

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
УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 18.12.2024 № 53

О присуждении Головину Михаилу Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические основы формирования политриазинимида и композитов на его основе для фотокаталитического применения» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 9 октября 2024 г., протокол № 53 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.

Соискатель Головин Михаил Сергеевич «21» августа 1997 года рождения, в 2019 г. окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» с присвоением квалификации бакалавр. В 2021 г. соискатель окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» с присвоением квалификации магистр. В 2021 г. соискатель поступил в очную аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению 22.06.01 – «Технология материалов». Обучается по настоящее время.

С 2022 г. по настоящее время соискатель работает в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования в должности научного сотрудника, с 2021 г. по настоящее время на кафедре экологии и химической технологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и

высшего образования в должности преподавателя на условиях внутреннего совместительства.

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

Научный руководитель – кандидат химических наук Большаков Олег Игоревич, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:

Васильева Татьяна Михайловна, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» (г. Долгопрудный), профессор кафедры физической химии;

Ситников Петр Александрович, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии федерального исследовательского центра Коми Научного центра Уральского отделения Российской академии наук (г. Сыктывкар), ведущий научный сотрудник лаборатории ультрадисперсных систем,

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 утверждённом Бирюковым Александром Игоревичем, проректором по научной работе, кандидатом химических наук, доцентом, указала, что диссертация и автореферат написаны грамотно, автореферат диссертации в достаточной степени отражает общее содержание диссертационной работы. Диссертационная работа написана на высоком научном уровне, содержит новые фундаментальные и практически значимые результаты. Диссертационная работа Головина Михаила Сергеевича «Физико-химические основы формирования политриазинимида и композитов на его основе для фотокаталитического применения» полностью соответствует требованиям пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 27 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы, получен один патент. В диссертацию включены результаты, полученные автором лично, авторский вклад составляет 22 страницы (1,4 п.л.). В диссертации отсутствуют

недостовверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах. Наиболее значимые научные работы соискателя по теме диссертации:

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 (BAK K2) (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/WoS, Q3) (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/WoS, Q1) (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 (BAK, K2) (5 с. / 3 с.).

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.).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

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

Замечания и вопросы:

– Автор на стр. 53 указывает, что время удерживания бензальдегида составляет 10,3 минуты, а бензойной кислоты – 8,6 минуты. На стр. 86 приводится хроматограмма с временем удержания 9,8 минуты и 8,1 минуты, соответственно. Чем объясняется такая большая разница во времени удержания?

– Можно ли связать увеличение константы скорости реакции с увеличением селективности процесса фотоокисления бензилового спирта?

– Синтез политриазинимида включает в себя использование неорганических солей. Влияют ли они как-то на структурообразование ПТИ?

– Политриазинимид известен около 10 – 15 лет. Является ли чем-то новым использование приведенных прекурсоров для синтеза политриазинимида?

2. Отзыв официального оппонента Васильевой Татьяны Михайловны, доктора технических наук, доцента, профессора кафедры физической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», г. Долгопрудный.

Замечания и вопросы:

– 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.

– Изучалось ли протекание модельной реакции в безвоздушной среде?

– Какое количество циклов было исследовано при изучении каталитической активности предложенного комплекса TiO_2 /ПТИ? Как автор оценивает перспективу рециклинга синтезированного катализатора?

– 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?

– Автор демонстрирует получение композита с наноразмерными частицами на примере одного образца. Как изменяется (и изменяется ли) морфология образцов при варьировании параметров синтеза?

– Учитывая общий объем диссертации, обзор литературы следует сократить.

3. Отзыв официального оппонента Ситникова Петра Александровича, кандидата химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника 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.

Замечания и вопросы:

– 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.

– Каков предполагаемый механизм формирования композитной частицы в системе политриазинимид/ TiO_2 ?

– 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?

4. Отзыв Кузнецовой Юлии Вячеславовны, кандидата технических наук, доцента кафедры «Химия и биотехнология» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (г. Пермь). Замечания и вопросы:

– Чем обусловлен выбор прекурсоров для синтеза политриазинимида (ПТИ)? В дополнение к вопросу: почему остановились на соотношении 50/50 меламина/мочевина и меламина/тиомочевина.

– Говоря о кристалличности графитоподобного нитрида углерода и ПТИ, Вы приводите параметры элементарной ячейки. Каким методом/с помощью чего эти параметры были получены?

5. Отзыв Шарова Артёма Владимировича, кандидата химических наук, доцента кафедры физической и прикладной химии, старшего научного сотрудника лаборатории

«Перспективные материалы для индустрии и биомедицины», проректора по научной работе ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет».

Замечания и вопросы:

– Несмотря на высокий уровень представления работы в автореферате, имеются некоторые нестыковки или, возможно, опечатки, которые представлены ниже. Страница 9. «Исследование распределения микропор показало, что адсорбция азота при низком давлении слабо выражена...». Возможно, сначала измерение адсорбции, а уже потом – распределение пор по размерам. Рисунок 4. Для образца MU_E отсутствует спектр. Рисунок 8б и его описание. Спектр чистого TiO₂, представлен в таком масштабе, что указанные в описании пики практически не видны. Страница 15. Прошу пояснить, что означает термин «Спектр адсорбции». Страница 17, описание рисунка 10в. Не понятно, что означает фраза «В течение 9,8 мин»? Это время удержания пика бензальдегида или время проведения фотокатализа? Если второй вариант, то почему выбрано столь специфическое время выдерживания смеси на свету?

