федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тольяттинский государственный университет"

На правах рукописи

the

Грызунова Наталья Николаевна

# Механизмы формирования и способы получения медных пентагональных кристаллов и икосаэдрических частиц с дефектной структурой, развитой поверхностью и высокой каталитической активностью

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

> Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор Викарчук А.А.

## Оглавление

Список сокращений	6
Введение	7
Глава 1 Современное состояние проблемы исследования	20
1.1 Основные понятия и определения	20
1.2 Существующие подходы к созданию развитой поверхности	24
функциональных материалов нанесенных и закрепленных на носителе	
1.3 Реакционная способность и каталитическая активность	21
кристаллов и материалов в твердом состоянии	51
1.4 Методы активации поверхности твердых материалов	46
1.5 Материалы с пентагональной симметрией, формирующиеся	56
при электрокристаллизации металлов	30
1.6 Теоретические основы гетерогенного образования и роста	
новой фазы в процессе элекроосаждения и механизмы роста	63
пентагональных кристаллов на основе металлов с ГЦК решеткой	
1.7 Выбор объектов и постановка задач исследования	88
Глава 2 Методы исследования металлических микрочастиц и	
кристаллов, обладающих дефектной, энергоемкой структурой, а также	94
порошков, фольг и покрытий из них	
2.1 Методика определения фазового состава на рентгеновском	05
дифрактометре	95
2.2 Методики проведения микроскопических исследований	06
морфологии поверхности и структуры микрочастиц и кристаллов	90
2.3 Методика исследования калориметрических свойств частиц,	100
кристаллов и материалов из них	108
2.4 Методика измерений удельной поверхности методом	110
низкотемпературной газовой адсорбции на порозиметре Surfer	110
2.5 Методики определения гранулометрического и химического	117
состава порошков	112
2.6 Оценка погрешности эксперимента	113

2.7 Определение каталитических свойств металлических 115 материалов с повышенной каталитической активностью и образцов цельнометаллических катализаторов

2.8 Краткая информация об используемом методе получения 118 объектов исследования

Выводы по второй главе 121 Глава 3 Разработка способов получения металлических материалов (на основе меди), содержащих высокоэнергетические дефекты 122 дисклинационного типа

3.1 Технология выращивания икосаэдрических частиц (ИЧ) и 125 получение порошков из них

3.2 Разработка способа выращивания микрокристаллов в виде пентагональных пирамид (ПП) и конусообразных кристаллов (КК) с 128 многоатомными ступенями роста

Выводы по третьей главе 156 Глава 4 Эволюция морфологии поверхности, особенности строения и механизмы роста пентагональных пирамид (ПП) и конусообразных 158 кристаллов (КК) с многоатомными ступенями роста

4.1 Начальные стадии формирования пентагональных пирамид 158(ПП) и конусообразных кристаллов (КК) с многоатомными ступенями роста

4.2 Особенности строения и механизм формирования 169 конусообразных кристаллов с развитой слоисто-ступенчатой морфологией

4.3 Особенности строения и механизмы формирования 175 пентагональных пирамид

4.3.1 Механизм формирования и структура пентагональных 179 кристаллов (ПК)

4.3.2 Механизм формирования пентагональных пирамид (ПП) с 186 многоатомными ступенями роста и нерасщепленной вершиной на

пентагональном кристалле (ПК)

4.3.3 Механизм формирования пентагональных пирамид (ПП) с 187 расщепленной вершиной на пентагональном кристалле (ПК)

Выводы по четвертой главе 192 Глава 5 Эволюция морфологии поверхности и структуры 193 икосаэдрических частиц меди в процессе электрокристаллизации металла

5.1 Начальные стадии электрокристаллизации икосаэдрических 193 частиц

5.2 Особенности строения икосаэдрических частиц 196

5.3 Механизм роста икосаэдрических частиц в процессе 200 электрокристаллизации меди

Выводы по пятой главе 216

Глава 6 Исследование поведения материалов содержащих дефекты дисклинационного типа в температурных полях и агрессивных средах 217

6.1 Эволюция икосаэдрических частиц и порошков из них в 218 температурных полях

225

230

242

250

Выводы по разделу 6.1

6.2 Релаксация запасенной упругой энергии икосаэдрических 226 частиц в агрессивных средах

Выводы по разделу 6.2

6.3 Поведение пентагональных пирамид (ПП), покрытий и фольг 230 из них в температурных полях

Выводы по разделу 6.3

6.4 Разрушение нановискерных структур на поверхности
пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов в агрессивных 243
средах

Выводы по разделу 6.4 250

Выводы по шестой главе

Глава 7 Создание из каталитически активных металлических 252

материалов образцов цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначения и их испытание

7.1 Получение и исследование образцов цельнометаллических катализаторов предназначенных для очистки воды от органических 252 загрязнений

7.2 Получение и испытания образцов цельнометаллических 259 катализаторов для синтеза анилина 267 7.3 Предложения по реализации научных результатов Выводы по седьмой главе 271 Заключение 273 276 Основные выводы Благодарности 278 279 Список литературы

#### Список сокращений

- АСМ атомно-силовая микроскопия
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия
- РЭМ растровая электронная микроскопия
- ЛМС лазерный сканирующий микроскоп
- ДСК дифференциальный сканирующий калориметр
- РФА рентгенофазовый анализ
- НПК нитевидные пентагональные кристаллы
- ИЧ икосаэдрические частицы
- СИ совершенные икосаэдры
- УИ усеченные икосаэдры
- ЗПЧ звездчатые пентагональные частицы
- ИМЧ икосаэдрические малые частицы
- ПК пентагональные кристаллы
- КК конусообразные кристаллы
- ПП пентагональные пирамиды
- НК нитевидные кристаллы
- МЧ малые частицы
- ДУ дефекты упаковки
- ДРП двойники ростового происхождения
- ДДТ дефекты дисклинационного типа
- КА каталитическая активность
- УКА удельная каталитическая активность
- ПАВ поверхностно-активное вещество

#### Введение

Актуальность работы. Развитие современных технологических процессов невозможно без создания и использования новых функциональных металлических материалов. В конце 60-х годов двадцатого века были получены аморфные металлические сплавы с ближним порядком, они обладают необычной структурой и свойствами и были выделены в отдельный класс материалов. В 80-х годах того же века были выделены в отдельные классы синтезированные нанокристаллические материалы и квазикристаллы, а также, полученные аморфно-кристаллические композиты. Bce ЭТИ материалы отличаются внутренним строением, видом электронограмм, свойствами и уже широко применяются в народном хозяйстве.

В последние десятилетия большое внимание привлекает еще один очень перспективный класс материалов, которые по строению и свойствам занимают промежуточное положение между кристаллами и нанокристаллическими материалами. Это материалы, которые состоят из частиц и кристаллов с осями симметрии пятого порядка.

Санкт-Петербургской (Ленинградской) научной Ранее школой теоретиков (Лихачев В.А., Владимиров В.И., Романов А.Е., Гуткин М.Ю., Овидько И.А. и др.), было проведено теоретическое описание этого класса объясняющее вероятность материалов, ИХ существования И предсказывающее их возможные свойства. Сотрудниками Тольяттинского государственного университета было экспериментально получено большое многообразие морфологических форм таких пентагональных частиц и кристаллов методом электроосаждения металлов с ГЦК решеткой.

Металлические пентагональные частицы и кристаллы, полученные методом электросаждения, могут вырастать до размеров в десятки микрометров, имеют специфическую огранку и оси симметрии пятого порядка. Такие частицы и кристаллы формируются из одного центра кристаллизации, разделены двойниковыми границами на кристаллические

фрагменты, частичные дисклинации и обладают большой содержат запасенной В объеме энергией. Поэтому сегодня является упругой актуальным выявление механизмов формирования и детальное исследование физико-химических свойств таких пентагональных частиц и кристаллов с целью их применения в различных технологических процессах, отраслях науки и техники. Например, при реализации технологических процессов, производством химических веществ связанных с или при решении экологических проблем требуются новые металлические функциональные материалы, обладающие высокой каталитической активностью.

В настоящее время появилась реальная возможность создания эффективных катализаторов промышленного принципиально новых И экологического назначения, состоящих из пентагональных частиц И кристаллов ГЦК-металлов. Разработке способов получения таких объектов, изучению металлических механизмов ИХ формирования, исследованию взаимосвязи их структуры с каталитическими свойствами посвящена данная работа.

Для увеличения каталитической активности, уже существующих нанесенных катализаторов, акцент обычно делается на увеличение их удельной поверхности, которая, в зависимости от типа катализатора, может варьироваться от нескольких до тысячи м<sup>2</sup>/г. Особое внимание при этом уделяется носителю, от которого зависит как механическая прочность, так и стойкость, другие характеристики катализатора: термическая гидродинамическое сопротивление и в ряде случаев каталитическая активность. В качестве носителя, чаще всего, используется пористый оксидный или керамический материал, на который различными способами каталитически активные металлы. Недостатками наносятся таких нанесенных катализаторов является слабая адгезия активного металла с оксидным или керамическим носителем, низкие теплопроводность носителя и износостойкость активного вещества, большие объемы катализаторов и высокое гидродинамическое сопротивление.

В связи с этим, перспективными могут стать цельнометаллические катализаторы на основе неблагородных металлов в виде слоев и покрытий (в том числе и из пентагональных частиц и кристаллов), нанесенных на металлические сетки-носители. А также порошки из отдельных частиц и требованиям, кристаллов, удовлетворяющие предъявляемым К способным работать катализаторам, современных В высокопроизводительных каталитических реакторах ПО технологии псевдоожиженного Высокая каталитическая активность слоя. таких катализаторов достигается, не за счет большой удельной поверхности, а за счет особого состояния поверхности самих частиц кристаллов И катализатора, их специфической огранки, наличия ребер и вершин, ступеней и террас роста, природы, концентрации и распределения по поверхности так называемых каталитически активных центров. Активные центры катализа занимают незначительную часть поверхности катализатора (доли процентов), но именно они ответственны за характер, скорость и механизм протекания окислительно-восстановительных многих каталитических реакций Г., Шмидт К., Баландин (Тейлор Г., Шваб A.A., Болдырев B.B., Бухтияров В.И. и др.).

В основе настояшей работы, направленной разработку на каталитически активных металлических материалов, предназначенных для создания эффективных, цельнометаллических катализаторов лежит структурный подход, согласно которому каталитическая активность металлических материалов определяется не только удельной поверхностью и химическим составом, но и сильно зависит от их дефектной структуры и особенностей морфологии поверхности.

Идеи и положения, лежащие в основе диссертационного исследования:

- Каталитическая активность металлических кристаллов сильно зависит от специфической огранки, типа, концентрации и распределения в объеме и на поверхности кристаллов дефектов кристаллического строения, запасенной

в объеме кристаллов энергии, а так же структурного соответствия поверхности кристалла и адсорбирующейся на нем молекулы реагента;

- Трансформация запасенной в процессе электрокристаллизации в объеме кристаллов упругой энергии в поверхностную энергию способствует созданию особой морфологии поверхности кристаллов в виде высокоэнергетических граней, многоатомных ступеней и террас роста;

- Наибольшими дальнодействующими полями напряжений в кристаллах, обладают дефекты дисклинационного типа, их наличие в растущих кристаллах влияет на конечные размеры, форму, симметрию, огранку и, как следствие, каталитическую активность формирующегося кристалла;

- Дефекты дисклинационного типа (ДДТ) в кристаллах, полученные методом электроосаждения металла из раствора электролита, можно создать, используя механическую активацию поверхности растущих кристаллов абразивными микрочастицами, движущимися в электролите;

- Наибольшей, потенциально возможной, объемной и поверхностной свободной энергией обладают металлические кристаллы содержащие дефекты дисклинационного типа и имеющие оси симметрии пятого порядка. В частности, металлические пентагональные объекты в виде икосаэдрических микрочастиц и пентагональных микропирамид.

Именно эти объекты были использованы в качестве активных металлов для создания эффективных цельнометаллических катализаторов. Для проведения комплексных исследований в качестве модельного материала была выбрана медь, так как ее структура и свойства хорошо изучены, а сам металл широко используется в катализаторах.

Перечисленные идеи и положения требуют обоснования и доказательств, они стали основой разрабатываемого в работе физикометалловедческого подхода к созданию металлических материалов с повышенной каталитической активностью.

Все вышесказанное определяет актуальность темы диссертации, посвященной разработке, получению и исследованию новых

функциональных материалов на основе ГЦК - металлов (в виде частиц, кристаллов, покрытий и фольг из них) имеющих дефектную структуру, специфическую морфологию поверхности и повышенную каталитическую активность.

**Цель исследования:** разработка нового подхода к созданию металлических материалов с повышенной каталитической активностью.

Основываясь на вышеизложенных идеях, и в соответствии с поставленной целью были сформулированы и решены следующие задачи исследования:

Разработать способ получения вырастить И сетчатом на металлическом носителе медные кристаллы, обладающие дефектной структурой, пентагональной симметрией и особой морфологией поверхности в виде многоатомных ступеней роста ИЗ определенных кристаллографических граней.

 Исследовать влияние режимов механической активации в процессе
электроосаждения металла, концентрации активатора на структуру и морфологию растущих медных кристаллов.

 Выявить и обосновать механизм формирования пентагональных микропирамид с многоатомными ступенями роста в процессе электроосаждения металла.

- Разработать технологию получения и изготовить медные порошки из икосаэдрических частиц (ИЧ), содержащих уже в исходном состоянии дефекты дисклинационного типа (ДДТ), имеющих специфическую огранку, оси симметрии пятого порядка и обладающих большой запасенной в объеме упругой энергией. Получить такие порошки в количестве, достаточном для проведения их исследований и испытаний.

- Разработать и обосновать механизм образования и роста икосаэдрических частиц (ИЧ) в процессе электрокристаллизации металла.

- Установить корреляцию между структурой медных кристаллов, их морфологией и каталитической активностью.

