

О Т З Ы В

официального оппонента 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

В настоящее время весьма **актуальной** является проблема очистки воды и воздуха от органических загрязнений под действием ультрафиолетового излучения с использованием высокодисперсных полупроводниковых оксидов (TiO₂, ZnO). Принципиальная невозможность очистки воздуха (в отличие от воды) исключает применение фотокатализаторов в виде высокодисперсных порошков. Для решения данной проблемы в диссертационной работе И.А.Ковалева используются высокодисперсные фотокатализаторы, нанесенные на инертные носители, что требует решения задач по подбору подходящего инертного носителя и разработки методов закрепления катализатора на его поверхности, для чего используются методы физической адгезии, припекание при повышенной температуре или введение вспомогательных связующих добавок. Поэтому поиск и разработка методов создания эффективных материалов, обладающих собственной фотокаталитической активностью или пригодных для закрепления на них фотокатализаторов, является весьма **актуальной** задачей, востребованной для дальнейшего практического развития методов фотокаталитической очистки воды и воздуха. Совершенно обосновано использование в данной диссертационной работе в качестве носителя керамических материалов на основе диоксида титана, обладающих собственными фотокаталитическими свойствами.

Главная **цель** данной работы сформулирована достаточно четко: «получение фотокаталитически активной керамики и изделий на ее основе методами химической модификации поверхности рутила с применением подхода окислительного конструирования (ОК)».

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Изучение возможности получения методом ОК компактного рутила, обладающего собственной фотокаталитической активностью:

- Установление кинетических закономерностей окисления титана в оптимальных режимах;
- Исследование закономерностей изменения структуры и свойств компактного оксида титана, полученного на различных этапах процесса окисления;
- Подбор условий ОК для получения рутила с различной газовой проницаемостью.

2. Исследование фотокаталитической активности компактного ОК-рутила разной мерности (одно, двух или трехмерных образцов);

3. Выбор, обоснование способа и проведение химической модификации поверхности рутила с целью повышения её фотокаталитической активности;

Научная новизна полученных результатов не вызывает сомнений. Главным образом она заключается в следующем:

- Впервые установлены закономерности формирования микроструктуры компактного рутила и его пористости в процессе роста по всей толщине образцов в зависимости от времени и температуры синтеза. Максимальная пористость рутила достигается в течение 40 суток при 875 °С и 130 суток при 750 °С.

- Впервые определены закономерности изменения газовой проницаемости рутила, в зависимости от времени и температуры синтеза. Установлена нестационарность значений коэффициентов газовой проницаемости титановых образцов, полученных при различных температурах, свидетельствующая об изменении пористой структуры компактного рутила в процессе окислительного конструирования.

- Исследована газовая проницаемость компактного рутила для различных газов и показано, что размер пор находится в интервале 5-30 нм и прохождение газов через компактный оксид подчиняется кнудсеновскому механизму.

- 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. Показано, что для возникновения фотокаталитической активности достаточно проведения двукратной гидротермальной обработки поверхности.

- Установлено, что волокнистые образцы из рутила с поверхностью, модифицированной гидротермальным способом, показывают эффективную фотоактивность (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} , предварительно обработанные в вакууме при высокой температуре.

Практическая значимость полученных результатов и сделанных заключений состоит в следующем:

- Выявлены оптимальные условия для создания однофазных и двухфазных керамических изделий из рутила методом ОК, 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. На основании прогнозирования свойств исходного оксида были определены условия его использования в качестве фильтров и реализован способ гидротермальной и электрофоретической модификации поверхности керамических изделий.

- Изучены особенности химического модифицирования поверхности рутила методом гидротермальной двухстадийной обработки. Получены высокоплотные, фотокаталитически активные покрытия образцов рутила электрофоретическим осаждением из спиртовых суспензий. Создан волокнистый керамический блок из диоксида титана модификации рутила, обладающий более высокой фотоактивностью (78%) в реакции разложения O_3 по сравнению с фотоактивными дисперсными порошками TiO_2 известных марок (P-25 «Degussa» (25%) и «Тиокрафт» (22%)).

Дополнительным подтверждением **актуальности и практической значимости** является тот факт, что по ее результатам подана заявка на патент РФ. Работа выполнена в соответствии с планами НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН); поддержана программами фундаментальных исследований Президиума РАН П8 и П20, грантом РФФИ № 16-33-00984-мол_а.

