

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Директор Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки

Института общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук  
(ИОНХ РАН)

чл.-корр. РАН, д.х.н.

В. К. Иванов

«    »    2018 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Ковалева Ивана Александровича

«Исследование окислительно-восстановительных реакций в системе Ti-O в процессе получения керамических материалов и изделий с функциональными свойствами»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия»

### **Актуальность диссертационной работы**

Оксид титана является многофункциональным материалом, и области его применения связаны со многими сферами деятельности человека. Диоксид титана используется для нужд лакокрасочной промышленности, компонента электронных, сенсорных и каталитических систем, в устройствах для очистки водорода и т.д. Исследование окислительно-восстановительных реакций в системе Ti-O важно для получения материалов на основе оксидов титана с необходимыми функциональными свойствами, в частности при решении проблем загрязнения окружающей среды воды и воздуха. Перспективным методом решения этой проблемы является фотокаталитическое удаление органических загрязнений с помощью оксидных тонкопленочных материалов с высокоразвитой поверхностью, при этом диоксид титана является наиболее привлекательным кандидатом для их получения по своим механическим и химическим свойствам. Существуют различные методы получения механически прочных керамических изделий из оксидов с развитой поверхностью, из них рядом преимуществ выделяется способ окислительного конструирования, предложенный в 2001 г. академиками К.А. Солнцевым и Ю.А. Буслаевым. Этот метод позволяет создавать монолитные высокопористые газопроницаемые изделия с сотовой или волокнистой структурой, имеющие сложную геометрическую форму, прямым окислением металлов. Поэтому тема диссертационной работы И.А. Ковалева, направленная на дальнейшее развитие этого метода, представляется актуальной.

**Целью работы** являлось изучение возможности создания фотокаталитической керамики на основе рутила с высокой химической активностью поверхности методами

окислительного конструирования. Для этого было необходимо изучить кинетику режимов окисления, а также структуру и свойства (в том числе газовую проницаемость) продуктов, образующихся на различных стадиях процесса окисления титана.

#### **Новизна исследований и полученных результатов**

В качестве новых результатов в работе И.А. Ковалева можно отметить детальное изучение стадийности процесса окисления, в том числе определение сложной структуры формирующихся тонких слоев диоксида титана. При этом установлено, что экспоненциальный характер кинетической зависимости окисления титана является суммой параболических зависимостей. Также представляет интерес установление закономерности формирования микроструктуры и пористости в процессе роста оксидной фазы от времени и температуры окисления. Эти результаты хорошо иллюстрируют РЭМ изображения микрошлифов, полученных на разных стадиях окисления титана. Показано изменение газовой проницаемости рутила в зависимости от продолжительности и температуры синтеза, при этом установлена нестационарность значений коэффициентов газовой проницаемости образцов, полученных при различных температурах, что свидетельствует об изменении структуры компактного рутила в процессе окисления. Установлено, что газовая проницаемость компактного рутила для различных газов при размере пор в интервале 5-30 нм подчиняется Кнудсеновскому механизму. Окислением титанового войлока синтезирован рутил в виде волокнистых образцов с удельной площадью поверхности до 50 м<sup>2</sup>/г, обладающий собственной небольшой (9%) фотокаталитической активностью в реакции разложения O<sub>3</sub>. Впервые предложен и разработан гидротермальный способ модификации поверхности компактного рутила фотокаталитически активными фазами. Модификация поверхности проводится образованием на ней фазы титаната натрия и последующим переводом ее в H<sup>+</sup>-форму с последующей трансформацией в анатаз и брукит. Показано, что для получения материалов с высокой фотокаталитической активностью достаточно двукратной гидротермальной обработки поверхности. Установлено, что образцы рутила с волокнистой структурой и поверхностью, модифицированной гидротермальным способом, показывают высокую фотоактивность (78%) в реакции разложения O<sub>3</sub>.

**Практическая значимость** представленных результатов состоит в том, что установленные кинетические закономерности позволяют определить оптимальные условия получения изделий методом окислительного конструирования с заданными характеристиками (размер пор, газопроницаемость) в зависимости от их функционального назначения. Найдены оптимальные условия для получения однофазных и двухфазных керамических изделий из рутила методом окислительного конструирования, обладающих высокой фотокаталитической активностью в качестве перспективных катализаторов. Предложены способы гидротермальной и электрофоретической модификации поверхности керамических изделий. Электрофоретическим осаждением из спиртовых суспензий получены высокоплотные фотокаталитически активные покрытия, состоящие из рутила. Создан волокнистый керамический блок из диоксида титана в модификации рутил, обладающий более высокой фотоактивностью (78%) в реакции разложения O<sub>3</sub> по сравнению с фотоактивными дисперсными коммерчески доступными порошками TiO<sub>2</sub> (P-25 «Degussa» (25%) и «Тиокрафт» (22%)).

## **Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы**

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.