- Используя предложенный подход и авторский способ получить каталитически активные металлические материалы, которые можно использовать принципиально новых, эффективных для создания цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначения. В частности, создать и апробировать на практике образцы цельнометаллических катализаторов на основе пентагональных кристаллов меди предназначенные для синтеза из нитробензола анилина, а так же образцы медных катализаторов для очистки сточных вод от токсических загрязнений.

- Разработать рекомендации по внедрению созданных каталитически активных материалов, изделий из них в реальный сектор экономики.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследований были выбраны микрочастицы и кристаллы меди с дефектной, энергоемкой структурой, в том числе с пентагональной симметрией, порошки, покрытия и фольги из них, полученные электроосаждением из водного раствора электролита и обладающие повышенной каталитической активностью.

В частности:

 пентагональные пирамиды, содержащие в исходном состоянии ДДТ и фольги из них;

2) дефектные кристаллы, обладающие развитой поверхностью в виде многоатомных ступеней роста и покрытия из них;

3) искосаэдрические частицы (усеченные и совершенные икосаэдры, звездчатые пентагональные частицы) и порошки из них.

#### Методы получения объектов исследования:

- электроосаждение из раствора электролита (за счет варьирования технологических параметров электролиза);

- электроосаждение из раствора электролита с одновременной механической активацией растущих на катоде кристаллов.

Перечисленные методы использовались самостоятельно или в сочетании с термообработкой металла в различных средах.

#### Научная новизна:

- Впервые разработан и реализован на практике оригинальный способ выращивания медных кристаллов, содержащих высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа (ДДТ). Для формирования дисклинационных дефектов в объеме металла, поверхность кристаллов в процессе их роста механически активируется движущимися в электролите абразивными микрочастицами.

- Впервые выращены методом электроосаждения крупные (до 15-20 мкм) микрочастицы меди в виде усеченных икосаэдров, ограненные 32-мя атомными плоскостями типа {110} и {111}. Показано, что в процессе роста они трансформируются в совершенные икосаэдры, ограненные только каталитически активными атомными плоскостями {111}.

- Предложен и обоснован дисклинационный механизм эволюции в процессе роста сферических наночастиц в усеченные икосаэдры, а последних в совершенные икосаэдрические микрочастицы.

- Впервые экспериментально показано, что дефектные микрокристаллы меди, обладающие необычной симметрией, особой огранкой и большой запасенной в объеме упругой энергией, имеют высокую каталитическую активность и могут использоваться как каталитически активные материалы.

Показано, варьируя концентрацией что И типом высокоэнергетических дефектов В растущих кристаллах, меняя технологические параметры электроосаждения, можно целенаправленно формирующейся структурой И выращивать кристаллы управлять с пентагональной симметрией, специфической огранкой, создавать слои, и фольги из них с развитой поверхностью и высокой покрытия каталитической активностью.

- Впервые обоснован и реализован на практике новый подход к созданию эффективных цельнометаллических катализаторов, основанный на идеи о том, что каталитическая активность металлов определяется не только удельной поверхностью, но и сильно зависит от дефектной структуры и особенностей морфологии их поверхности.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В работе теоретически обоснован, экспериментально подтвержден и реализован на практике новый физико-металловедческий подход к созданию эффективных цельнометаллических катализаторов. Показано, что их каталитическая активность определяется не только удельной поверхностью, но и сильно зависит от дефектной структуры, особенностей морфологии поверхности и специфической огранки кристаллов из которых состоит катализатор.

Показано, что у кристаллов содержащих ДДТ можно создать развитую поверхность в виде многоатомных ступеней роста.

Разработан способ получения медных кристаллов, имеющих энергоемкую, дефектную, фрагментированную структуру, сравнительно развитую поверхность и высокую каталитическую активность в процессах восстановления нитробензола до анилина и деструкции органических загрязнений в воде.

Предложенный в работе способ получения дефектных кристаллов, а так же покрытий и фольг из них, запатентован. Патент № 2613553 "Способ создания медных покрытий с развитой поверхностью".

Впервые, используя новый подход и авторский способ, получены и исследованы образцы эффективных цельнометаллических катализаторов на основе микрокристаллов меди, имеющих сильно дефектную структуру, развитую поверхность и высокую каталитическую активность при синтезе анилина из нитробензола и деструкции органических загрязнений в воде.

Экспериментальные результаты, полученные в диссертационном исследовании, позволяют сделать вывод о важной роли активирующего механического воздействия абразивных микрочастиц в электролите во время электрокристаллизации металла на структуру, морфологию и каталитическую активность медных кристаллов. Этот способ используется для создания медных цельнометаллических катализаторов для синтеза анилина (патент № 2674761 «Способ получения анилина и катализатор для него»).

Научные результаты, полученные в диссертации, могут быть применены для развития теории влияния внешних воздействий на структуру и морфологические особенности роста в процессе электрокристаллизации на практике создании эффективных кристаллов, использованы при катализаторов промышленного и экологического назначения, а так же в учебного физике качестве материала В лекционных курсах ПО конденсированного состояния и физического материаловедения.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использовались подходы, детально разработанные в теории дисклинаций, теории образования и роста реальных кристаллов, теории и практике создания гетерогенных катализаторов.

Экспериментальные исследования проводились с использованием современного исследовательского оборудования в лабораториях мирового уровня, созданных на средства 3-х Мегагрантов, полученных ФГБОУ ВО Тольяттинский государственный университет (ТГУ) в рамках Постановления РΦ N⁰ 220 Правительства «Нанокатализаторы функциональные И материалы», «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы», «Материалы с пространственно-градиентной структурой», а также Центре коллективного пользования Белгородского государственного (ФГАОУ исследовательского университета BO НИУ национального "БелГУ") и Институте проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН).

Микроструктура и морфологические особенности частиц, кристаллов, покрытий и фольг из них, определялись при помощи просвечивающей (JEOL 2100F), электронной сканирующей (Carl Zeiss Sigma, JEOL JCM 6000) и лазерной конфокальной (Olympus LEXT OLS 4000) микроскопии.

Фазовый состав образцов исследовался при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Фазовые и морфологические превращения в температурных полях исследовались на дифференциальном сканирующем калориметре HITACHI EXTARX-DSC 7000. Удельная поверхность определялась методом БЭТ при помощи газо-

адсорбционного порозиметра Thermo Scientific Surfer. Распределение частиц активатора по размерам определялось лазерным дифракционным анализатором размера частиц (SALD-2300).

Каталитические свойства новых материалов, состав и качество продуктов химических реакций определялись на оборудовании, находящемся в лаборатории «Нанокатализаторы и функциональные материалы» и в сертифицированном в Роснано Научно аналитическом центре физикохимических и экологических исследований Тольяттинского государственного университета (ТГУ).

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Способ управления морфологией поверхности растущих при электрокристаллизации кристаллов и их физико-химическими свойствами, за счет создания в них определенного типа дефектов кристаллического строения.

2. Результаты исследования влияния технологических режимов и механической активации в процессе электрокристаллизации меди, на структуру и морфологию растущих кристаллов.

3. Теоретическое обоснование и практическая реализация способа выращивания медных кристаллов, обладающих дефектной структурой, пентагональной симметрией, специфической огранкой и особой морфологией поверхности.

4. Механизмы формирования медных пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с многоатомными ступенями роста в процессе электрокристаллизации с механической активацией растущих на катоде кристаллов.

5. Дисклинационный образования механизм дальнейшего И икосаэдрических микрочастиц формирования, медных при электрокристаллизации металла, особенности трансформации сферических усеченные икосаэдры, последних наночастиц В а В совершенные икосаэдрические микрочастицы.

6. Новый физико-металловедческий подход к созданию эффективных цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначения.

Степень обоснованности научных положений и достоверности исследований полученных результатов определяется применением современных методов исследования, использованием сертифицированного оборудования, обработкой исследовательского статистической широкой апробацией экспериментальных данных результатов И исследований. Предложенные решения научной проблемы не противоречат известным положениям физики конденсированного состояния и физического материаловедения.

Степень апробации работы. Основные результаты диссертационного исследования обсуждались на 30 Международных семинарах, симпозиумах, конференциях и форумах: V Международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций» Оренбург, 2008; XVII конференции «Физика Международной прочности И пластичности материалов» Самара, 2009; Международных симпозиумах «Перспективные материалы и технологии», Беларусь, Витебск, 2009, 2015, 2017 гг.; XLVIII «Актуальные конференции Международной проблемы прочности», посвященной памяти М.А. Криштала, Тольятти, 2009; VI Международной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций», Оренбург, 2010; V-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ-2010, Москва, 2010; Ш, V, VI, VII VIII Международных школах с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение», Тольятти, 2007, 2011; 2013, 2016, 2017 гг.; XXI Петербургских чтениях по проблемам прочности, Санкт-Петербург, 2014; VIII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2014), Черноголовка, 2014; Шестой конференции «Кристаллофизика Международной И деформационное поведение перспективных материалов», Москва, 2015; XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов», Самара, 2015;

Международной научно – технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ'2015), Санкт-Петербург, 2015; 6-ом Международном семинаре «Влияние внешних воздействий на прочность и пластичность металлов и сплавов», Барнаул, 2015; LVII, LIX, LX конференциях «Актуальные проблемы Международных прочности», Севастополь (2016), Тольятти (2017), Витебск, Беларусь (2018) гг; VIII Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения сопутствующих явлений (MPFP 2016), Тамбов, 2016; XIV И «Эволюция Международная школа-семинар дефектных структур В конденсированных средах» ЭДС-2016, Барнаул, 2016; XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016), Санкт-Петербург, 2016; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; Открытая школа стран СНГ «Ульрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2016», Уфа, 2016; IX Международной конференции «Фазовые превращения И прочность кристаллов» памяти академика Г.В. Курдюмова, Черноголовка, 2016; Шестой международный экологический конгресс ELPIT-2017, Самара 2017; III Улан-Удэ, IX Байкальский материаловедческий форум, 2018; Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (MPFP – 2018), Тамбов, 2018.

Отдельные результаты диссертационного исследования представлены в научно-исследовательских отчетах по проектам, поддержанным: Российским фондом фундаментальных исследований проект № 16-02-00517a (2016-2018 гг.); Министерством образования и науки Российской Федерации, Постановление Правительства РФ № 220, договор № 14.В25.31.0011 (2013-2017 гг.); Министерством образования и науки Российской Федерации, государственное задание №16.2314.2017/ПЧ (2017-2019 гг.).

Публикации. Всего соискателем опубликовано в открытой печати 150 научных работ, из них по теме диссертации - 79 работ. Основное содержание диссертации изложено в 4-х главах трех монографий, 59 статьях, из которых 32 в журналах входящих в перечень рецензируемых научных изданий

рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ и изданий, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования Scopus и Web of Science, а также в 5 патентах РФ, 1 заявке на патент, в 20 тезисах докладов Международных семинаров, симпозиумов и конференций.

Личный вклад автора заключается в формулировании проблемы исследования, выборе объектов и постановке задач, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе экспериментальных данных и формулировании основных выводов. Обсуждение механизмов образования и роста пентагональных микрочастиц и кристаллов осуществлялось совместно с научным консультантом Викарчуком А.А. Обсуждение результатов исследований проводилось совместно с соавторами публикаций.

## Глава 1 Современное состояние проблемы исследования

#### 1.1 Основные понятия и определения

В данном пункте главы диссертации кратко остановимся на некоторых понятиях и определениях, которые будем использовать при изложении результатов исследований.

Под функциональными материалами будем понимать материалы, у которых сформирована определенная функциональность, реализуемая соответствующими свойствами или материалы обладающие совокупностью функциональных свойств, позволяющих выполнять определенные функции.

В данном диссертационном исследовании новые функциональные получали методом электроосаждения. Согласно [1] материалы электроосаждение - это метод, который позволяет выращивать отдельные металлические частицы и кристаллы, а так же формировать металлические поверхности основного покрытия ИЗ них на материала, за счет электрохимического восстановления ионов металла из раствора электролита.

Пентагональные кристаллы – кристаллы с пентагональной симметрией. Термин «пентагональная симметрия» означает наличие у кристалла или частицы поворотных осей симметрии пятого порядка [2 С. 14]. Для описания напряженного состояния пентагонального кристалла (ПК) в теории дисклинаций используется понятие «дисклинация».

Дисклинация – носитель разориентировки между двумя областями материала, линейный дефект, ограничивающий поверхность раздела, берега которого разворачиваются на угол  $\omega$  вокруг фиксированной оси [3]. Это ротационный высокоэнергетический дефект, энергия которого зависит:  $E_{\omega} \sim \omega^2 R^2$ , где  $\omega$  - угла разворота, R - размер кристалла [3].

Дисклинации, как линейный источник напряжений был введен Вольтером почти столетие назад. Для этого он предложил рассмотреть однородный полый цилиндр, в котором сделан радиальный разрез, а затем берега разреза транслированы, развернуты и склеены. В возникающие пустоты материал добавляется, а из областей перекрытия – извлекается. Для описания дисклинаций существует специальный термин – вектор Франка (вектор поворота).

Интерес к применению дисклинаций в материаловедении и физике резко усилился во второй половине двадцатого столетия благодаря работам В.А. Лихачева, В.В. Рыбина, В.И. Владимирова, позже А.Е. Романова, В.Н. Превезенцева и др. при рассмотрении эволюции структуры кристаллических материалов в процессе больших пластических деформаций.

Теоретические исследования, описания упругих полей и энергий дисклинаций, в рамках классической линейной теории упругости, были начаты Р.Де Виттом, В.А. Лихачевым, Р.Ю. Хайровым, В.И. Владимировым, А.Е. Романовым и др. А моделированием структуры и механического поведения материалов, содержащих дефекты дисклинационного типа занимались: В.И. Владимиров, В.В. Рыбин, А.Е. Романов, В.Г. Грязнов и др. (металлы, сплавы, композиты, наночастицы), А.Е. Романов, М.Ю. Гуткин, А.А. Назаров, И.А. Овидько и др. (наноструктурные материалы).

