

ОТЗЫВ

официального оппонента к.х.н. Федотова Алексея Станиславовича на диссертационную работу **Ковалева Ивана Александровича** на тему: «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»

Для отзыва представлены автореферат и диссертация, состоящая из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов, списка цитируемой литературы из 112 ссылок и 2 приложений. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 89 рисунков и 7 таблиц.

1. Актуальность диссертационного исследования

Данная работа диссертанта направлена на изучение процесса формирования компактного диоксида титана в окислительно-восстановительной реакции взаимодействия титана с кислородом и на исследование способности в модификации поверхности получаемого компактного диоксида титана с целью повышения фотокаталитических свойств конечного керамического изделия. Для этого диссертантом проведено исследование полного окисления металлических заготовок разной мерности, выявлены кинетические особенности, их влияние на структуру и свойства оксида титана, получаемого на различных этапах процесса окисления, и впервые разработаны новые подходы к созданию на поверхности компактной оксидной керамики наноструктурных фотокаталитических покрытий. Таким образом, тему представленной диссертационной работы следует признать **актуальной**.

2. Достоверность и новизна научных положений, выводов, сформулированных в диссертации

Полученные в диссертации научные результаты и выводы являются достоверными, так как получены на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Ковалеву И.А., они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

Проведенные соискателем исследования позволили расширить фундаментальные

представления окисления металлического титана посредством подхода окислительного конструирования. Была установлена взаимосвязь между экспоненциальной зависимостью, описывающей процесс окисления титановой преформы, и параболической зависимостью, описывающей кинетику образования тонких слоев диоксида титана. При этом экспоненциальная кривая кинетики окисления титана образуется совокупностью параболических зависимостей.

Автором установлены закономерности формирования микроструктуры компактного рутила и его пористости в процессе роста оксидной фазы по всей толщине образцов в зависимости от времени и температуры окисления. Изменения структуры компактного оксида в процессе окисления подтверждаются данными по изменению газовой проницаемости рутила в зависимости от времени и температуры синтеза. Автором была установлена нестационарность значений коэффициентов газовой проницаемости рутильных образцов, полученных при различных температурах. В процессе исследования газовая проницаемость компактного рутила для различных газов, автором было показано, что прохождение газов через компактный оксид подчиняется кнудсеновскому механизму.

Автором работы исследована способность компактного оксида, полученного окислительным конструированием, вступать в реакцию с образованием на поверхности оксидной керамики наноструктурных покрытий, обладающих фотокаталитической активностью. Тем самым автором впервые был предложен и разработан гидротермальный способ модификации поверхности компактного рутила фотокаталитически активными фазами. Гидротермальная обработка приводит к образованию наностержней титаната натрия на поверхности рутила, которые затем переводили через протонированную форму титанатов с сохранением исходной формы в наноструктурные фотокаталитические фазы анатаза и брукита. Автором показано, что для получения фотокаталитической активности достаточно проведения двухстадийной гидротермальной обработки поверхности компактного рутила.

3. Значимость для науки и производства, полученных автором диссертации результатов

Основную практическую ценность работы составляет объединение подхода окислительного конструирования с принципом химической модификации поверхности керамики из рутила двухстадийной гидротермальной обработкой и получение изделий различной формы с высокой фотокаталитической активностью разложения озона. Был создан волокнистый керамический блок из рутила, модифицированный выращенными на его поверхности фазами анатаза и брукита с хорошо развитой поверхностью и высокой

фотокаталитической активностью (до 78%) в реакции разложения O_3 по сравнению с фотоактивными дисперсными порошками TiO_2 известных марок (например, P-25 «Degussa»).

Значимость для науки представляют установленные кинетические закономерности, которые позволяют определить оптимальные условия получения керамики методом окислительного конструирования с заданными характеристиками по размеру пор, газопроницаемости в зависимости от его функционального назначения. Найдены оптимальные условия для получения полностью керамических и металлокерамических образцов из рутила, обладающих также фотокаталитической активностью или являющихся инертными носителями для фотоактивных катализаторов.

Для металлокерамических образцов автором применен способ электрофоретического осаждения нанодисперсных фотокатализаторов из спиртовых суспензий на поверхности керамических образцов. В результате были получены плотноупакованные фотокаталитически активные покрытия с улучшенными показателями фотокаталитической активности.

Основные положения диссертационной работы прошли апробацию на конференциях различного уровня и изложены в 18 научных публикациях, в том числе в четырех статьях в российских рецензируемых научных изданиях по списку ВАК. Практическая и научная новизна по двухстадийной гидротермальной обработке компактных образцов рутила зарегистрирована одним патентом РФ на изобретение.

4. Замечания по работе

В диссертации в разделе «Введение», в пункте «Актуальность темы» отсутствуют ссылки на литературные источники, вызывая ложное впечатление об отсутствии данной научной проблемы в мире. Хотя в литературном обзоре ссылки на литературу, подтверждающие актуальность вопроса, присутствуют.

В разделе диссертации по исследованию фотокаталитической активности керамики и изделий на основе диоксида титана не приведен механизм разложения молекулы озона на поверхности фотокатализатора под воздействием УФ.

Автором на некоторых графиках, приведенных в диссертации, не указана дисперсность полученных значений (рис. 20 стр. 73, рис. 22 стр. 75, рис. 29 стр. 85, рис.42 стр.91).

Работа хорошо оформлена и иллюстрирована, но в тексте диссертации имеются опечатки, например, «уравнение Вульфа-Бреггов» вместо «уравнение Вульфа-Брегга»; заглавление раздела с его началом должны находиться на одной странице, а не быть в разрыве (стр. 11), то же самое касается и подписей к рисункам (стр. 73,85).

В качестве рекомендации, в дальнейших работах применить дополнительные методы характеристики образцов на фотокаталитическую активность, например, таких как:

разложение органических красителей в водных растворах, окисление CO кислородом в газовых смесях и др.

Приведенные замечания в основном носят редакционный характер и в целом не снижают высокого научного уровня представленной диссертационной работы. Положения, выносимые на защиту, подтверждены экспериментальными данными.

5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационной работы по синтезу фотокаталитически активной керамики на основе диоксида титана, полученной методом окислительного конструирования и химической модификации поверхности, могут быть полезны для выполнения научных работ и для внедрения в учебный процесс при подготовке студентов по направлениям неорганической химии и химии катализа: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИХС им. И.В. Гребенщикова 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: МГУ им. М.В.Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, СПбГТУ и др., а также использованы при проектировании систем глубокой очистки воды и воздуха при полигонах ТБО, пример, «Кучино», «Ядрово» Московской области, и при мусоросжигающих заводах.

6. Заключение

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.

Диссертационная работа Ковалева И.А. на тему «Исследование окислительно-восстановительных реакций в системе Ti-O в процессе получения керамических материалов и изделий с функциональными свойствами» по тематике, методам исследования, предложенным научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.01 - Неорганическая химия по пунктам 1,4,5:

1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.
4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях.

5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.
Неорганические наноструктурированные материалы.

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».

Ведущий научный сотрудник лаборатории
№12 «Каталитических нанотехнологий»
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института
нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН), кандидат химических наук по
специальности 02.00.13 – «Нефтехимия» и
05.17.18 – «Мембраны и мембранная
технология»

Федотов А.С.

Подпись в.и.с. Федотова А.С. заверяю.

Ученый секретарь ИНХС РАН
к.х.н. И.С. Карачинский