Диссертация И.А. Ковалева, изложенная на 149 страницах машинописного текста, содержит 89 рисунков и 7 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 112 наименований. Работа включает в

себя следующие разделы и главы: «Список сокращений»; «Введение» стр. 6 – 14; Глава 1 «Литературный обзор» стр. 14-54; Глава 2 «Материалы и методика эксперимента» стр. 55-71; Глава 3 «Результаты исследования и их обсуждение», стр.72-137 «; Глава 4 «Выводы» стр. 138-139, и «Приложение» стр. 139-140; «Список литературы» стр. 140-149. Работа достаточно хорошо апробирована: ее результаты опубликованы в 4 статьях в журналах из списка ВАК и 1 поданной заявке на патент РФ. Они неоднократно докладывались (13 тезисов докладов) на всероссийских и международных научных конференциях. Жаль, что список тезисов соответствующих докладов не представлен в автореферате.

В разделе «Введение» освещены традиционные вопросы: обоснована актуальность тематики, сформулированы цели и задачи диссертационной работы; отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, личный вклад диссертанта, перечислены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 «Литературный обзор» содержит 93 из 112 литературных ссылок (остальные 19 литературных ссылок содержатся в главах 2 и 3) состоит из четырех разделов: 1.Теоретические основы окисления металлов; 2.Кинетика и механизм окисления титана на воздухе и в кислороде; 3.Термодинамические и кинетические закономерности процесса синтеза рутила, полученного методом ОК; 4.Фотокаталитические материалы.

В главе 1 подробно рассмотрен подход, разработанный ранее научной школой ИМЕТ РАН и получивший название ОКТК – окислительное конструирование тонкостенной керамики, которым в отличие от методов спекания получают оксидные материалы высокой степени чистоты. Образующиеся оксидные керамические структуры обладают большими фронтальными и геометрическими поверхностями. После завершения процесса окисления металлической преформы полученное керамическое изделие имеет заданную в металле конфигурацию, при этом является монолитом. Можно выделить определяющие кинетические процессы образования керамики: транспорт металла на поверхность и транспорт кислорода внутрь. Диссертант приходит к выводу, что метод ОКТК является наиболее перспективным направлением получения рутильной керамики высокотемпературным (750-1000° С) окислением титана. Подробно рассмотрен описанный в литературе метод превращения фазы рутила в более фотокаталитически активную фазу анатаза при помощи вспомогательного промежуточного соединения – протонированной формы титаната натрия, который был применен в диссертационной работе И.А.Ковалева не с участием

наночастиц, а на поверхности массивных рутильных керамических изделий, о чем более подробно будет сказано ниже.

Глава 2 «Материалы и методика эксперимента» состоит из семи разделов: 1. Окисление титана методом ОК; 2. Метод рентгенофазового анализа; 3. Метод газовой хроматографии; 4. Исследование микроструктуры керамики; 5. Исследование свойств компактного рутила; 6. Модификация структуры и поверхности рутила; 7. Исследование фотокаталитической активности.

Вторая глава содержит описание экспериментальных методик синтеза фотокаталитически активной оксидной керамики и изделий на её основе, включая методику по созданию механически прочных фотокаталитически активных носителей различной формы на основе TiO_2 с развитой поверхностью, получаемых методом ОК. Подход ОК основывается на контролируемом окислении металлических заготовок различной формы и мерности с образованием наиболее термодинамически устойчивых оксидов в высших степенях окисления. В качестве объектов, обладающих собственной фотокаталитической активностью или пригодных для закрепления на них фотокатализаторов, были использованы образцы рутила, полученные посредством окисления на воздухе металлического титана различной мерности: марки ВТ1-00 (для трёхмерных образцов) и ВТ1-0 (для одномерных и двумерных образцов).

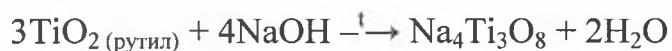
Для придания им фотокаталитической активности изделия из рутила были подвергнуты различным методами модификации поверхности, включая способы двухстадийной гидротермальной обработки и электрофоретического осаждения фотокатализаторов, о чем более подробно говорится в главе 3.

Для диагностики синтезируемых керамических образцов применяли объективный метод контроля степени окисления металлической заготовки, позволяющий отслеживать кинетику процесса. Для установления фазового состава образцов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА); исследование микроструктуры осуществляли при помощи оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ); изучение газовой проницаемости керамического изделия из рутила сложной формы в виде сотового блока осуществляли на газохроматографической установке; исследование прочностных характеристик поперечного среза рутила проводили на микротвердомере; изучение фотокаталитической активности

полученных образцов проводили на примере реакции каталитического разложения озона под действием ультрафиолетового излучения. Использование диссертантом широкого круга современных методов исследования обеспечили высокую **достоверность** полученных научных результатов.

