

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.060.04 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук (ИМЕТ РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 31 мая 2018 года № 8-2018

О присуждении КОВАЛЕВУ ИВАНУ АЛЕКСАНДРОВИЧУ,
гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование окислительно-восстановительных реакций в системе Ti-O в процессе получения керамических материалов и изделий с функциональными свойствами» по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» принята к защите 20 марта 2018 года, протокол № 5-2018, диссертационным советом Д 002.060.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, созданным приказом Минобрнауки РФ №714/нк от 02.11.2012 г.

Соискатель, Ковалев Иван Александрович, 1985 года рождения, в 2008 году завершил обучение на факультете Института проблем устойчивого развития Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева с присвоением квалификации «Эколог-природопользователь» по специальности «Природопользование». С 2008 по 2011 гг. обучался в очной аспирантуре по программе подготовки научно-педагогических кадров по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия» при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. С 2008 года по настоящее время Ковалев Иван Александрович работает

в должности младшего научного сотрудника в лаборатории № 4 «Новых технологий металлических и керамических материалов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН).

Научный руководитель – доктор химических наук, академик РАН **Солнцев Константин Александрович**, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Научный консультант – кандидат технических наук **Чернявский Андрей Станиславович**, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1) **Чурагулов Булат Рахметович** доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии;

2) **Федотов Алексей Станиславович** кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), лаборатория Каталитических нанотехнологий

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) г. Москва в

своём положительном заключении, составленном совместно доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником Маренкиным Сергеем Федоровичем и доктором химических наук, ведущим научным сотрудников Гуськовым Владимиром Николаевичем и утвержденном директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) доктором химических наук, член-корреспондентом РАН Ивановым Владимиром Константиновичем, отмечают, что диссертация Ковалева Ивана Александровича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена задача получения фотокаталитически активной керамики и изделий на основе диоксида титана методом окислительного конструирования с последующей химической модификацией поверхности. Диссертация полностью соответствует требованиям Постановления Правительства Российской Федерации «О порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. №842, в том числе п.9, а ее автор Ковалев Иван Александрович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - «Неорганическая химия». Диссертация, автореферат и отзыв на диссертацию Ковалева Ивана Александровича рассмотрены и одобрены на заседании Секции Ученого Совета по неорганической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, протокол №5 от «12» апреля 2018г.

Ведущая организация ИОНХ РАН, г. Москва, в своём положительном заключении делает соискателю ряд замечаний следующего содержания:

1. В обзоре литературы хорошо представлено описание кинетики окисления металлов, однако уделено мало внимания вопросам химической модификации поверхности оксидов, а также сорбционным процессам, протекающим в ходе реализации фотокаталитических процессов.

2. При анализе различных участков кинетических кривых окисления титана недостаточно рассмотрена роль диффузии титана, хотя имеется явное чередование различных типов диффузии титана и кислорода на разных этапах окисления, что подтверждается как циклическими явлениями на начальных участках кинетических кривых, так и последующим переходом процесса в стационарный режим.

3. На стр. 73, рис. 20 время так называемого «элементарного цикла» образования слоя составляет примерно 1.2 час при 875°C, тогда как расчетное время образования единичного слоя в 2.5 мкм составляет 15 мин при той же температуре, стр. 86. Как это согласуется? Интересно также рассмотреть, влияют ли внутренние напряжения, возникающие из-за увеличения объема керамического слоя, на процесс окисления.

4. В целом диссертация хорошо оформлена и иллюстрирована, однако в тексте диссертации имеются опечатки, например «электронное поле» вместо «электрическое поле» (стр. 14), и в автореферате «гексагональная ячейка рутила» вместо «тетрагональная» (стр. 11).

5. Ряд выводов целесообразно объединить, что позволило бы четче представить обнаруженные в работе закономерности. По значимости результатов Выводы следовало бы расположить в ином порядке: 3), 4), 5), 2), 1), а во втором выводе слово «Доказано» заменить на «Показано».

Приведенные замечания в основном носят редакционный характер и в целом не затрагивают существа основных результатов работы. Положения, выносимые на защиту, подтверждены экспериментальными данными.

Соискателем Ковалевым И.А. материалы по теме диссертационной работы опубликованы в 18 работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, подан 1 патент на изобретение.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Ковалев И.А., Воробьев А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Определение газовой проницаемости рутила, полученного окислительным

конструированием. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012, т.78, №3, с. 44-46.

Соискателем синтезированы образцы рутила с применением подхода окислительного конструирования, модернизирована и доработана экспериментальная ячейка по изучению газовой проницаемости образцов компактной керамики и газохроматографическим методом исследована газовая проницаемость этих образцов.