Начиная с 60-х годов 20 века в различных научных публикациях стали встречаться сообщения об обнаружении кристаллов с пентагональной симметрией (Segall, A.J.Melmed и D.O.Hayward, M.A. Gedwill, Schwoebel, T. Hayashi, R. W. DeBlois, B.C. Smith, P.L. Gai и др.). Позже пентагональные объекты металлов и их соединений стали получать разными методами: вакуумным напылением (B.C.Smith, P.L.Gai), электрохимическим синтезом (Z.L. Wang и др.), химическим осаждением из газовой фазы (T.N. Millers, A.A. Kuzjukevics) осаждением в атмосфере инертного газа (A.E. Romanov, S.A. Nepijko, M. Arita, N. Suzuki, I. Nishida и др.)

Особо следует отметить исследования коллектива экспериментаторов под руководством А.А. Викарчука (И.С. Ясников, А.П. Воленко, О.А. Довженко, М.Н. Тюрьков и др.) которые методом электроосаждения металла получили большое многообразие кристаллов с одной или шестью осями симметрии пятого порядка [2]. Именно такие пентагональные частицы и кристаллы, а также материалы из них будут изучаться в данном исследовании.

В нашем случае частицы, кристаллы, фольги или покрытия из них получали электроосаждением, как с применением внешних механических воздействий (механической активации) на растущие кристаллы, так и без них.

Под (механоактивацией) механической активацией В данном механическое возлействие исследовании, ΜЫ понимаем В момент формирования новых поверхностей кристаллов частицами, движущимися в электролите, в результате которого, происходит изменение структуры и морфологии растущих при электрокристаллизации кристаллов. Применение механического воздействия на поверхность растущих кристаллов в данном исследовании осуществлялось с целью создания в них ДДТ, которые возникновения являются причиной У кристаллов микрочастиц И специфической пентагональной симметрии, огранки И повышенной каталитической активности.

Под катализаторами понимаются вещества, которые вступая во взаимодействие с участниками реакции, увеличивают ее скорость иизменяют механизм протекания [4]. Это происходит из-за того, что катализаторы отдают энергию неактивным участникам реакции (частицам), за счет чего повышается их реакционная способность настолько, что частицы уже способны преодолеть энергетический барьер и реакция протекает при более низких значениях энергии. После каждого цикла взаимодействия катализаторы восстанавливают свой химический состав [4].

Под реакционной способностью понимается склонность вещества вступать с большей или меньшей скоростью в различные реакции.

Под термином "гетерогенный катализатор" обычно подразумевается твердый катализатор, нашедший применение в определенных технологических процессах [5 С. 81].

В гетерогенном катализе [6] активность катализатора пропорциональна площади рабочей поверхности, на которой находятся активные центры. В случае непористых (как у нас) катализаторов  $S_{\text{раб}} = S_{\text{общ}}$ , где  $S_{\text{раб}}$  – площадь рабочей поверхности катализатора доступная для реагентов,  $S_{\text{общ}}$  – общая площадь поверхности катализатора. Тогда активность катализаторов в большей степени зависит от концентрации и распределения активных центров на поверхности таких непористых катализаторов. Кроме этого активность катализатора зависит и от других факторов. Это могут быть, температура и (или) состав реакционной смеси, размер зерна катализатора и др.

Под каталитической активностью (КА) понимается свойство катализатора ускорять химическую реакцию [7,8]. КА зависит от природы и количества активных центров, которые участвуют в каталитическом процессе. В идеальном случае (когда в катализе участвуют все активные центры катализатора) КА определяют как максимальное количество молекул, прореагировавших в единицу времени на одном активном центре [7,8].

Однако, как правило, число активных центров не известно даже на доступной поверхности катализатора. Поэтому возникают два различных способа оценки KA: активность, приходящаяся на единицу массы катализатора и активность, приходящаяся на единицу поверхности катализатора [7]. В случае цельнометаллических катализаторов, удельную каталитическую активность будем определять как скорость реакции на единице площади поверхности катализатора [7].

Нанесенные катализаторы - катализаторы, у которых активный компонент находится на каталитически неактивном в данном процессе носителе в таком количестве, которое бы обеспечивало образование мелкокристаллической фазы металла [9]. Носителем обычно служат синтетические системы с развитой поверхностью (силикагель, алюмосиликаты и др.) некоторые природные материалы, активированный уголь, пористая керамика и др.

Обычно в материаловедении, под развитой поверхностью материала, понимается суммарная площадь свободной поверхности всех кристаллов в покрытии или увеличение площади поверхности раздела между твердой и газообразной (или жидкой) фазами образца. В нашем случае речь будет идти в основном о развитой поверхности кристаллов. Под развитой поверхностью кристалла мы будем понимать суммарную свободную поверхность кристалла, состоящую из морфологических особенностей в виде вершин, ребер, многоатомных ступеней роста, террас и другое, т.е. поверхность, на которой имеется высокая концентрация каталитически активных центров.

### **1.2** Существующие подходы к созданию развитой поверхности функциональных материалов нанесенных и закрепленных на носителе

Актуальность данного исследования обусловлена большим научным и практическим интересом И широкими возможностями применения металлических функциональных материалов из кристаллов и частиц с особой морфологией (в том числе пентагональной симметрией) и развитой поверхностью и обладающих большим числом активных центров, которые в значительной степени увеличивают, как реакционную способность материалов, так и их каталитическую активность. Такие функциональные материалы могут широко использоваться во многих отраслях народного хозяйства, например, в качестве катализаторов.

Анализ научной развитой литературы показал, что создания добиваются поверхности металлов И ИХ оксидов разнообразными трудоемкими и многостадийными способами. Например, в патенте РФ № 2438976 [10] предлагается способ получения развитой поверхности оксида магния за счет взаимодействия изопропанолома с магниевой стружкой, активируя реакцию добавлением четыреххлористого углерода С последующим отстоем получившейся суспензии, дальнейшей фильтрацией полученного раствора и постепенным нагреванием его в муфельной печи до 340-350°С. В патенте РФ № 2461519 [11] описан способ получения магнетита с высокой удельной поверхностью. Этот способ (как и предыдущий) относится к химическим способам создания развитой поверхности, т.к. требует получения растворов солей хлорида железа (III) и нитрида железа (III) с последующим их смешиванием и осаждением за счет вливания приготовленного раствора при интенсивном перемешивании (1 литра 25% раствора аммиака в 8 литрах дистиллированной воды).

Существуют и другие подходы к созданию развитой поверхности материалов, например, получение никелевых волокон в магнитных полях из водных растворов [12]. В данном способе синтез никелевых волокон осуществляться в присутствии щелочи, pH буфера и ПАВ, в водном растворе, содержащем ионы никеля, в неоднородном магнитном поле величиной от 0,01 до 1 Тл. Ионы никеля восстанавливаются при температуре от 70 до 160°C в интервале от 30 секунд до 3 часов, при соотношении вводимого ПАВ в диапазоне от  $8 \cdot 10^{-4}$  M до  $5 \cdot 10^{-2}$ M.

В патенте РФ № 2400851 [13] способ получения фольги для катода состоит в нанесении методом электронно-лучевого испарения в вакуумной камере в реактивной атмосфере смеси газов без нанесения промежуточного слоя на стороны алюминиевой основы пористого слоя вентильного металла при непрерывном перемещении над испарителем самой алюминиевой основы. В результате пористый слой имеет столбчатую структуру в виде волокон, которые плотно сомкнуты, а поверхность покрытия приобретает холмообразный рельеф с развитой открытой пористостью в пределах от 40% до 60%. По мнению авторов способа [13], получение такого холмообразного рельефа с развитой открытой поверхностью позволяет обеспечить контакт катода с электролитом по всей его поверхности.

В патенте РФ № 2012125214 [14] описан способ, позволяющий повысить емкость планарного конденсатора. Это осуществляется за счет формирования на проводящей электродной основе проводящего слоя с развитой поверхностью. В этом способе, [14] проводящий слой с развитой образуется химическим осаждением (стимулированным поверхностью, плазмой) ИЗ газовой фазы И состоит ИЗ столбчатой углеродной наноструктуры или содержит металлические (или интерметаллические) нанокластеры.

Авторами И.М. Неклюдовым, Б.В. Борц и др. [15] опубликована работа, В которой описаны результаты создания И исследования наноструктурированных катализаторов для топливных элементов на основе платины. Наноструктурированные платиновые катализаторы получали бомбардировкой пленок платины ионами водорода или гелия. Авторы работы [15] показали, что после бомбардировки ионами водорода структура платины сильно изменилась и отличается от структуры, которая была получена после облучения ионами гелия (рисунок 1.1 а, б).

После бомбардировки платины ионами водорода появилась видимая пористость со средним размером пор 6 нм и общей удельной площадью поверхности пор 43 м<sup>2</sup>/г. Увеличение дозы облучения платины приводило к увеличению среднего размера пор, при практически неизменной их плотности, и увеличению площади поверхности пор до 234 м<sup>2</sup>/г. После бомбардировки платины ионами гелия при больших дозах облучения в структуре материала, можно наблюдать начало зарождения гелий – вакансионной пористости (рисунок 1.1 в - д). Авторы работы [15] отметили, что при бомбардировке ионами водорода с дозой 1·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> образуется открытая пористость, площадь которой приближается к предельной.

Также известны способы, в которых используется химическое травление частиц или покрытий из них [16-19], термическая обработка частиц и материалов [20-31]. Так в работах [16,17] описана и запатентована методика получения материалов с развитой поверхностью на примере изменения морфологии икосаэдрических малых частиц (ИМЧ) меди электролитического происхождения. Суть методики состоит в том, чтобы сначала на металлический носитель наносить методом электроосаждения икосаэдрические малые частицы, затем носитель медные с подвергаться термообработке И электроосажденным металлом далее химическому травлению, в результате чего удельная поверхность частиц и покрытий из них увеличивается на порядки [16,17].



Рисунок 1.1 – Микроструктура подвергнутой облучению платины ионами гелия и водорода (доза 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>) [15]: а) He<sup>+</sup> – 10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>; б) H<sup>+</sup> – 10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>. Микроструктура платины после облучения ионами гелия разных доз: в) 1·10<sup>17</sup>; г) 3·10<sup>17</sup> и д) 1·10<sup>18</sup> ион/см<sup>2</sup> [15]

Увеличения удельной поверхности самих медных частиц нанесенных на металлический носитель авторы работы [18] добивались путем вскрытия полостей в ИМЧ за счет их нагревания или электрорастворения их оболочки на конечной стадии электрокристаллизации. Такой подход к увеличению удельной поверхности медных пентагональных частиц, полученных методом электроосаждения с последующим электрорастворением их оболочки, авторами был запатентован [19]. Недостатком такого способа является большой расход каталитически активного вещества в процессе увеличения удельной поверхности медных частиц.

В других работах [20-31] такие же медные икосаэдрические частицы подвергали, непосредственно после электроосаждения их на металлический носитель, термической обработке в кислородосодержащей среде, при этом происходило увеличение их удельной поверхности за счет образования вискерных структур, пористого рельефа или образования внутренних

полостей. Однако, стоит отметить, что при этом образование развитой поверхности сопровождалось фазовыми превращениями, происходящими в ИМЧ при их отжиге в кислороде, а следовательно развитая поверхность частиц представляла уже собой оксид меди.

Аналогично в работе [25], для синтеза нановискеров оксида меди (CuO) на микросетку из нержавеющей стали, методом электроосаждения металла, наносили отдельные медные икосаэдрические малые частицы, кристаллы или монослои и покрытия из них. Для получения нановискеров, производили отжиг образцов в кислородосодержащей атмосфере в лабораторной муфельной печи ПМ-700п. Как сообщалось в работах [25,26,29], за счет образования вискерных структур на поверхности материала, удельная поверхность его возрастала на несколько порядков.

Однако, практически все, перечисленные выше, способы создания развитой поверхности частиц и покрытий из металлов и их оксидов являются многостадийными [10-31], технологически сложными [13,14,16], энергозатратными, требуют порой сложного и дорогостоящего оборудования [15].

В связи с этим существенный интерес представляет одностадийный метод создания развитой поверхности металлических покрытий. По нашему мнению, именно метод электроосаждения из водных растворов электролитов позволяет управлять непосредственно во время электролиза не только внутренней структурой металла, но и рельефом его поверхности.

Преимущество этого метода связано с возможностью автоматизации процесса, не сложной технологией электролиза, доступностью технологического оборудования и большими возможностями управления структурой, морфологией и свойствами получаемых объектов.

Так в работе [32] были изготовлены вертикально расположенные массивы никелевых микро - и наностержней путем гальваностатического электролиза на титановую (Ti) подложку без каких-либо твердых шаблонов и ПАВ (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 - СЭМ изображения массивов Ni микростержней (Ni-90) в кислом растворе 0,01 MNi(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+ 0,01 MCH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> + 0,01 MKNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> при pH = 5.0 и плотности тока – 1.0 mA/cm<sup>2</sup> в течение 30 мин при 90°C (a); СЭМ изображения массивов Ni микростержней (Ni-50) в кислом растворе 0,01 MNi(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 0,01 MCH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S+ 0,01 MKCl при pH = 5,0 и плотности тока – 1,0 mA/cm<sup>2</sup> в течение 60 мин при 50°C (б) [32]

В других работах [33,34] для увеличения емкости литий-ионных батарей, методом электроосаждения на медную фольгу наносился слой никеля, состоящий из наноконусов с развитой поверхностью (рисунок 1.3). Осаждение велось в электролите, содержащем NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O- 1 моль<sup>-1</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - 0,5 моль<sup>-1</sup>, с модифицирующей добавкой этилендиаминдигидрохлорида - 1,5 моль<sup>-1</sup>.



Рисунок 1.3 - Принципиальная схема массива наноконусов никеля, иллюстрирующая изготовление поддерживающего архитектуру кремниевого анода: (а) иерархическая структура наноконусов никеля: (б) после композитного электроосаждения кремния [34]

В работе [35] образования развитой поверхности меди (рисунок 1.4 а, б) добивались введением в сернокислый электролит азотнокислого

цинка и электроосаждением при высоких значениях перенапряжения. При этом, как описано в работе [35], на поверхности меди были обнаружены вискероподобные структуры (рисунок 1.4 в), длиной порядка 400-700 нм и толщиной 35-70 нм.