В главе 3 «Результаты исследования и их обсуждение», изложенной на 66 страницах и в 12 разделах (1.Окисление трехмерных образцов титана. Кинетика окисления; 2.Послойный РФА образцов рутила; 3.3.Исследование микроструктуры; 4.Газовая проницаемость образцов рутила; 5.Плотность рутила; 6.Удельная поверхность; 7.Микротвердость рутила; 8.Дефектность в области контакта с металлическим остатком и особенности ее формирования; Получение одно- и двухфазных двумерных образцов; 10. Получение однофазных одномерных образцов; 11.Разработка методов поверхностной модификации однофазных рутильных образцов, полученных ОК; 12.Фотокаталитическая активность материалов на основе рутила, полученных ОК) представлены и обсуждены полученные результаты.

В работе показано, что методом *ОК* сложно получить керамику с развитой удельной поверхностью, кроме того, в результате окислительного конструирования получается оксид титана модификации рутила, менее активный в УФ чем анатаз. Для решения этой проблемы была проведена модификация поверхности полученной рутильной керамики методом гидротермальной обработки (МГТ), которую проводили посредством гидротермальной обработки образцов в сильнощелочной среде (15 М NaOH) при 200 С. Время обработки варьировалось от 8 часов до 48 часов:



Это приводило к наращиванию слоя игольчатых кристаллов титаната натрия на поверхности рутила. После первой *МГТ* (более 24 часов) на поверхности образцов рутила образовывался белый налет. После 36 ч *МГТ* на поверхности образца формировалась фаза титаната натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$, при этом дальнейшая гидротермальная обработка существенно не меняла соотношения фаз.

Получение H^+ -формы титаната натрия проводили посредством промывания образца в 2.5 М растворе HCl. Синтез фаз анатаза и брукита

из H^+ -формы проводили посредством второй стадии гидротермальной обработки в слабокислой среде ($0.05 M HNO_3$) при $120^\circ C$, время обработки варьировали от 12 часов до 48 часов. По окончании реакции пластинку промывали в дистиллированной воде и высушивали.



По данным РФА, превращение H^+ -формы титаната натрия, выращенного на керамической пластине рутила, в процессе МГТ происходит медленно, и заметное количество фаз анатаза и брукита образуется только после 48 часов.

Фотокаталитическая активность полученных материалов была оценена разложением молекулы озона (O_3) в процессе облучения УФ лампой ($\lambda=312nm$). Она возрастает по мере увеличения длительности второй гидротермальной обработки, что обусловлено ростом содержания фаз анатаза и брукита на поверхности образцов. Для получения фотокаталитически активного материала на поверхности рутила достаточно проведения второй гидротермальной обработки образцов в течение 24-48 часов.

Исходный рутил не проявляет фотоактивности в спектре УФ излучения. Модифицированные методом гидротермальной обработки пластины рутила показали фотокаталитическую активность на уровне коммерческих порошков анатаза (ТИОКРАФТ, P-25 «Degussa»). Изделия из рутила, полученные в результате окисления титанового войлока, имеют собственную фотоактивность около 9% в реакции разложения O_3 , возрастающую до величины $\sim 78\%$ после модифицирования поверхности МГТ.

Электрофоретическое осаждение (ЭФ) коммерческих нанодисперсных порошков анатаза (P-25 Degussa, ТИОКРАФТ и TiO_2 -f) было осуществлено из суспензии, состоящей из изопропилового спирта и порошка анатаза в соотношении 1000/3 в присутствии электролита $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ с различными концентрациями (10^{-3} - $10^{-5} M$). В качестве носителя для ЭФ осаждения была выбрана металлокерамическая пластина титан/рутил, полученная в результате 2 часов окисления при $875^\circ C$. За это время на пластине титана сформировался слой рутила 15-20 мкм, обладающий хорошей адгезией к поверхности металлического остова. Для придания однородности и

компактности пленки фотокатализатора ЭФ проводили с помощью 3-х циклов осаждения и термообработки при 395 °С.

Кроме того была рассмотрена возможность получения керамических образцов рутила высокотемпературным отжигом в глубоком вакууме, которые обладают токопроводящими свойствами и собственной фотокаталитической активностью.