2. **Ковалев И.А.,** Воробьев А.В., Чернявский А.С., Нечаев А.Н., Солнцев К.А. Изучение газовой проницаемости рутильной керамики, полученной окислительным конструированием. Перспективные материалы, 2013, №3, с. 47-50.

Соискателем синтезированы образцы рутила с применением подхода окислительного конструирования тонкостенной керамики, изучена их газовая проницаемость относительно кислорода во всем временном интервале синтеза для температуры 875°C и свыше 40 суток для температуры 750°C.

3. Солнцев К.А, Шашкеев К.А., Виноградов Д.Н., **Ковалев И.А.,** Чернявский А.С. Высокотемпературное окисление титана в процессах окислительного конструирования // Перспективные материалы. Юбилейный сборник 75 лет ИМЕТ РАН. М: Интерконтакт Наука, 2013г, с.703 .

Соискателем синтезированы ряд образцов рутила с применением подхода окислительного конструирования, изучены структурные особенности, полученного компактного оксида и изучена газовая проницаемость относительно кислорода.

4. **Ковалев И.А.,** Зуфман В.Ю., Шевцов С.В., Огарков А.И., Шашкеев К.А., Овсянников Н.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А.. Микроструктура рутильной керамики, полученной с применением подхода окислительного конструирования. Перспективные материалы, 2015, №6, с.57-65.

Соискателем синтезированы компактные образцы рутильной керамики при температурах 750 и 875 °C и временах синтеза 210 и 160 суток, соответственно, исследованы микроструктурные изменения, протекающие в компактном рутиле в процессе синтеза при различной температуре с помощью растровой электронной и оптической микроскопией, подобраны параметры для синтеза рутильной керамики с максимальной пористостью, с максимальной газовой проницаемостью и с определёнными механическими свойствами.

5. **Ковалев И.А.,** Тарасов А.Б., Шокодько А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Способ получения фотокаталитического диоксида титана модификации анатаз и брукит на поверхности керамического изделия из

рутила, полученного окислительным конструированием. Заявка на ПАТЕНТ № 2017148809 от 20.12.2017г.

Соискателем синтезированы образцы рутила с применением подхода окислительного конструирования, применена методика двухстадийной гидротермальной обработки поверхности компактного рутила через промежуточную стадию протонированной формы титаната натрия, получены модифицированные фотокаталитические керамические материалы, которые были исследованы на фотокаталитическое разложение озона под воздействием ультрафиолетового излучения.

На автореферат диссертации Ковалева И.А. поступило 6 отзывов. Все отзывы положительные; имеются рекомендации и замечания.

1. Отзыв научного сотрудника лаборатории новых неорганических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. Д.Ф. Иоффе Российской академии наук, кандидата химических наук Попкова Вадима Игоревича содержит следующие замечания:

– Из текста автореферата не понятно, в чем заключается причина проявления периодической послойной микроструктуры покрытия на основе рутила, образующегося на титановой преформе в процессе ОКТК.

– В результате проведения модификации компактных образцов рутила, полученных методом ОКТК, констатируется формирование на их поверхности фаз анатаза и брукита, которые, судя по утверждениям автора, определяют фотокаталитическую активность финального изделия, однако причина формирования двух модификаций диоксида титана, а также возможность и способы контролируемого изменения их соотношения в образце никак не освещается, что ставит под вопрос возможность направленного положения фотокаталитических изделий и покрытий с высокой фотокаталитической активностью.

– Требуется более подробного пояснения причины появления дефектов в структуре частиц анатаза, наносимых электрофоретическим способом на подготовленную поверхность композита TiO_2/Ti , обычно достаточно устойчивых в широком интервале внешних условий.

2. Отзыв заместителя заведующего кафедрой химии Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана по научной работе доктора педагогических наук, профессора Фадеева Германа Николаевича содержит следующие замечания:

– В автореферате не оговаривается количество и длительность испытаний по фотокаталитическим свойствам полученных образцов.

– В автореферате автор не раскрыл подробности определения подчинения процесса кнудсеновскому механизму.

– В некоторых рисунках автореферата подписи к масштабам в микрофотографиях РЭМ плохо читаются: рис. 17, 24, 25.

3. Отзыв доцента кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», кандидата химических наук Занина Алексея Андреевича содержит следующие замечания:

– На стр. 10 автореферата приведены 2 математических уравнения, описывающие процесс окисления образцов, однако не указано, каким условиям соответствует каждое уравнение (температура, временной интервал или что-либо иное). Также не объяснено, каким образом суперпозиция квадратичных уравнений, соответствующих единичным циклам процесса окисления, образует экспоненциальную зависимость процесса окисления в целом.

– В автореферате не отображено обоснование выбора значений температуры синтеза рутила (750 и 875 °С).