В следующем исследовании [36] никелевое покрытие с конусообразной микро – и наноструктурой было получено в процессе электроосаждения двухступенчатым методом.



Рисунок 1.4 - Морфология поверхности меди, полученной из сернокислого электролита с добавлением азотнокислого цинка: а) общий вид развитой медной поверхности; б) микрочастицы с вискерами; в) вискерные структуры на поверхности микрочастиц меди [35]

В другой статье [37] был предложен метод изготовления никелевых наноконусов путем добавления CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O к раствору электроосаждения, при этом осаждение ионов Ni на поверхность (200) кристалла подавлялось и происходил анизотропный рост никелевых электроосажденных структур.

В следующем исследовании [38] изготовление столбчатых никелевых наноструктур осуществлялось так же методом электроосаждения, но в электролит добавлялся NaCl. Электроосаждение из раствора содержащего NaCl, позволяло сформировать анизотропную, столбчатую структуру никеля.

Таким образом, анализ значительного числа научных публикаций говорит о том, что метод электроосаждения металла действительно позволяет, управляя параметрами электроосаждения и меняя состав электролитов получать кристаллы и покрытия с развитой поверхностью. Кроме того, значительное количество доступных публикаций посвящено не только проблеме увеличения удельной поверхности материалов, но и увеличению при этом их реакционной способности или каталитической активности. Остановимся на них подробнее.

## 1.3 Реакционная способность и каталитическая активность кристаллов и материалов в твердом состоянии

Одной из важнейших современных проблем в науке является проблема, связанная с управлением реакционной способности или каталитической активности твердых веществ. Реакционная способность веществ, в твердом состоянии, зависит как от внешних факторов (это механическая нагрузка, приложенная к телу, температура и состав окружающей среды), так и от внутренних факторов, которые связаны со структурой твердого вещества, его составом, наличием в нем значительной концентрации дефектов. В работе В.В. Болдырева [39] показаны пути управления реакционной способностью твердых веществ (рисунок 1.5).

Данная схема (рисунок 1.5) демонстрирует, основные пути изменения скорости процесса, однако такие подходы не позволяют решить более сложные задачи, связанные с протеканием реакций в тех местах твердого тела, где необходимо. По мнению В.В. Болдырева [39] такой подход к исследованию реакционной способности материалов можно назвать "регулированием развития реакции в пространстве".

Считается, что «гетерогенная каталитическая реакция протекает на активных центрах или на группировках молекул, где происходят элементарные превращения реагентов» [40,41]. Еще в 1924 году H.S. Taylor [42] ввел в гетерогенном катализе понятие "активных центров". По мнению H.S. Taylor, к «активным центрам» относится очень незначительное количество поверхностных атомов металла или его оксида и т.п. которые «способны химически взаимодействовать с атомами исходных веществ и образовывать с ними поверхностные соединения» [40,41].

H.S. Taylor считал, что активными центрами на поверхности металлических веществ могут быть «элементы реальной поверхности, в частности, одиночные атомы на поверхности грани металла, атомы на ребрах

кристалла» или в его вершинах и др. «Состояние таких особых атомов отличается от состояния атомов в объеме, поэтому их можно рассматривать как свободно-радикальные центры, обладающие повышенным химическим сродством» [42].



Рисунок 1.5 - Методы управления реакционной способностью твердых тел [39]

Позже влияние неоднородности поверхности на селективность многих твердых веществ было показано экспериментально. Примерно в этот же период Шваб и Шмидт предположили, что кристаллографические элементы активных веществ (ребра, вершины кристаллов) и участки поверхности с нарушениями кристаллической структуры, обладают повышенной каталитической активностью (КА).

Гипотезы о природе центров катализа носили вначале априорный характер [43]. Тейлор использовал гипотезу «пиков». Шваб и Питч (1929) приняли, что активные центры располагаются вдоль линий, разделяющих границы блоков и зерен катализатора и т. п. [43 С.83]. Данков развивал представления, близкие к концепции Шваба и Питча, приписывающей решающую роль углам и ребрам кристаллов.

Ю.М. Бутт [44] в книге "Химическая технология вяжущих материалов" писал: "Реакционная способность твердого тела не одинакова по кристаллографическим граням кристалла, поскольку на различных гранях меняется концентрация поверхностных ионов (поверхностная плотность), а кроме того, поверхностные ионы на различных гранях имеют разную координацию. Следовательно, управляя формой и габитусом образующихся кристаллов, можно регулировать реакционную способность твердого тела...".

опубликованной В книге, под редакцией A.A. Баландина И A.M. Рубинштейна сообщается о том, что Bick, Smithand Wheeler [45 C.127] получали ориентированные плёнки методом испарения металлов и обнаружили значительные различия в каталитической активности (КА) ориентированных от неориентированных плёнок. В частности, было установлено, что никелевые плёнки, поверхность которых состоит в большей степени из граней типа {110}, в пять раз активнее в реакциях гидрирования этилена в сравнении с не ориентированными плёнками, состоящими примерно из равного соотношения плоскостей типа {100}, {110} и {111} [45]. Как показали расчеты теплоты адсорбции этилена (на основе межатомного расстояния), для граней {110} необходимо было затратить меньше энергии для реализации этого процесса, что означает более высокую реакционную способность граней никеля {110} при гидрировании этилена [45].

Также известно, что железо является катализатором синтеза аммиака. Скорость синтеза сильно зависит от кристаллографических граней железа. Если кристаллы железа состоят преимущественно из плоскостей с кристаллографическим направлением (100) и (110), то скорость синтеза аммиака на них незначительна. Если же преобладают плоскости (111) и (211), то скорость реакции возрастает в несколько раз [40,45].

Современные исследования зависимости селективности от геометрии катализатора и морфологии его поверхности показаны в работе коллектива авторов [46]. В ней рассматривается реакция Мюллера-Рохова на катализаторе CuCl в виде пирамид и пирамидальных дентритоподобных образований различной ступенчатости и с огранкой преимущественно состоящих из кристаллографических плоскостей (111), (200) и (220).

В другой работе [47] утверждается, что грань {111}, в кристаллах меди активнее, чем грань {100} в каталитической реакции (1.1) разложения аммиака в 10<sup>5</sup> раз.

$$2NH_3 \xrightarrow{Cu} N_2 + 3H_2 \tag{1.1}$$

По мнению авторов [47], высокая каталитическая активность (КА) граней {111} катализатора из медных кристаллов в реакции разложения аммиака (1.1), обусловлена их структурным соответствием с адсорбируемым веществом, а именно молекулами NH<sub>3</sub>, которые близки по симметрии и размерам к структуре грани {111} (рисунок 1.6 а) [48].

В 50-х годах 20 века Рогинский С.3. [49] сформулировал теорию, согласно которой, для получения каталитически активного материала надо на его поверхности создавать зоны с большей свободной энергией.

Позже было опубликовано значительное количество научных исследований связанных с определением факторов, которые бы могли повлиять на величину удельной каталитической активности (УКА) металлов. Результаты этих исследований изложены в ряде научных обзоров [50-53].



Рисунок 1.6 – Медь с атомными плоскостями {111} и адсорбирующаяся на ней молекула аммиака (а); адсорбция кислорода при 300К на гранях никеля; 1 - Ni (110); 2 - Ni (100); 3 - Ni (111) (б); зависимость коэффициента прилипания кислорода на никеле от степени заполнения  $\Theta_0$  (в) [56]

В обзоре [52] сделан критический анализ научных публикаций, в которых исследовалось в различных химических реакциях влияние химического состава, природы носителей, дисперсности металлических катализаторов, способа приготовления на их удельную каталитическую активность (УКА). Автор обзора указал на противоречивость результатов исследований, которая, по его мнению, связана с тем, что один и тот же «металл-химическая металл В одинаковых системах реакция», при исследовании проточными ИЛИ импульсными методами дает либо постоянство УКА, либо резкие изменения. Причем автор указывает на то, что именно импульсный метод дает наблюдаемое различие УКА в зависимости от способа приготовления металлического катализатора или его степени дисперсности.

В частности [52 С.998] в работах Е. Crawford et. al, было исследовано влияние температуры спекания никелевой пленки на ее УКА в реакции гидрирования этилена. Показано, что при увеличении температуры спекания на 375 градусов (от 25 градусов до 400 градусов) удельная активность уменьшается в 8 раз. Другие исследователи [52 С.998] изучали активность никель силикагелевых катализаторов в реакции гидрогенолиза этана в проточной установке. Ими было показано, что при изменении условий приготовления величина поверхности изменялась в 3 раза, а УКА изменялась только в 1,5 раза.

Некоторые исследования показывают, что в широком интервале условий приготовления катализатора, при постоянном их химическом составе, УКА меняется всего в несколько раз. Но были обнаружены существенные изменения УКА. Например, М. Boudart [54] исследовал в «структурно-чувствительных» реакциях зависимость УКА металлических порошков. Он показал, что УКА металлических порошков в зависимости от их дисперсности может меняться на несколько порядков. В частности, он исследовал скорости реакции неопентана на нанесенных и порошковых платиновых катализаторах, которые были получены при 300°С и давлении одна атмосфера при соотношении водорода к неопентану 1:10. Для нанесенных платиновых катализаторов использовался в качестве носителя силикагель, углерод или оксид алюминия. Метод водородно-кислородного титрования использовался для измерения количества открытых атомов платины, и была рассчитана дисперсия платины, определяемая как процент от общего количества атомов платины, которые являются поверхностью. Значения дисперсии варьировались от 3×10<sup>-2</sup> для порошка до 70 и более для нанесенных катализаторов.

Неопентан подвергался двум параллельным реакциям: изомеризации в изопентан и гидрогенолизу в изобутан и метан. Селективность по изомеризации, определяемая как отношение скорости изомеризации к менялась 100 скорости гидрогенолиза, В раз исследованных для катализаторов. Для нанесенных катализаторов селективность возрастала с увеличением температуры предварительной обработки катализатора, которая менялась от 425 до 900°С и было обнаружено изменение УКА на два Эти результаты объясняются триадсорбцией порядка. неопентана в триплетах атомов платины, такие встречаются на гранях (111) и в точечных дефектах, ребрах и ступеньках на поверхности платины.

Причины отклонений УКА разных кристаллографических граней ученые связывают с разными значениями их свободной поверхностной энергии, работой выхода и рядом других характеристик [50-54]. Интенсивное экспериментальное исследование КА различных граней металлических кристаллов началось с середины 20 века, с работ Гуэйтмея [55]. В них было показано, что КА в отдельных реакциях меняется в разы, при этом в качестве модельных катализаторов применялись поверхности монокристаллов с определенной ориентацией.

Ивановым В.П. и др. [56,57] были получены для граней (111), (100), (110), монокристалла никеля скорости хемосорбции кислорода (рисунок 1.6 б). Из графиков видно, что адсорбция кислорода на гранях (110) и (111) выше, чем на гранях (100). На графике (рисунок 1.6 в), показано, что при разных степенях заполнения кислородом граней никеля (при T=295 K), коэффициенты прилипания будут разные [56]. Более значительные различия для граней кристалла (на порядки) наблюдаются при малых степенях покрытия водорода газовой фазы с пред адсорбированным кислородом (рисунок 1.7 а) [56]. На рисунке 1.7 б показаны значения энергии активации
взаимодействия пред адсорбированного кислорода с водородом газовой фазы от покрытия поверхности по кислороду различных граней. Энергия активации при малой степени покрытия для грани (100) выше, чем для граней (110) и (111). [56]. Таким образом, согласно графикам различия в свойствах граней проявляются при любых степенях заполнения.



Рисунок 1.7 – График зависимости логарифма скорости взаимодействия (V) пред адсорбированного кислорода с водородом газовой фазы от покрытия поверхности по кислороду ( $\Theta_0$ ) (a); зависимость кажущейся энергии активации взаимодействия пред адсорбированного кислорода ( $E_{akt}$ ) с водородом газовой фазы от покрытия поверхности по кислороду ( $\Theta_0$ ) (б) [56]

Somorjai G.A. [58] исследовал свойства граней состоящих из ступенек и имеющих высокие индексы. Он обнаружил существенное влияние структуры металла на УКА, в частности образование ступенек у монокристалла является значимым фактором, влияющим на каталитическую активность. Атомы металла, из которых формируется ступенька, отличаются друг от друга и от атомов в объеме характером связей [58], поэтому и взаимодействие их с атомами реагентов будет другим, что может повлиять на механизм и скорость каталитического процесса [58].

В работе [56] была экспериментально подтверждена идея Taylor H.S. о том, что расположение поверхностных атомов отличается от расположения атомов в объеме. Затем, в результате смещения атомов или фасетирования [56] атомы граней перестраиваются (рисунок 1.8 а), образуя грани с большей плотностью. Перестроение поверхности грани осуществляется по пути уменьшения энергии, что приводит к выравниванию их поверхностных свойств. Однако, возможна ситуация, когда свободная поверхность граней не реконструируется и сохраняет объемную структуру [56].

Болдырев В.В. [39] считает, перестроение поверхности грани может происходить и под влиянием реагента. Поверхность каталитически активного металла в процессе перестроения достигает стационарного состояния, которому соответствует минимум свободной энергии.

На рисунке 1.8 б показано, что из-за близости значений энергии активации, значения констант скорости окисления угарного газа на гранях иридия (110) и (111) тоже близки.



Рисунок 1.8 – Схема микрофасетирования плоскостью (111) грани иридия (110) (a); скорость окисления угарного газа на гранях иридия (110) и (111) (б) [56]

В работе [59] Ertl G., Koch J. именно перестроением объяснили обнаруженные малые различия в величине УКА разных граней монокристалла палладия в реакции окисления монооксида углерода.