Оппонент счел необходимым более подробно остановиться на ряде моментов главы 3 диссертационной работы И.А.Ковалева, которые непосредственно связаны со специальностью 02.00.01-неорганическая химия.

Таким образом, рассмотрение содержания отдельных глав диссертации И.А.Ковалева, дает основание констатировать, что основные научные результаты, выносимые на защиту и представленные в главе 4, являются в полной мере **обоснованными и достоверными**:

1) Установлена экспоненциальная зависимость процесса окисления титана является суперпозицией множества параболических зависимостей, отвечающих элементарным актам образования слоёв рутила.

2) Получены образцы компактного диоксида титана модификации рутила, установлена их микроструктура, плотность, микротвердость и газовая проницаемость контролируемая кинетической кривой окисления.

3) Установлено, что микроструктура синтезированного компактного диоксида титана связана с размерами исходного металлического образца и задается параметрами процесса ОК, определяющимися из конечного участка кинетической кривой.

4) Изменение газовой проницаемости компактного рутила зависит от температурно-временных характеристик процесса окисления титана. Диффузия газов через компактный рутил подчиняется кнудсеновскому механизму.

5) Компактный диоксид титана, получаемый ОК, способен вступать в химическую реакцию с образованием на поверхности титанатов, дальнейшее химическое превращение которых приводит к образованию новых оксидных фаз.

6) В результате химической модификации поверхности образцов компактного рутила двухстадийной гидротермальной обработкой или электрофоретическим осаждением готовых фотокаталитических материалов достигается увеличение фотокаталитической активности керамического композита.

Однако диссертационная работа И.А.Ковалева (как и любая другая) не свободна от ряда **недостатков**, которые относятся, главным образом, к изложению материала и оформлению работы.

Вызывает удивление тот факт, что раздел «Введение» не содержит ни одной литературной ссылки. А ведь в этом разделе рассмотрен вопрос «Актуальность темы». Если нет ни одной литературной ссылки, то: либо этой тематикой никто в мире не занимается и она неактуальна (а это не так), либо диссертант не владеет современным состоянием проблемы.

Первые литературные ссылки появляются в разделе. «Литературный обзор». К большому сожалению, литобзор практически не освещает современное состояние проблемы, он в гораздо большей степени напоминает исторический обзор: из 93 ссылок 63 относятся к прошлому веку, причем очень много ссылок, относящихся к периоду до 1970 года. 30 ссылок, относящиеся к периоду 2001-2015 гг., в своем большинстве освещают работы научной школы ИМЕТ РАН. Не представлен отличный современный обзор Козловой Е.А. и Пармона В.Н. "Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы получения водорода из водных растворов доноров электронов", опубликованный в 2017 году в журнале «Успехи химии», в котором проанализированы результаты, содержащиеся в более чем 250 современных работ зарубежных и российских ученых. И вообще в диссертации имеется всего 1 ссылка на работу, опубликованную в 2015 году, и нет ни одной ссылки на работы, опубликованные в 2016, 2017 или 2018 году.

Несмотря на то, что в диссертации обсуждаются условия образования трех структурных модификаций TiO_2 (рутила, анатаза и брукита) в литературном обзоре не приведена и не обсуждена фазовая диаграмма системы $Ti - O_2$.

В конце литературного обзора не подведены итоги критического рассмотрения имеющейся литературы, что естественным образом должно было бы привести к обоснованию цели настоящей работы.

В целом, диссертационная работа И.А. Ковалева представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на актуальную тему на достаточно высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Отмеченные довольно серьезные недостатки относятся к написанию и оформлению диссертации. По объему выполненных на актуальную тему исследований, по научной и практической значимости полученных результатов, их новизне и достоверности, высокой степени апробации, обоснованности сформулированных выводов диссертационная работа И.А.Ковалева «Исследование окислительно-восстановительных реакций в системе $Ti-O$ в процессе получения керамических материалов и изделий с

функциональными свойствами» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), а ее автор, Ковалев Иван Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

Официальный оппонент
ведущий научный сотрудник кафедры
неорганической химии Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор химических наук, профессор

 Б.Р. Чурагулов

Подпись Б.Р. Чурагулова заверяю:

и.о.декана Химического факультета МГУ
имени М.В.Ломоносова,
член-корреспондент РАН, профессор



С.Н.Калмыков

14.05.18