– Оценка фотокаталитической активности синтезированных автором образцов рутила проводилась в процессе разложения озона, однако целесообразно было бы провести модельные исследования фотокаталитического разложения на примере простых органических

соединений.

4. Отзыв профессора центра фотоники и квантовых материалов автономной некоммерческой образовательной организации высшего профессионального образования «Сколковский институт науки и технологий» доктора химических наук, профессора Горина Дмитрия Александровича содержит следующие замечания:

– В качестве замечания к автореферату и, возможно, пожелание на будущее, отмечу необходимость длительных испытаний по каталитическим свойствам полученных образцов. Очевидно, что для катализатора важен его ресурс, этот аспект в работе не оговаривается.

5. Отзыв от инженера 1 категории Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» кандидата технических наук Бобковой Татьяны Игоревны содержит следующие замечания:

– Из текста автореферата не понятно на каком основании автор утверждает, что кинетика процесса окисления образцов титана характеризуется последовательными экспоненциальной и линейными закономерностями.

– В реферате автором не раскрыт механизм образования дефектной структуры анатаза, осажденного электрофоретически на металлокерамические пластины TiO_2/Ti .

6. Отзыв заведующего лабораторией «Новых материалов для солнечной энергетики» Факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Московского государственного

университета им. М.В. Ломоносова кандидата технических наук Тарасова Алексея Борисовича содержит следующие замечания:

– На стр.6 автор приводит результаты сравнения фотокаталитической активности полученных им материалов с фотоактивными дисперсными порошками TiO₂ марок P-25 «Degussa» и «Тиокрафт». Необходимо уточнить, какие именно материалы использовались для сравнения и как производилась их пробоподготовка перед нанесением.

Выбор ведущей организации и официальных оппонентов обосновывается их компетенцией, наличием публикаций и достижений в области разработки и применения новых материалов. Высокая научная квалификация и авторитет официальных оппонентов и ведущей организации позволяет им объективно оценить научную и практическую значимость представленной в диссертационный совет работы.

В дискуссии по диссертационной работе приняли участие:

Бузник Вячеслав Михайлович, доктор химических наук, профессор, академик РАН, начальник лаборатории ВИАМ «Материалы для арктического климата»; Суздальцев Евгений Иванович, доктор технических наук, начальник лаборатории по разработке материалов на основе тугоплавких оксидов и комплексной технологии изготовления радиопрозрачных обтекателей и других изделий на основе ОАО «ОНПП «Технология»; Казин Павел Евгеньевич, доктор химических наук, профессор химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова; Падалко Анатолий Георгиевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией физикохимии баротермических процессов ИМЕТ РАН; Киселева Надежда Николаевна, доктор химических наук, заведующая лабораторией полупроводниковых материалов ИМЕТ РАН; Каргин Юрий Федорович, доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН; Дробаха Григорий Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный

сотрудник лаборатории новых технологий металлических и керамических материалов ИМЕТ РАН ; Красный Борис Лазаревич, доктор технических наук, генеральный директор ООО «НПО «Бакор-Керамика».

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- При определении кинетики процесса окислительного конструирования **установлена** взаимосвязь между экспоненциальной зависимостью, описывающей процесс окисления титановой преформы, с параболической зависимостью, описывающей кинетику образования слоев диоксида титана. Кинетическая экспоненциальная закономерность образуется суперпозицией параболических зависимостей;
- **изучены** закономерности изменения газовой проницаемости рутила, в зависимости от времени и температуры синтеза. **Установлено**, что прохождение газов через компактный оксид подчиняется Кнудсеновскому механизму;
- **установлено**, что диоксид титана, получаемый окислительным конструированием, не обладает собственной фотокаталитической активностью, в то время, как волокнистый рутил из титанового войлока обладает собственной (порядка 9%) фотокаталитической активностью в реакции разложения озона;
- **разработан** гидротермальный способ модификации поверхности компактного рутила фотокаталитически активными фазами, протекающий с формированием промежуточной фазы титаната натрия и последующим переходом ее H^+ -формы в фазы анатаза и брукита при сохранении фазы рутила в качестве матрицы. **Показано**, что для инициирования фотокаталитической активности достаточно проведения двукратной гидротермальной обработки поверхности. **Установлено**, что волокнистые образцы из рутила с поверхностью, модифицированной гидротермальным

способом, показывают эффективную фотоактивность (до 78%) в реакции разложения O_3 ;

- **разработан** способ электрофоретического нанесения высокоплотных, фотокаталитически активных дисперсных покрытий из спиртовых суспензий на поверхности частично окисленных двухфазных образцов рутил/титан с электропроводящей металлической основой, а также на электропроводящие образцы состава TiO_{2-x} , полученные обработкой в вакууме при высокой температуре.