К сожалению, различие в КА кристаллографических граней металлов, в химических процессах промышленных масштабов не используется. Это вызвано тем, что отсутствуют технологии стабильного производства катализаторов с преобладанием определенных кристаллографических граней [39]. Однако это направление увеличения КА материалов, нельзя считать не применимым на практике. Для его реализации можно использовать два подхода. Первый - осуществление низкотемпературной каталитической реакции (например, каталитической очистки воды от различных загрязнений), когда процессы перестройки структуры поверхности граней протекают очень медленно и активные, но неустойчивые грани могут сохраняться длительное время. Второй - стабилизация активных поверхностей кристаллов за счет введения поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Кроме того, ряд исследований были посвящены выяснению взаимосвязи между дефектами кристалла и его реакционной способностью или каталитической активностью. По мнению авторов значительного числа научных публикаций [39,45,60-62] «активные центры» связаны с дефектами кристаллической решетки. Существуют две теории, позволяющие объяснить, почему дефекты кристаллической решетки, выходящие на поверхность катализатора, являются активными центрами на этой поверхности для некоторых реакций [45].

В соответствии с первой теорией в местах, где выходят на поверхность дефекты, геометрическое расположение атомов катализатора отличается от их расположения на остальных участках поверхности. Авторы [45] считают, что при оценке степени каталитической активности твердого тела важными факторами являются расстояния между поверхностными атомами, длины связей между атомами реагентов или стехиометрические характеристики реагирующих молекул и переходного комплекса.

Вторая теория опирается на тот факт, что в местах концентрации дефектов кристаллической решетки возникают изменения электронной плотности. Так Ф.Ф. Волькенштейном была сформулирована теория, которая объясняет экспериментальные данные по адсорбции и катализу полупроводников. Эта теория основывается на представлении зонной структуры твердых тел [45].

Согласно работам Болдырева В.В. [39,60], для того чтобы осуществить направленное регулирование скорости химических реакций, необходимо изменить в твердом веществе число потенциальных центров реакции, а сами потенциальные центры реакции характеризуются повышенной реакционной способностью и связаны с наличием в кристалле дефектов.

По мнению Дж. Томаса и У. Томаса [61], реакционная способность твердых тел проходит «через максимум в области кристаллографических переходов и на реакционную способность твердых тел влияют определенные виды обработки, например механическая деформация, приводящая к снижению упорядоченности кристаллитов».

В работах [39,45,60-62] показано, что в зависимости от механизма реакции, влияние дефектов в металле на скорость ее протекания будет разным. Например, если рассмотреть реакции термического разложения, в которых необходим перенос заряда в решетке вещества на расстояния много большие, чем межатомные расстояния [60], то главное влияние на скорость оказывать дефекты решетки. В процесса будут других реакциях термического разложения, в которых разрыв связей будет происходить локально, на ее скорость протекания будет влиять как число активных мест на поверхности вещества, так и дефекты, которые изменяют соотношение между поверхностью и объемом кристалла. Это в свою очередь может быть связано с изменением габитуса кристалла или концентрацией различных поверхностных дефектов. Такой эффект, по мнению Болдырева В.В., можно обнаружить не только в реакциях термического разложения, но и в реакциях других типов [39].

Для интенсификации химических процессов с участием веществ, в твердом состоянии, используется механическая обработка их поверхности. Например, если измельчать вещество с применением мельниц или диспергаторов, то можно наблюдать изменение скорости и интенсивности химических реакций. Традиционно считается, что это связано с изменением соотношения между поверхностью кристалла и его объемом. Однако, обзор работ [60-62] показал, что во многих случаях это не так.

Согласно Тейлору, при уменьшении размера кристаллитов и, следовательно, увеличении доли слабосвязанных атомов на поверхности металла удельная каталитическая активность должна возрастать. Однако в 70-х года Дж. К. Бонд теоретически показал, что УКА с ростом кристаллитов может возрастать и назвал это явление «отрицательным внутренним эффектом».

Carterand J.L., Sinfelt J.H. [52 С. 997] показали, что увеличение размера кристаллитов никеля на силикагеле от 12 до 24 ангстрем повышает удельную активность в реакции гидрогенолиза этана почти в 50 раз.

[60-62], Экспериментально доказано что при измельчении увеличивается энергия вещества, которая увеличивает его реакционную способность. Обнаружено, что из общего количества энергии, запасенной веществом в твердом состоянии при механической обработке и влияющей на увеличение его реакционной способности, всего несколько процентов связано с увеличением поверхности. Остальное приходится на накопление в кристаллах дефектов. Поэтому, по мнению авторов [62], изменение реакционной способности твердых веществ, при механической обработке, может быть связано не с измельчением частиц, которые, достигнув предельных размеров, дальше измельчаться не могут, а накоплением дефектов.

Так, например, в Институте химии твердого тела Сибирского отделения РАН [60], создавались условия накопления кристаллами дефектов при их механической обработке, а затем на них исследовались скорости растворения фторида натрия в воде [60]. Согласно этим исследованиям, было обнаружено, что реакционная способность кристалла растет в тот период времени, когда в материале происходит в результате механической обработки накопление дислокаций. Если же в кристалле начинают образовываться точечные дефекты, то рост реакционной способности кристалла в реакции растворения фторида натрия в воде завершается. Таким образом, было обнаружен в данной химической реакции рост реакционной способности кристалла от роста концентрации линейных дефектов в нем.

В своей работе [63] Е.Т. Денисов говорит, о том что, реакционная способность твердого тела может зависеть от таких физических характеристик, как удельная поверхность, размеры пор и их распределение, размеры кристаллов и их распределение. Однако не менее важное место

автором отводится влиянию на реакционную способность концентрации и распределения дефектов в твердом теле.

Теперь остановимся на вопросах связанных непосредственно С изменением реакционной способности твердых материалов. Так в работе [64] при рассмотрении трибохимических процессов было установлено, что деформированная поверхность обладает высокой химической активностью сравнительно температурах. Однако, активированный при низких способом поверхностный крайне механическим слой находится В неустойчивом термодинамическом состоянии, поэтому активность материала быстро исчезает за счет, например, интенсивного протекания в этих местах пассивации [64,65]. Впервые М. Fink [66] обнаружил эффект усиления химической активности трущихся материалов (в результате чего происходит частичная деформация поверхностного слоя с накоплением дефектов деформационного типа и его нагрев). В работе отмечается, что реакционной активности материала будет способствовать только та часть энергии, которая пошла на увеличение внутренней энергии материала в виде образования и накопления различных дефектов, а не выделилась в виде тепла.

Авторы работ [39,60] приводят примеры экспериментальных исследований зависимости окисления никеля от температуры (рисунок 1.9) и подчеркивают резкое падение степени влияния температурного фактора при трибохимическом процессе.

Особый интерес для нас представляет работа R. Schrader, W. Stadteretal «Основы трибохимии» [67] в которой была установлена линейная связь между плотностью дислокаций в никеле и удельной скоростью химической реакции, а так же связь между энергией активации и плотностью дислокаций в никеле. С уменьшением плотности дислокаций энергия активации химической реакции быстро падает. Нагрев приводит к уменьшению плотности дислокаций и, как следствие, и уменьшению скорости реакции.



Рисунок 1.9 – Зависимости скорости окисления поверхности никеля от температуры [39]: 1 – при нагревании; 2 – при трибохимическом процессе

Thiessen P.A., Meyer K. et. al. [68] наблюдали повышенную селективность никеля с сероводородом на пластинках электролитического никеля после механической деформации. Ими было показано, что вблизи механической деформации (удары шарика о поверхность места ИЛИ пластическое растягивание) полированного электролитического никеля наблюдается повышенная реакция сероводородом. никеля с Металлографические исследования показали, что в зоне удара и вблизи нее плотность дислокаций выше, а с увеличением расстояния она уменьшается.

Таким образом, Thiessen P.A., Meyer K. et. al. наблюдалась повышенная реакция никеля вдоль линий скольжения дислокаций. Образцы дополнительно выдерживались в вакууме и, было отмечено, что разницы между образцами, на которые воздействовали сероводородом непосредственно в момент механического воздействия или после их выдержки в вакууме, не было обнаружено. Это может означать, что активность поверхности сохраняется, пока существуют упругие напряжения дислокаций. После деформированного вокруг отжига никеля при (672 K) температуре исчезновения В дислокаций, скорость нем взаимодействия никеля с сероводородом быстро падает [68].

Исследования, проведенные G. Heinieke, H. Harenz, I. Richter-Menday [69] с применением микроскопических методов, показали, что только на не обработанных механическим способом пластинках никеля образование карбонила никеля идет на границах зерен. Механическая обработка приводит к увеличению скорости образования карбонила никеля на два порядка. Это связано с тем, что механическая обработка пластинок приводит К шероховатости увеличению поверхности И, что очень важно, К деформированию поверхностного слоя, в результате чего повышается плотность дислокаций, что приводит к значительному увеличению реакционной поверхности [69].

Авторы [61,69] обнаружили, что если поверхность механически активированной пластинки никеля увеличить на 400%, то увеличение каталитической активности за счет увеличения поверхности составляет всего 2%. Основной же вклад вносит энергетический фактор, связанный с накоплением дислокаций [61,69].

Однако, по мнению автора [70] независимо от взглядов на природу и структуру каталитически активных участков рабочей поверхности (активные центры (по Тэйлору), места нарушения кристаллической структуры (по Смекалю), активные линии — ребра и границы кристаллов (по Швабу и Питчу), углы ионных решеток (по Странскому)), и представлений строения каталитической поверхности, необходимо иметь в виду и пространственную конфигурацию молекул самого реагента. Это позволит получить представление о характере деформации этих молекул при взаимодействии с активной поверхностью катализатора [70, С. 52]

При установлении соответствия между катализатором И конфигурацией большим молекул реагента успехом пользуется мультиплетная теория А.А. Баландина (1929 год) [71], согласно которой формирования активной поверхности условия катализатора должны подбираться с учетом особенностей исследуемой реакции, т.е. ДЛЯ структурно-чувствительных реакций целесообразно применять катализаторы, в которых бы учитывался фактор структурного соответствия молекул реагента и самого катализатора.

Кроме того, условия и скорость протекания каталитической реакции, выход продуктов реакции значительно зависит и от способа получения

катализаторов. Так для меди в крекинге углеводородов образование продуктов реакции сильно отличается в зависимости от способа получения и формы выпуска медного катализатора. В частности, в крекинге диазоэтана (CH<sub>3</sub>CHN<sub>2</sub>) выход продуктов полиэтилидена и бутена-2 при применении медного катализатора в виде порошка от 30 до 90% [45]. При разложении аммиака NH<sub>3</sub> в присутствии медного катализатора стандартной температурой начала реакции (согласно справочным данным), считается 800°С. Однако, в зависимости от способа получения катализатора температура изменяется. Например, для медной стружки, полученной механическим измельчением, температура реакции составляет 620-680°С, а для обычного медного катализатора, полученного электролитическим методом, составляет 720-910°С [72].

Таким образом, результаты анализа научной литературы позволяют выделить основные факторы, влияющие на каталитическу активность или реакционную способность металлических катализаторов:

- наличие особенностей морфологии поверхности металлических катализаторов в виде углов, вершин, ребер, определенной огранки и ступеней роста;

 высокая концентрация и распределение в материале дефектов кристаллического строения;

 структурное соответствие между поверхностью катализатора и молекулами реагента;

- от способа получения катализатора.

В связи с этим, одной из задач диссертационного исследования является разработка способа создания в металлическом материале дефектных структур, управление типом и концентрацией дефектов, которые в свою очередь будут влиять на морфологию и каталитическую активность формирующихся кристаллов входящих в состав катализатора. Для этого, в следующем параграфе рассмотрим некоторые приемы, позволяющие активируя поверхность материала, создавать в нем дефекты структуры.

## 1.4 Методы активации поверхности твердых материалов

Если говорить, например, о создании катализаторов и каталитических систем из материалов с развитой поверхностью, то стоит еще раз отметить, что активность таких материалов зависит как от величины удельной поверхности, так и от числа активных центров катализа (их количество, по нашему мнению в свою очередь, зависит от концентрации и распределения в объеме и на поверхности кристаллов дефектов кристаллического строения), которые в значительной степени влияют на скорость и эффективность химической реакции [73]. Поэтому подробнее остановимся на методах активирования поверхности вещества, которые так же обладают дополнительными потенциальными возможностями изменения ее рельефа и создания поверхностных и объемных дефектов.

Все методы активации поверхности можно разбить по способам воздействия поверхность материала. Активирование на достигается химическим, термическим, электрохимическим, термохимическим, термомеханическим, ультразвуковым, механическим и другими способами воздействия. метод плазменной активации Например, заключается В воздействии низкотемпературной плазмы на материал. Он позволяет изменить свойства поверхности материала и значительно расширить области его применения. Наряду с этим методом, для активации поверхности металла применяют обработку пламенем или коронным разрядом. Вакуумная ионноплазменная обработка поверхности приводит не только к очистке поверхности от различных загрязнений, но и к существенной ее активации.

Термические методы активации связаны С воздействием на энергетическое состояние поверхности материала путем изменения ее энтальпии, температуры или теплофизических свойств. Например, в работах [73,74] осуществляется бомбардировка поверхности ионами инертного газа аргона для подготовки поверхности детали перед нанесением многослойных ионно-плазменных покрытий. В этом случае осуществляется термическая образованием поверхности дополнительных центров активация с

зародышеобразования, что обеспечивает высокую адгезионную прочность покрытий.

Механохимическая активация – активирование поверхности за счет накопления твердым веществом подводимой к нему механической энергии. Она позволяет существенно менять ряд характеристик тела и прежде всего химических.

Химические методы активации, как правило, направлены на достижение прочных химических связей между кристаллами, покрытий из них и подложки за счет повышения активности самой подложки или уменьшения энергии необходимой активации, ДЛЯ химического взаимодействия кристаллов с подложкой.

В работе [75] показано, что если осуществлять электрический метод активации поверхности катода в процессе электроосаждения меди путем подключения к источнику тока индуктивно-емкостного устройства, то можно изменять кинетику роста меди, а так же структуру и физико-механические свойства покрытия.

В патенте РФ № 582336 [76] описывается устройство активации анода, для улучшения качества катодного осадка во время электролиза. В предлагаемом устройстве активация катода достигается, разделением цепей питания гальванической ванны постоянным током и импульсным током, что дает возможность произвести активацию анодов без нарушения катодного процесса и повысить плотность постоянного тока.

