективность синтезированных материалов в качестве электродов двойнослойного конденсатора.

На заседании 25 сентября 2024 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи по разработке метода получения допированных азотом графитоподобных материалов, определение влияния концентрации азота на электрические свойства исследуемых материалов и разработку на их основе электродов двойнослойного конденсатора присудить Живулину Дмитрию Евгеньевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 7 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: «за» 21 человека, «против» 0.

Заместитель председателя  
диссертационного совета



 Авдин Вячеслав Викторович

Ученый секретарь  
диссертационного совета

 Созыкин Сергей Анатольевич

Дата оформления заключения 25 сентября 2024 г.