Теоретическая значимость исследования обоснована анализом кинетических особенностей процесса высокотемпературного оксидирования титана и развитием физико-химических основ создания и модификации поверхностей, характеризующихся фотокаталитической активностью.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих научной новизной результатов) использован подход окислительного конструирования для получения компактного рутила и методы химической модификации для пролучения на поверхности компактного керамического материала фотокаталитических фаз оксида титана, для характеристики которых использован комплекс физико-химических методов исследования структуры, состава и функциональных свойств неорганических материалов:

- **изучена** возможность получения различных модификаций оксида титана на поверхности и в объеме керамики как посредством окислительно-восстановительных реакций, протекающих при окислении титана, так и с помощью гидротермальной обработки компактного оксида;
- **установлена** экспоненциальная зависимость, описывающая кинетику процесса формирования толстых слоев компактного рутила с применением подхода окислительного конструирования;
- **определены** оптимальные условия создания методом окислительного конструирования одно и двухфазных керамических изделий из диоксида

титана, обладающих собственной фотокаталитической активностью или являющихся инертными носителями для фотоактивных катализаторов;

- **установлено** влияние условий проведения процесса окисления на структуру и газовую проницаемость образующегося компактного оксида титана;
- **изучены** особенности химического модифицирования поверхности рутила методом гидротермальной двухстадийной обработки;
- **установлено**, что в результате целенаправленного химического преобразования на поверхности керамики образуются фотокаталитически активные фазы анатаза и брукита при сохранении в неизменном виде фазы рутила в основе керамической матрицы.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что на основании прогнозирования свойств исходного оксида были определены условия его использования в качестве фильтров и реализован способ гидротермальной и электрофоретической модификации поверхности керамических материалов с целью получения изделий различной формы с высокой фотокаталитической производительностью, такие изделия могут найти своё применение при проектировании систем глубокой очистки воды и воздуха при полигонах ТБО, пример, «Кучино», «Ядрово» Московской области, и при мусоросжигающих заводах.

- Создан волокнистый керамический блок из диоксида титана в модификации рутил, после гидротермальной обработки обладающий более высокой фотоактивностью (до 78%) в реакции разложения O_3 по сравнению с фотоактивными дисперсными порошками TiO_2 известных марок (P-25 «Degussa» (25%).
- Получены высокоплотные, фотокаталитически активные покрытия анатаза с хорошей адгезией к поверхности металлокерамических пластин титан/рутил, при этом фотоактивность данных пленок в реакции разложения

озона оказалась выше собственных показателей фотоактивности коммерческих порошков на 15-20%.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Эксперименты проводили с помощью высокоточной аппаратуры, в частности, дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (Япония), растрового электронного микроскопа LEO 1420 фирмы Carl Zeiss и твердомера Wolpert 402MVD. Изучение свойств выполняли на газохроматографической установке и с помощью искровой спектрофотометрии. Обработку результатов осуществляли с использованием стандартных программ для работы с банком данных JCPDS, для анализа и обработки изображений согласно National Institute of Health. Использование современных методов исследования и обработки результатов позволяют сделать вывод, что представленные в работе данные оригинальны, достоверны, представляют научную новизну и имеют практическую значимость.

Личный вклад автора:

все вошедшие в диссертационную работу результаты получены автором самостоятельно или совместно с соавторами опубликованных работ, принимал непосредственное участие в обработке литературных данных, постановке и проведении экспериментов, расчетов, а также анализе полученных результатов и формулировке выводов, написании в соавторстве научных статей;

основные положения и результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на 13 российских и международных конференциях, из них 8 устных сообщений сделано диссертантом лично;

подан 1 патент на изобретение.

Диссертационный совет констатирует, что диссертация Ковалева И.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача получения фотокаталитически активной керамики на основе

диоксида титана методом окислительного конструирования с последующей химической модификацией поверхности.

На заседании 31 мая 2018 г. Диссертационный совет Д 002.060.04 пришел к выводу о том, что представленная работа соответствует критериям п. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор – Ковалев Иван Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. – «Неорганическая химия».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 9 докторов наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия», участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – 0, недействительных бюллетеней – 1.

Зам. председателя диссертационного совета

Д 002.060.04, д.т.н., член-корр. РАН

С.М. Баринов

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 002.060.04, к.г.-м.н.

С.Н. Ивичева

31.05.2018 г.

Подписи д.т.н., член-корр. РАН С.М. Баринова и к.г.-м.н. С.Н. Ивичевой
заверяю, зам. директора ИМЕТ РАН,

д.т.н., чл.-корр. РАН



А.Г. Колмаков