В данном диссертационном исследовании для нас особый интерес представляет механическая активация (механоактивация) поверхности металлов. Поэтому подробнее остановимся именно на ней.

Под механической активацией, как правило, понимают диспергирование или измельчение, дробление вещества в специальных устройствах (шаровых, планетарных мельницах, диспергаторах и др.).

В работе [77] предложено применять механическую активацию как дополнительную стадию приготовления катализатора MNO<sub>X</sub><sup>-</sup> AL<sub>2</sub>O<sub>3.</sub>

Показано, что при этом меняются не только характеристики полученных образцов, но и каталитическая активность, которая уже через 5 минут от начала реакции существенно возрастает.

В другой работе [78] так же предлагается применение механической активации с использованием высокоэнергетической шаровой мельницы с целью получения нанокомпозитов с высокими прочностными свойствами.

В работе «Об основных проблемах механической активации» Й.А. Хинт представил обзор, в котором показал, что в результате измельчения в веществах аккумулируется не только тепловая энергия. Вещества, измельченные до одинаковой дисперсности, дают различие в физико-химических свойствах. По мнению автора, исторически вначале считалось, что в процессе измельчения вещества его активность повышается за счет того, что «открываются» ювенильные поверхности, которые всегда являются более активными. Однако на примерах научных публикаций Хинт показывает, что такое объяснение не учитывает два важных предположения:

- при измельчении образуется не только новая поверхность, но и происходят существенные изменения более глубинных слоев вещества;

- изменение качества самой поверхности связано с характером сил между атомами, образующими эту поверхность.

В данном диссертационном исследовании, для нас более близки публикации, в которых под механической активацией (механоактивацией) понимается повышение активности поверхности металлических материалов, основанное на механическом воздействии на нее активаторами в момент образования новых поверхностей.

В ряде случаев механическая активация, представляет собой процесс активного механического воздействия на обрабатываемый материал, приводящий к протеканию в материале ряда параллельно развивающихся физико-химических явлений деформационной природы. В результате обрабатываемый материал обладает новым комплексом механических и физико-химических свойств и имеет свои температурно-временные границы стабильности. В обычном состоянии поверхности твердых тел слабоактивны

вследствие того, что они покрыты слоем адсорбата. Наличие такой пленки затрудняет химическое взаимодействие с металлом, поэтому механическая активация часто применяется для устранения пленки адсорбата с целью увеличения активности поверхности твердого тела и удаления с его поверхности продуктов реакции.

В патенте РФ № 2518899 [79] катод активируется в электролитической ячейке путем введения в электролит активирующих металлов. Кроме этого, в патенте так же предлагается увеличивать шероховатость и активность катода за счет станочной, пескоструйной обработки, химического травления или их комбинаций. При таком способе электроосаждения активация катода позволяет повышать эффективность катодного тока.

В патенте [80], с целью упрочнения поверхностей деталей машин инструмента, авторы предлагают способ получения композиционных электрохимических покрытий за счет введения В межэлектродное дисперсной пространство суспензии, содержащей частицы фазы размера. Скорость течения суспензии определенного [80] при этом циклически изменяется так, что в одном цикле можно выделить две скорости. Сначала течение электролита происходит со скоростью, которая механически активирует частицами дисперсной фазы поверхность катода, а затем со скоростью, которая способствует зарастанию частиц дисперсной фазы покрытием. При этом получается композиционное покрытие с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В отличие от задач, реализуемых в данных патентах, нам необходимо создавать условия, при которых частицы, вводимые в электролит, способствовали бы механической активации поверхности растущих кристаллов, но сами в покрытие не внедрялись.

Анализ литературы показал, что одним из факторов, непосредственно влияющих на процесс кристаллизации из растворов электролита, является активирование поверхности катода. Из литературных источников следует, что активирование катодной поверхности в процессе электрокристаллизации может быть механическим (царапание, деформация), световым, ультразвуковым, химическим и др.

В патенте РФ № 2541237 «Способ электролитического получения меди» [81] применяют механоактивацию в виде периодического кратковременного (5 секунд) ультразвукового воздействия с плотностью мощности 2-4 Вт/см<sup>3</sup> на медьсодержащее сырье.

В патенте [82] "Устройство для нанесения покрытий" активацию катода (обработку поверхности в процессе электролиза) производят специальными роликами, которые свободно вращаются вокруг оси, амеханизм прижатия корректирует активацию обрабатываемой поверхности. Одновременно электролит через специальные В входные отверстия поступают частицы, которые внедряются в покрытие и получаются композиционные покрытия.

В работах [83,84] исследовалось положительное влияние на структуру и твердость медных (рисунок 1.10 а, б) и никелевых (рисунок 1.10 в, г) электрохимических покрытий, механоактивации катода гидравлическим и гидропневматическим воздействием потока электролита.

В работе экспериментально обнаружено [83], что от давления потока электролита может зависеть размер зерна. Так, при давлении электролита в 130 кПа во время электроосаждения на поверхность катода, поверхность меди становится мелкозернистой (рисунок 1.10 б), а давления электролита в 100 кПа и 120 кПа не достаточно, чтобы структура никелевых покрытий заметно изменилась (рисунок 1.10 г). Авторы экспериментально показали, что механическая активация поверхности детали струей электролита позволяет формировать мелкозернистые осадки меди с улучшенными характеристиками.

В другой работе [85] исследовано влияние механической активации ультрадисперсными алмазами (УДА) на формирование структуры и свойств электролитического никеля. При электроосаждении никелевых покрытий в электролит добавляли УДА-В производства ОАО «ФНПЦ «Алтай». Покрытия получали при разных условиях электроосаждения (рисунок 1.11):  электроосаждение без перемешивания; 2) электроосаждение с перемешиванием; 3) электроосаждение с УДА без перемешивания; 4) электроосаждение с УДА и перемешиванием.



Рисунок 1.10 – СЭМ изображения структуры медных покрытий при давлении потока 130 кПа (а, б); СЭМ изображения структуры никелевых покрытий при давлении потока 100 кПа (в) и 120 кПа (г) [83]

Исследования полученных покрытий показали, что перемешивание электролита способствует быстрому подводу ионов к поверхности катода, что приводит к уменьшению размера зерна [85]. Отсутствие перемешивания позволяет получать покрытия с четко выраженными межзеренными границами и существенным разбросом зерен по размеру, т.е. покрытия в этом случае характеризуются крупнозернистой структурой.

Полученные результаты говорят 0 том, ЧТО механоактивация перемешивания электролита поверхности катода путем С частицами ультрадисперсных алмазов обеспечивает мелкозернистую структуру покрытия возникновения большого количества центров за счет кристаллизации.



Рисунок 1.11 – СЭМ изображения структуры никелевых покрытий при разных режимах механической активации: a) 1, б) 2, в) 3, г) 4 [85]

Перед нами же стоит задача не увеличивать количество центров кристаллизации, а увеличить размер кристаллов и количество дефектов в них, а также запасенную в объеме кристалла упругую энергию.

В работе [86] предлагается установка, в которой для восстановления металлических деталей применяется гальваномеханическое представляет собой проточно-контактное электроосаждение, которое осаждение с активацией поверхности катода. В этом случае, при механическом активировании поверхности катода, кроме разрушения пленки адсорбата, которая всегда образуется на восстанавливаемой поверхности катода, происходит предотвращение опережающего роста металла на отдельных участках поверхности, т.е. дендритообразования. Приток электролита в прикатодное пространство способствует обновлению рабочего раствора непосредственно у восстанавливаемой поверхности и получению более качественного покрытия [86].

В работе [87] для улучшения качества никельсодержащих покрытий предлагается применение вибрации катода, а также

магнитогидродинамической активации электролита вне гальванической ванны.

Согласно патенту [88], магнитогидродинамическая активация осуществляется в начале процесса, для этого включают электромагнитное устройство и насос для перекачивания электролита [88]. После активации всего объема электролита начинают процесс электролиза при вибрации катода.

В работе [89] для улучшения качества покрытия применяется метод вибрации облегчения катода магнитном поле. Для процесса В электрокристаллизации, работе [90] предлагается обрабатывать В поверхность катода (в процессе электрокристаллизации) специальным режущим инструментом с целью систематического равномерного удаления пассивной пленки по всей поверхности катода и растущего на нем осадка. Как утверждают авторы работы, электрохимическое покрытие при этом становится равномерным, мелкозернистым, что позволяет этот способ использовать в целях восстановления поверхности деталей.

В патенте [91] применяется ультразвуковая механоактивация технологической среды, для получения мелкозернистого покрытия с высокой долговечностью, однородной структурой и равномерной толщиной.

Таким образом, обзор патентов и научной литературы показал, что механическую активацию (механоактивацию) поверхности, как правило, используют для:

- обработки материала с целью измельчения (помола);

 обработки поверхности материала абразивными веществами с целью увеличения шероховатости поверхности и улучшения адгезии наносимого на поверхность покрытия;

 обработки поверхности материала для удаления пленки адсорбата и улучшения химической активности поверхности металла;

 обработки поверхности материала с целью увеличения реакционной способности поверхности, в частности, ударом или пластическим растягиванием;

- обработки поверхности катода-подложки при проведении электролиза, с целью улучшения структуры и свойств наносимого покрытия, как правило, для получения гладких и зеркальных покрытий с малым размером зерна и низкой шероховатостью.

И только очень незначительное число научных публикаций посвящено применению механической активации с целью увеличения концентрации дефектов или удельной поверхности получаемых материалов.

Так, в работе [92] экспериментально проанализировано влияние скорости диффузии ионов меди на рост структур микронных размеров во время электроосаждения меди и никеля. Электроосаждение осуществляли при различных режимах перемешивания электролита (0, 9·10<sup>3</sup>, 18·10<sup>4</sup> об/с). Выросшие структуры имели вид «попкорн образных» [92] кластеров (рисунок 1.12).





Авторами [92] показано, перемешивание ЧТО электролита С образованию определенной скоростью приводит к на поверхности вертикально ориентированных электроосажденных микроструктур в виде «попкорн образных кластеров». В работе [92] так же показано, что циркуляция электролита во время электроосаждения резко ускоряет движение ионов меди (Cu), что и приводит к образованию таких структур.

В данной работе особый акцент делается только на способ создания развитой поверхности, при этом совершенно *не рассматриваются варианты* 

применения механической активации во время электролиза для создания структур не только с развитой поверхностью, но и для выращивания кристаллов, содержащих определенные типы дефектов и имеющих морфологические особенности поверхности (в виде пентагональной симметрии, определенного типа кристаллографических граней, ступеней роста, вершин, ребер).

Таким образом, анализ литературы показал:

- в ряде случаев увеличение удельной поверхности на 400% увеличивает каталитическую активность (КА) материала всего на 2% [62,69];

- потенциальными центрами повышенной реакционной способности и каталитической активности могут являться дефекты в металлических кристаллах и материалах из них [35,36], в частности дислокации;

- существенное влияние на каталитическую активность (КА) металлических материалов оказывают скопления дислокаций (дефекты, обладающие дальнодействующими полями напряжений) [67,68];

- управляя габитусом кристаллов (создавая огранку кристаллов из определенных кристаллографических плоскостей, высокую концентрацию ребер, вершин и др.) можно регулировать реакционную способность материалов [37-39];

- чем "богаче" кристаллы свободной энергией, тем большей каталитической активностью они должны обладать [44];

- на величину КА влияет форма, огранка, размеры кристаллов, насыщенность их определенными дефектами [63].

Все это позволяет нам сделать выводы, о том, что для создания металлических материалов с повышенной каталитической активностью нам нужно разработать способ, который бы позволил не столько увеличить удельную поверхность, сколько:

1. Создать в материале дефекты кристаллического строения особого типа (в частности, обладающих дальнодействующими полями напряжений);

2. Увеличить запасенную в объеме кристаллов, из которых состоит материал, упругую энергию;

3. Создать у кристаллов, из которых состоит материал особую огранку из каталитически активных кристаллографических плоскостей и развитую поверхность из многоатомных ступеней, ребер, вершин (т.е. с высокой концентрацией активных центров катализа).

Практика показала, что перечисленные особенности характерны для кристаллов с пентагональной симметрией. Они содержат дисклинации и имеют специфическую огранку. Например, икосаэдрические частицы (ИЧ) огранены только каталитически активными атомными плоскостями {111} и содержат в исходном состоянии частичные дисклинации [93-97]. Предполагается, что именно это может обеспечить пентагональным кристаллам высокую каталитическую активность, поэтому они выбраны в диссертационной работе в качестве объектов исследования.

Теперь остановимся на публикациях, посвященных получению частиц и кристаллов, содержащих дефекты, которые формируют пентагональную симметрию, а так же электролитических материалов состоящих из таких пентагональных кристаллов.

## 1.5 Материалы с пентагональной симметрией, формирующиеся при электрокристаллизации металлов

Ранее в работах [93-97] уже были проведены литературные обзоры научных публикаций посвященных получению различными методами и исследованию пентагональных кристаллов металлов, их оксидов И многокомпонентных соединений. Имеются сведения, что еще в 1931 году C. Hermann выдвинул гипотезу 0 возможности возникновения микрокристаллов с пентагональной симметрией [98]. Позже пентагональные кристаллы самой разнообразной формы были получены экспериментально различными способами. Например, кристаллы меди с пентагональной симметрией получали после термического отжига образца в вакууме [99], вакуумным напылением получали кристаллы меди, никеля, железа, платины, палладия [100]. Пентагональные кристаллы кобальта и никеля получали путём восстановления из солей в водородной атмосфере и последующим [101,102]. Наблюдали пентагональные подложку осаждением их на кристаллы и в композитных материалах [103]. Необычные пентагональноосадки наблюдались сдвоенные при исследовании с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения игольчатых частиц германия в алюминии (пентагональные кристаллы Ge в объёме поликристаллического алюминия) [103]. При химическом парофазном (CVD-pocte) осаждении получили пентагональные стержневидные частицы нитрида титана [104].

Однако нас интересуют только те работы, в которых пентагональные кристаллы из металлов с ГЦК решеткой методом электроосаждения.