– Имеется ли более полная проработка корреляций между удельной поверхностью образцов (Таблица 2) с результатами, представленными в Таблице 3? В автореферате приведено только указание на эффективность катализа и максимальную площадь поверхности образца MU_P.

– В п. 3.6.2 при описании механизма реакции явно прописываются адсорбционные стадии и для кислорода, и для спирта. При этом в темноте адсорбция не фиксируется либо не значительна. Имеются ли какие-то данные о характеристиках стадии сорбции – десорбции бензилового спирта в процессе реакции (константа сорбционного равновесия)?

– Не приведены описание или схема реактора для проведения фотокаталитического процесса. Исходя из этого, непонятно, откуда в системе берется молекулярный кислород, какова скорость его подвода к поверхности катализатора. Возможно, интенсификация «снабжения» системы кислородом повысит конверсию БС?

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким уровнем компетентности в области исследований функциональных наноматериалов и способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертации. Выбор ведущей организации обосновывается наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Головина Михаила Сергеевича, что подтверждается публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлены отличия физико-химических свойств политриазинимида и графитоподобного нитрида углерода;

разработана методика получения наноразмерного композитного материала на основе диоксида титана и политриазинимида с узким распределением по размерам;

установлены оптимальные параметры синтеза композита на основе диоксида титана и политриазинимида для фотокаталитического окисления бензилового спирта до бензальдегида;

подтвержден традиционный механизм реакции фотоокисления бензилового спирта;
доказана перспективность применения фотокатализаторов на основе политриазинимида для синтеза бензальдегида.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана перспективность использования политриазинимида и композитов на его основе в качестве фотокаталитических платформ;

применительно к проблематике диссертации эффективно использован комплекс современного оборудования и методов для исследования свойств образцов;

предложены новые материалы для увеличения эффективности фотокаталитических процессов;

изложены основные подходы для разработки фотокатализаторов на основе политриазинимида;

произведено комплексное сравнение свойств графитоподобного нитрида углерода и политриазинимида;

изучено влияние высокотемпературной обработки на свойства политриазинимида;

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

разработаны фотокатализаторы на основе политриазинимида с оптимальными параметрами для синтеза бензальдегида;

проведено сравнение качества бензальдегида из реакционной смеси с коммерчески доступным бензальдегидом класса «ч.д.а.».

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты получены с применением современного оборудования, методов и средств оценки состава, структуры и физико-химических свойств экспериментальных образцов, в том числе с помощью порошкового рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии высокого разрешения, УФ-видимой, фотолюминесцентной, рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии, метода низкотемпературной адсорбции азота, высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и синхронного термического анализа (ТГ–ДСК);

теория (представленные выводы теоретического характера) согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

результаты и сделанные выводы не противоречат имеющимся литературным данным;

результаты работы апробированы на профильных конференциях.

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

Диссертация «Физико-химические основы формирования политриазинимида и композитов на его основе для фотокаталитического применения» Головина Михаила Сергеевича соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в части:

1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурнодинамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;

8. Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц;

12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. «Вы говорите, что диоксид титана является вредным и плохим материалом. С середины работы снова появляется диоксид титана, более того из него синтезируется композит. Смогли ли вы решить задачу снижения экологической нагрузки за счет уменьшения диоксида титана?»

2. Исходя из выводов, вы подчеркиваете разницу в физико-химических свойствах двух материалов. Если вы рассматривали два разных материала, что вы ожидали увидеть? Одинаковые зоны, одинаковую проводимость и др.?

3. Что понимается под шириной запрещенной зоны у композитного материала, который состоит из отдельных частиц?

4. Чем отличается структура графитоподобного нитрида углерода от политриазинимида?

Соискатель Головин М.С. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел свою аргументацию:

1. В докладе не говорилось о вредности диоксида титана. Было сказано, что использование диоксида титана в качестве фотокатализатора в чистом виде неэффективно. Чистый диоксид титана продемонстрировал конверсию всего тридцать восемь процентов для стандартных условий фотокаталитического окисления бензилового спирта, в то время как образцы политриазинимида продемонстрировали конверсию существенно выше. В рамках работы предложена стандартная стратегия увеличения эффективности оксида, за счет формирования гетероперехода второго типа для стабилизации фоторазделенных зарядов с новым безметалловым графитоподобным полупроводником – политриазинимидом.

2. Многие исследователи ошибочно относят графитоподобный нитрид углерода и политриазинимид к одной фазе, отличающейся степенью кристалличности. Данное исследование выявило комплекс характеристичных спектроскопических и кристаллохимических характеристик обеих фаз с отнесением к конкретным структурным параметрам

3. Кажущаяся ширина запрещенной зоны измерялась с помощью УФ-спектрофотометра. Для порошковых композитных материалов характерны несколько полос поглощения света. В данной работе рассматривалась только та ширина запрещенной зоны, которая была получена путем аппроксимации наибольшего линейного участка кривой на графика Тауца.

4. Графитоподобный нитрид углерода состоит из звеньев гептазина, а политриазинимид состоит из звеньев триазина, соединенных мостиковыми имидными группами. Также структура политриазинимида включает интеркалированные в процессе синтеза материала ионы неорганических солей.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой содержится научно

обоснованное решение научной задачи, имеющей значение для экологичного синтеза бензальдегида в промышленности.

На заседании 18 декабря 2024 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии в части формирования и исследования композитных фотокатализаторов на основе политриазинимида, присудить Головину М.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за «17», против «1».

Председатель
диссертационного
совет



Жеребцов Дмитрий Анатольевич

Ученый секретарь
диссертационного
совета

Созыкин Сергей Анатольевич

Дата оформления заключения 18 декабря 2024 г.