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертационная работа по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 89 рисунков и 7 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 112 ссылок.

Во введении обоснован выбор направления исследования, а также определены цели и задачи работы.

В первой главе представлен обзор литературы о теоретических основах окисления металлов, особенностях кинетики окисления титана на воздухе и в кислороде, приведены особенности кинетики окисления титановых образцов при использовании метода окислительного конструирования, проведено их сравнение с существующими моделями высокотемпературного окисления. Описаны основные методы синтеза оксидной керамики на основе  $TiO_2$  и проведено их сопоставление с методом окислительного конструирования. Рассмотрены каталитические материалы на основе  $TiO_2$ , включая монолитные сотовые конструкции, полученные способом окислительного конструирования. Рассмотрено явление фотокатализа. Проанализированы методы получения наноразмерных частиц диоксида титана для последующего нанесения на поверхность рутила для повышения фотокаталитической активности.

Вторая глава содержит экспериментальные методики синтеза фотокаталитически активной оксидной керамики и изделий на её основе, включая методики по созданию механически прочных фотокаталитически активных носителей различной формы на основе  $TiO_2$  с развитой поверхностью, получаемых окислительным конструированием. Также даны описания экспериментальных методов анализа структуры и функциональных свойств, получаемых материалов.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты и их обсуждение с целью определения оптимальных условий формирования рутила с заданными параметрами в процессе окисления одно-, двух- и трёхмерных образцов титана и разработки способов направленного модифицирования поверхности полученного оксида.

В первой части выполнены исследования кинетических закономерностей формирования рутила при окислении образцов титана на воздухе при различных

температурах. Показано, что кинетика окисления титана описывается экспоненциальной зависимостью, описывающей процесс окисления титановой преформы, и параболической зависимостью, описывающей кинетику образования отдельных слоев диоксида титана. Экспоненциальная кривая образуется суперпозицией параболических зависимостей. В этой главе рассмотрены особенности микроструктуры рутила, полученного окислением титановых образцов разной мерности. Показано, что получение компактного диоксида титана модификации рутила, его микроструктура, плотность и микротвердость определяются кинетикой образования оксидного слоя. Установлено, что изменение газовой проницаемости компактного рутила зависит от температурно-временных характеристик процесса окисления титана. Диффузия газов через компактный рутил подчиняется кнудсеновскому механизму.

Во второй части главы изучена реакционная способности компактного диоксида титана, полученного окислительным конструированием, который способен вступать в химические реакции с образованием на поверхности титанатов, химическая обработка которых приводит к образованию диоксида титана в форме анатаза или брукита с высокоразвитой поверхностью.

В третьей части показано, что в результате химической модификации поверхности образцов компактного рутила двухстадийной гидротермальной обработкой или электрофоретическим осаждением готовых фотокаталитических материалов достигается значительное увеличение фотокаталитической активности керамического композита.

В четвертой главе диссертации представлены основные выводы. Наиболее существенными достижениями рассматриваемой работы следует считать выводы 3-6.

Диссертацию Ковалева И.А. представляется завершенной научно-квалификационной работой. Поставленная автором цель по получению фотокаталитически активной керамики и изделий на её основе методами химической модификации поверхности рутила с применением подхода окислительного конструирования достигнута.

**Содержание и объем автореферата** соответствует основным положениям диссертации и отвечает установленным требованиям.

**Подтверждение опубликованных основных результатов диссертации в научной печати**

По теме диссертации опубликовано 18 работ, в которых приведено основное содержание диссертационной работы, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах по списку ВАК, 1 патент на изобретение.

#### **Замечания по работе**

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.

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.

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.

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).

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.

#### **Использование результатов**

Результаты диссертационной работы по синтезу фотокаталитически активной керамики на основе диоксида титана, полученной методом окислительного конструирования и химической модификации поверхности могут быть использованы для выполнения научных работ и организации учебного процесса: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Институт нефтехимии и катализа РАН, ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Институт химии ДВО РАН, ИХТТ УрО РАН, ИСМАН им. А.Г. Мержанова РАН, в учебных заведениях: РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им. М.В.Ломоносова, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, НИТУ МИСиС, Воронежский ГУ, СПбГТУ, а также в ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ООО «ВНИИ ИНМ им. академика А.А. Бочвара, ЗАО НТЦ «БАКОР», ООО «Биотерм» и др.

#### **Заключение**

Несмотря на отмеченные недостатки, ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН считает, что диссертационная работа Ковалева И.А. является законченной научно-квалификационной работой, 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.

Отзыв подготовили

Гл. научн. сотрудник ИОНХ РАН  
проф., д.х.н.

С.Ф. Маренкин

Вед. науч. сотрудник ИОНХ РАН  
д.х.н.

В.Н. Гуськов

119991, Москва, Ленинский проспект, 31 тел.: +7 (495) 954-54-72, e-mail:  
[marenkin@rambler.ru](mailto:marenkin@rambler.ru)