Имеются сведения, ЧТО ИЗ первых микрокристаллов ОДНИ с пентагональной симметрией пирамидальной формы методом электроосаждения были получены Н. Schlötterer в 1962 году при осаждении никеля (Ni) на медную подложку [105]. В 1976 г. С. Digard и др. получили пентагональные призмы серебра с пентагональными пирамидами на их концах среди различных множественно сдвойникованных структур [106]. Спустя четырнадцать лет, в 1990 году вышла в свет работа [107], посвященная исследованиям начальных стадий электрокристаллизации меди на поликристаллическом и монокристаллическом Pd электродах. Авторы обнаружили, что на кристаллографической плоскости (111) электрода из палладия (Pd) процесс электроосаждения меди начинается с образования двумерных зародышей, а затем с течением времени электроосаждения сменяется образованием трехмерных усеченных пирамид. При исследовании электронном микроскопе В сканирующем медных кристаллов было обнаружено, что они имели как трехгранную гексагональную, так и пентагональную форму. А палладиевом электроде на С атомными плоскостями (100) наблюдался слоистый рост вместе с пирамидальным ростом на вершине.

В работах [108,109] показано, что при низких pH никелевого электролита получается текстура с параллельными двойниками, а с ростом

плотности тока – текстура со множественным двойникованием. При высоких рН электролита и при высоких плотностях тока наблюдалась преимущественная ориентация кристаллов никеля [100], а в ваннах, содержащих хлориды, преимущественная ориентация [211].

Далее авторы в работах [110,111] показывают, что осадки никеля, полученные электроосаждением при постоянном токе из ванны Уоттса, не содержащей органических добавок могут иметь одну из пяти различных кристаллографических текстур, которые возникают в зависимости от условий электролиза (плотность тока, кислотность электролита). Текстуру [211] приписывают присутствию коллоидной дисперсии гидроксида никеля, текстуру [110]<sup>A</sup> – присутствию атомарного водорода, текстуру [110]<sup>B</sup> – совместному действию молекулярного водорода и гидроксид никеля, а текстуру [210] – присутствию молекулярного водорода. По мнению авторов [110,111], [100] соответствует ингибирующих текстура отсутствию химических веществ.

Микроскопические исследования электроосажденного никеля [111] в поперечном сечении, выращенного на ориентированных подложках, показывают, что его структура является результатом конкуренции между эпитаксиального роста неэпитаксиального процессом И роста, инициированного независимой от подложки нуклеацией. Это независимое зародышеобразование является необходимым шагом для прогрессивного развития определенной текстуры кристаллов в более толстых отложениях. Оба процесса были исследованы отдельно на двух видах катодных подложек (либо монокристаллы, либо аморфный углерод) посредством постоянной корреляции между структурными исследованиями и анализом переходных процессов [111]. Результаты показывают [111], что для аморфного субстрата полусферической пентагональные частицы С формой генерируются независимой нуклеацией. Предложены модели, которые хорошо учитывают экспериментальные переходные процессы тока и времени. Ситуация усложняется, когда подложка представляет собой плоскость с низкими

индексами монокристалла (Си или Ni), в этом случае несколько конкурентных процессов роста вносят вклад в общий ток.

Значительно позже А. Виченцо, П.Л. Каваллотти [112] было продолжено исследование влияния состава электролита (типа аниона, присутствия борной кислоты и pH) на текстуру и связанную с ней морфологию электроосажденного никеля. Авторы [112] выявили связи между параметрами процесса и структурой покрытий, анализируя электрохимические транзиенты в ходе электроосаждения, отвечающие разным формам роста.

В работе [113] отмечается, что каждая из текстур отвечает Э.А. определенной форме кристаллитов никеля. Так Павлотоу и Н. Спиреллис [114] для получения осадков никеля проводили эксперименты без с использованием ванны Уоттса добавок. Электроосаждение осуществлялось на вращающиеся дисковые электроды при разных скоростях вращения в режиме, как постоянного тока, так и импульсного тока. В режиме были получены покрытия постоянного тока ИМИ никеля, имеющие морфологию никелевых кристаллитов, ориентированных по оси [110]<sup>А</sup> в виде пентагональных пирамид (рисунок 1.13).



Рисунок 1.13 – Электронная микрофотография, представляющая типичную морфологию никелевых кристаллитов, ориентированных по оси [110]<sup>A</sup>. Осаждение в режиме постоянного тока [113]

В других работах [114,115] исследовалась морфология и кинетика роста наночастиц никеля на поверхности многостенных углеродных нанотрубок при гальваностатическом электроосаждении.

В работе [115] показано, что вариация плотности тока при электроосаждении приводит не только к изменению механизма нуклеации и кинетики роста, но и морфологии наночастиц никеля (рисунок 1.14). При плотности тока порядка 5 А/дм<sup>2</sup>, авторы наблюдали получение наночастиц никеля сфероидальной формы, а при плотности тока 0,01 А/дм<sup>2</sup> наночастицы с огранкой, среди которых часто встречались и пентагональные.



Рисунок 1.14 - СЭМ изображения наночастиц никеля: а) плотность тока 0,01 А/дм<sup>2</sup>; б) 0,1 А/дм<sup>2</sup>; в) 0,5 А/дм<sup>2</sup>; г) 5 А/дм<sup>2</sup> [115]

В работе [33], были получены совершенные пятиугольные пирамиды (рисунок 1.15) на титановых подложках при плотности тока электроосаждения -2,0 мА/см<sup>2</sup> при 50°С. Наблюдалась иерархическая слоистая структура, вершина имела пентагональную симметрию, как показано на рисунке 1.15 б).

По мнению авторов [33], морфология поверхности кристаллов зависит от степени отклонения условий формирования от термодинамического равновесия или движущей силы кристаллизации.





Рисунок 1.15 - СЭМ изображения Ni покрытий из раствора 0,01MNi(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 0,01MCH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S + 0,01MKCl и плотности тока -2,0 mA/cm<sup>2</sup> в течение 60 мин при 50°C [33]

На сегодняшний день, существует огромное количество работ посвященных исследованию электролитических осадков, формирующихся при различных условиях элекроосаждения из разнообразных электролитов.

Так в 2002-2012 годах, А.А. Викарчук И.С. Ясников и др. [116-118] экспериментально показали, что методом электроосаждения меди на индифферентную подложку из раствора сернокислого электролита можно получить большое многообразие пентагональных кристаллов декаэдрического и икосаэдрического габитуса (в виде усов, пирамид, стержней, трубок, икосаэдрических частиц и.т.д.) (рисунок 1.16). Способы получения некоторых медных пентагональных микрообъектов были запатентованы [119].



Рисунок 1.16 – Медные кристаллы с пентагональной симметрией, полученные в процессе электроосаждения: пирамиды (а), стержни (б, в), трубки (г),

икосаэдрические частицы (д, е)

В работах И.С. Ясникова и др. [120,121] показана морфология микрокристаллов серебра с пентагональной симметрией, формирующихся в процессе варьирования режимов электроосаждения. Показано, что при гальваностатическом режиме электролиза из электролита на основе азотнокислого серебра образование пентагональных кристаллов наблюдалось только при плотности тока близкой к 20 А/м<sup>2</sup> (рисунок 1.17 а), остальные морфологические формы, представленные на рисунке 1.17, наблюдались при потенциостатическом режиме осаждения.

В работе [122] массив наноконусов синтезировался методом одноступенчатого электроосаждения без матрицы, но с применением модифицирующего агента.



Рисунок 1.17 - Микрокристаллы серебра с пентагональной симметрией, полученные при электроосаждении: а) в гальваностатическом;

б - е) потенциостатическом режимах [120,121]

Наноконусы представляли собой пирамиды, среди которых встречались пентагональные. Авторы показали схематично пирамиду со спиральными ступенями роста, определили, что в зависимости от режимов осаждения можно менять и контролировать размер и угол вершины наноконуса. В данной работе такие никелевые покрытия, состоящие из наноконусов, применяли для создания полевой эмиссии [122], *и не* рассматривали их с точки зрения применения в каталитических процессах.

Таким образом, проведенный анализ публикаций, посвященных получению кристаллов и частиц с пентагональной симметрией показал, что методом электроосаждения в стационарных и импульсных условиях осаждения, как гальваностатическом, так и в потенциостатическом режиме, при определенных значениях кислотности электролита, плотности тока или перенапряжения, введением в электролит поверхностно-активных веществ (ПАВ) или модификаторов можно подобрать такие условия, при которых возможно получение пентагональных кристаллов различных морфологических форм почти для всех металлов с ГЦК решеткой.

Теперь остановимся на теоретических основах электроосаждения металлов и работах, в которых предложены механизмы роста пентагональных частиц и кристаллов в процессе электрокристаллизации металлов.

## 1.6 Теоретические основы гетерогенного образования и роста новой фазы в процессе элекроосаждения и механизмы роста пентагональных кристаллов на основе металлов с ГЦК решеткой

В основе электролитического способа получения металлических кристаллов лежит процесс восстановления металлов, под действием электрического тока, протекающего через электролит. Принято выделять следующие стадии электрокристаллизации [123]: это перенос ионов из объема электролита к электроду-подложке, непосредственно сам электролиз, т.е. разряд ионов на электроде-подложке и кристаллизация представляющая процесс зарождения кристаллов и их рост. Отличительные особенности протекания каждой стадии могут быть связаны с природой подложки, на которую идет электроосаждение, природой электроосаждаемого металла, условиями и режимами электролиза (наличием в электролите примесей, состава электролита, его рН и температуры, перемешиванием электролита

или катодной плотности тока и др.). Переход заряженных частиц из жидкой фазы в твердую происходит в условиях, которые контролируются электрохимическими и технологическими факторами [125]. Механизм встраивания разряжающихся ионов в кристаллическую решетку является предметом многих исследований.

Согласно модели, предложенной в работе [124], катион в растворе электролита окружен оболочкой из молекул растворителя. Он после прохождения через двойной электрический слой, частично дегидратируется и абсорбируется в виде адиона на поверхности катода. «Адион мигрирует по поверхности кристаллической грани до встречи с выступом на ней» [125]. Кристаллические грани не являются гладкими, а содержат выступы размерами, равными и превышающими атомные. Такой выступ играет роль ступеньки, которая может сформироваться при образовании на гладкой поверхности из агрегата адионов двумерного зародыша [124]. В реальных же условиях на электроосаждаемой поверхности всегда имеются дефекты кристаллического строения и макроскопические несовершенства, которые и являются активными центрами кристаллизации [124]. В этом случае дефектные участки снижают энергетический барьер зарождения новой фазы, поэтому зарождение на них энергетически выгодно [126-129]. В процессе электролитической нуклеации активные центры зародышеобразования [123-130] требуют разного перенапряжения кристаллизации т.к. они различаются между собой по адсорбционной и энергетической активности.

Отметим, что в работе [125] рассмотрена не только кинетика нуклеации на активных центрах, но зародышеобразования в электролитах при высоком пересыщении. В соответствии с идеями, разработанными Уолтоном, автором предполагается, что критическое ядро состоит из небольшого числа атомов. Предложены выражения, описывающие стационарную скорость зарождения, они получены с учетом двух возможных механизмов образования кластеров: путем прямого присоединения ионов из объема электролита и поверхностной диффузии ад-атомов. В предложенной М.П. Шепиловым [131] геометрически-вероятностной модели, согласно которой частицы новой фазы зарождаются на активных центрах и растут по закону диффузии, найдены верхняя и нижняя границы не трансформированной объемной доли. Эти оценки позволяют практически точно описать кинетику превращения. Показано [131], что использование формулы Колмогорова для описания доли не трансформированного объема в предлагаемой модели приводит к минимальной ошибке. Эта ошибка зависит от времени и параметров задачи и не превышает 0,0077. Автор при рассмотрении модели ссылается на работы И. Маркова [126]. В работе также обсуждаются утверждения, лежащие в основе теоретической обработки таких моделей. Отмечено, что кинетика зарождения частиц новой фазы на активных центрах при диффузионно-ограниченном фазовом разделении может быть приближенно описана в рамках рассматриваемой модели.

В работах [132,133] рассматривалось влияние подложки на механизм и кинетику процесса зародышеобразования. В.В. Ясулайтене показал [133], что число зародышей возникающих при электрокристаллизации зависит от условий электролиза и энергетических свойств поверхности электрода. На начальных стадиях электрокристаллизации, на подложках с сильным межфазным взаимодействием, как правило, образуется большое количество связанных с основой островков роста [133]. Индифферентные подложкикатоды имеют ограниченное число энергетически не эквивалентных центров кристаллизации (в отличие от подложек с сильным межфазным взаимодействием). В действительности зародыши не возникают все одновременно. Так, например, В.В. Ясулайтене и другие [132] объяснили неравномерное распределение и различие в размерах кристаллов меди на поверхности подложки, разной активностью центров зародышеобразования, которая в свою очередь зависит от их происхождения. В других работах [134-136] показано влияние перенапряжения на катоде, на кинетику зародышеобразования. В работе [138] экспериментально показано, что число трехмерных островков роста, образованных при неизменном перенапряжении, линейно повышается от времени электроосаждения, а через некоторое время оно достигает насыщения или максимального значения. И. Марков [138,139] как и ряд других исследователей [128-130,132-134] объяснили насыщение числа островков роста различием активности центров кристаллизации. Зародыши образуются на участках катода, для которых критическое перенапряжение ниже или равно приложенному перенапряжению к электролитической ячейке. Согласно И. Маркову повышенное перенапряжение способствует образованию высокой плотности зародышей на подложке [139].

работах [140,141] B отмечается, ЧТО на начальных стадиях электроосаждения, как правило, образуются однородные по размерам кристаллиты. Однородность кристаллитов, например меди, связывается со сменой на ранних стадиях электрокристаллизации лимитирующих стадий электрохимической реакции. В начальный момент электроосаждения вблизи электрода создается пересыщение, а процесс восстановления первых ионов с критических образованием зародышей, лимитируется замедленным разрядом. Постепенно с ростом зародышей в электродном слое расходуются ионы металла в электролите, происходит его обеднение в прикатодном слое и процесс начинает ограничиваться диффузией. Bce ЭТО приводит К образованию кристаллов приблизительно равного размера [140,141].

В работах [142,143] так же экспериментально показано, что обеднение электролита около первоначально возникших зародышей приводит к образованию пустых областей, которые И. Марков [142,143] назвал зонами «исключения зарождения». Он считает, что «зоны исключения зарождения» возникают в результате локального уменьшения концентрации ионов вблизи растущего зародыша. Образующийся зародыш вызывает искажение электрического поля, и вокруг него изменяются условия образования и роста новых зародышей. Уменьшение потенциала и обеднение электролита в окружающей зародыш зоне приводит к исключению ее из процесса нуклеации. Происходит дезактивация центров кристаллизации и торможение образования новой фазы. Размер зон «исключения» и размер кристаллов уменьшается с повышением перенапряжения на катоде.

Таким образом, кинетика образования зародыша, при стационарном процессе и заданном перенапряжении, определяется одновременным двумя факторами: ограниченным числом активных центров подложки, И появлением вокруг растущих зародышей зон «исключения зарождения [143]. Теория, опирающаяся на эти положения, была сформулирована в работах [144-146]. В частности, в работе [145] изучен процесс зародышеобразования в пересыщенной системе, содержащей конечное число активных центров с различным потенциалом по отношению к образованию ядра. Учитывается влияние зон экранирования, возникающих вокруг растущих ядер, в которых образование ядра практически не происходит, были получены общие уравнения для зависимости числа ядер от времени как в случае дискретного, так и в непрерывном распределении активности центра. Показано, что результаты Kolmogoroff, Avrami, Kaischew and Mutaftschiev (Колмогорова, Аврами, Кайшева и Мутафшиева) могут быть получены в качестве предельных случаев представленной теории.

Экспериментальные подтверждения изложены, например, в работах [137,145].

Ю.Д. Гамбург [146] перечислил пять факторов, которые надо учитывать при анализе формирования зародыша: зависимость кинетического коэффициента от особенностей поверхности электрода, значений перенапряжений, времени и др.; скорость нуклеации; перекрытие растущих зародышей, возникновение «зон исключения зарождения»; образование новых зародышей на поверхности уже формирующихся кристаллов.

Как уже отмечалось, методом электроосаждения можно получить пентагональные кристаллы определенных морфологических форм почти для всех металлов с ГЦК решеткой. Однако анализ публикаций показал, что механизмы образования и роста пентагональных кристаллов микронных размеров разработаны лишь частично и предложены в отдельных работах [18,20-26,28,93-97]. Остановимся подробнее на известных механизмах образования и роста микрочастиц и кристалловв том числе с пентагональной симметрией во время электроосаждения металла.

Согласно современным представлениям, гетерогенные образования новой фазы в процессе электролиза могут возникать по одному из четырех известных механизмов:

- механизм зародышевого роста (Фольмера-Вебера), согласно которому рост кристаллов происходит из дискретных (3D) трехмерных кластеров (зародышей) [146]. Он характерен при слабой адгезии зародыша с подложкой;

- механизм послойного роста (Франка-Ван-дер-Мерве). Он реализуется в том случае, когда атомы осаждаемого металла сильнее связаны с подложкой, чем друг с другом – сначала происходит образование двумерных зародышей, которые разрастаются до монослоя, на поверхности которого вновь происходит двумерная нуклеация [146,147];

- механизм спирального роста (Странки-Крастанова) - первоначально происходит двумерная нуклеация с образованием одного или нескольких слоев новой фазы, а затем на поверхности слоев образуются трехмерные зародыши [146];

 механизм роста Франка, который заключается в образовании и росте новой фазы на дефектах подложки (в частности, на винтовых дислокациях)
[148].

Остановимся на некоторых из них подробнее. В большом диапазоне электрохимических параметров электролиза наблюдаются пирамидальные формы роста кристаллов (рисунок 1.18 а). Такой рост хорошо согласуется с механизмами Франка–Ван–дер-Мерве и Странского-Кристанова.

Согласно теории электрокристаллизации слоистый рост кристаллов, [149,150] связан с адсорбцией веществ на поверхности растущего кристалла. В качестве адсорбата могут выступать ионы, не участвующие в электродном процессе, примеси органических соединений, молекулы растворителя, и др. В момент образования двумерного зародыша на грани кристалла его поверхность будет свободна от пассивационных явлений, поэтому на ней с минимальной энергией активации может возникнуть новый зародыш. В результате постепенного нарастания слоев формируется многоатомный слой, толщина которого зависит от технологических параметров электроосаждения, состава электролита и других факторов [151], может иметь ступенчатое строение [147] и меняться по толщине от сотен ангстрем до микрона.

Пирамидальный рост (рисунок 1.18 а) наблюдался многими экспериментаторами на различных металлах, например, кадмии, никеле, свинце, меди, серебре и является характерной формой для низких скоростей роста (j<sub>к</sub> ~ 10 - 20 мA/см<sup>2</sup>) и слабо выраженной адсорбции примесей.





Рисунок 1.18 - Пирамидальный рост (а) электролитических осадков меди; спиральный рост (б) электролитических осадков цинка [148]

Бартон и Франк [148] предложили, что электролитические покрытия могут растии по дислокационному механизму. Согласно ему дислокация с винтовой компонентой, нормальной к поверхности растущего металла, является ступенькой роста, к которой мигрируют адионы (рисунок 1.19). Постепенно развиваясь, ступенька не исчезает, а закручивается в спираль (рисунок 1.19 а), что приводит к появлению на поверхности кристалла спирали роста (рисунок 1.18 б). Согласно этому механизму расстояние между двумя соседними витками спирали равно (рисунок 1.19 а б):

$$x = 4\pi r_c, \tag{1.2}$$

где  $r_c$  – критический радиус кривизны, который зависит от перенапряжения, а h- высота ступеней роста, и она равна толщине атомного слоя.

Считая, что высота ступени (*h*) (рисунок 1.19 б) при спиральном росте равна межатомному расстоянию [148], тогда угол наклона пирамиды к плоскости подложки (рисунок 1.19 б) определяется из выражения:

$$tg\alpha = \frac{h}{x} = \frac{d}{4\pi \cdot r_c} \tag{1.3}$$

где d — толщина атомного слоя.



Рисунок 1.19 – Схематичное пояснение к механизму Бартона и Франка: вид спирали сверху (а), вид пирамиды роста сбоку (б)

Согласно формуле 1.3 тангенс угла наклона пирамиды (рисунок 1.19 б) растущей на винтовых дислокациях должен быть меньше 0,02 ( $tg\alpha < 0,02$ ). Такие спирали роста при электроосаждении металлов встречаются достаточно редко, т.к. этот механизм не является основным механизмом роста металлических кристаллов. Часто при электролизе, на практике наблюдается спиральный рост кристаллов, у которых высота ступеней роста много больше атомного расстояния (рисунок 1.20), а тангенс угла наклона больше 0,2 ( $tg\alpha > 0,2$ ). Такую разницу в значениях тангенса угла нельзя объяснить в рамках механизма Франка. Это означает, что кристаллы с многоатомными спиралями роста вырастают на некоторых сверхдислокациях у которых вектор Бюргерса **В** равен десяткам и сотням атомных расстояний ( $\vec{a}$ ):

$$\vec{B} = n\vec{b} = n\vec{a} \tag{1.4}$$

По мнению авторов работы [152] такой сверхдислокацией может быть частичная дисклинация, имеющая ростовое происхождение. Кроме того,

механизм Франка не позволяет объяснить наличие у электроосажденных пирамид с высокими спиралевидными ступенями роста, пентагональной огранки [152].



Рисунок 1.20 - Спирали (а) и пирамиды (б, в) с высокими ступенями роста

Таким образом, ни один из перечисленных выше механизмов гетерогенного образования новой фазы не позволяет в достаточно полной мере объяснить образование и эволюцию роста металлических пентагональных кристаллов микронных размеров. Поэтому в последнее время были предложены и нашли широкое распространение механизмы образования и роста электроосажденных кристаллов, основанные на дисклинационных представлениях.

По мнению ряда ученых (Владимиров В.И., Лихачев В.А., Рыбин В.В., Gryaznov V. G., Kaprelov A. M., Nepijko S. A., Романов А. Е., Викарчук А.А., Ясников И.С.и др.), пентагональная симметрия в малых частицах (МЧ) и нитевидных микрокристаллах (НК) наиболее удачно описывается в рамках дисклинационных представлений [153-156]. С ИХ помощью удалось проанализировать многие известные данные о структуре кристаллов с пентагональной симметрией, объяснить также экспериментально a пентагональных кристаллов процессе полученные факты роста В электроосаждения до размеров в десятки микрометров.

Для понимания дисклинационного подхода в описании механизмов зарождения и роста пентагональных микрокристаллов вернемся к теории электрокристаллизации.

Так как кристаллы формируются на подложке в неравновесных условиях, то при электрокристаллизации металла образуются структуры, которые содержат дефекты кристаллического строения [147,150]. В настоящее время, можно найти большое число публикаций, в которых сообщается о наблюдениях дефектов в МЧ и НК [153,156-158]. Кроме того, дисклинации возникают в кристаллических материалах в ходе пластической деформации и могут наблюдаться в местах соединения нескольких границ зерен или ячеек. В работе [159] предполагается, что линии дисклинаций параллельны или перпендикулярны свободным поверхностям тонкой фольги. Для такой геометрической дисклинации упругие поля (например, смещения и напряжения) во внутренней части фольги строятся с применением метода «виртуальных» поверхностных дефектов. Так как в реальных кристаллах дефекты всегда взаимодействуют с поверхностями раздела, то для точного учета взаимодействия В физических необходимо такого моделях, использование метода «виртуальных» поверхностных дефектов (метода решения граничных задач теории дефектов) [3,159-162].

Наиболее действенные методы решения граничных задач теории дислокаций предложены в работах [163-166]. Из них особенно активно используется метод виртуальных поверхностных дефектов. Он применялся, в том числе, для решения задач о прямолинейных наклонных к границам раздела, параллельных, перпендикулярных дисклинациях.

С помощью метода виртуальных поверхностных дефектов решено было множество важных граничных задач для дислокаций, дисклинаций и дислокационных цилиндрических нанообъемах петель В И шаре [156,158,167]. Полученные решения использовались для исследования условий устойчивости дислокаций в нанокристаллах [161], для построения упругих моделей в пентагональных малых частицах (МЧ) и моделей релаксации в них собственных упругих напряжений [156,158,166]. Позднее этот метод был применен авторами К. Jagannadham, M.J. Marcinkowski [167] решения граничных задач теории дефектов различной степени ДЛЯ частности, разработанный ранее метод поверхностной сложности. В
дислокации, для решения краевой задачи со свободной поверхностью, ими распространился на двухфазную граничную задачу (о границе раздела, в которой дислокация решетки находится в одной из фаз). Здесь соединены два полубесконечных полупространства с различными упругими свойствами. Интерфейс состоит из четырех поверхностных массивов дислокаций, по два в каждой фазе, так что поддерживается непрерывность двух компонент напряжения и двух компонент смещения. Непрерывное распределение дислокаций используется достижения функции распределения, для представляющей поверхностные массивы. В работе получены функции напряжения для двух фаз, и показано, что они дают тот же результат, что и результаты, полученные ранее другими методами. Авторами построено поле напряжений вокруг дислокации в двухфазной среде и обсуждается вопрос влияния модуля сдвига второй фазы и коэффициента Пуассона [167].

Романов А.Е. и Колесникова А.Л. [168] применили этот подход (выбрав в качестве виртуальных дефектов круговые петли) для решения цилиндрически симметричных задач теории дислокаций и дисклинаций. В этом методе непрерывно распределенные виртуальные круговые дислокационные петли Вольтера и Сомильяна настраивались таким образом, чтобы удовлетворять граничным условиям, накладываемым на свободные поверхности и границы раздела. В работе не только кратко изложена идея метода, но и определены поля петельных дефектов по заданной пластической дисторсии.

Теперь остановимся на разработанных механизмах роста пентагональных микрокристаллов в процессе электроосаждения металлов из раствора электролита с позиции дисклинационного подхода и метода виртуальных дефектов. Проведенные А.А. Викарчуком, И.С. Ясниковым и соавторами эксперименты на меди, серебре и никеле [93-97,115-121], свидетельствуют о том, что кристаллы с пентагональной симметрией чаще всего получаются при низких перенапряжениях или плотностях тока. В зависимости от рода и структуры подложки, условий электролиза механизмы образования и роста пентагональных кристаллов (ПК), можно свести к двум

73

основным механизмам, приводящим к разнообразным морфологическим формам роста кристаллов на различных этапах электроосаждения:

1) из трёхмерных зародышей (Викарчук А.А., Ясников И.С., Тюрьков М.Н. др.) [95-96,169-173], И В том числе кластерномеханизм образования дисклинационный нитевидных пентагональных кристаллов (НПК) (Викарчук А.А., Довженко О.А., Грызунова Н.Н.) [94,97,175-177];

2) <u>на дефектах дисклинационного типа,</u> в том числе спиральнодисклинационный механизм роста пентагональных пирамид и призм с многоатомными террасами роста (Викарчук А.А., Грызунова Н.Н.) [97,176-178].

<u>По первому механизму</u> [95,170,171,173] по мнению А.А. Викарчука и соавторов, формируются, пятилепестковые конфигурации (рисунок 1.21), пентагональные кристаллы в виде дисков (рисунок 1.22), а также в виде икосаэдров (рисунок 1.23). Причем, в зависимости от расположения атомов в кластере, в процессе его дальнейшего роста вырастают кристаллы с одной или шестью осями симметрии пятого порядка.

Например, из трехмерных декаэдрических кластеров формируются кристаллы с одной осью симметрии пятого порядка (рисунок 1.21, 1.23) [95,96,173], а из трехмерных икосаэдрических кластеров - частицы, с 6 осями симметрии пятого порядка (рисунок 1.24) [95,96,173].



Рисунок 1.21 - Схема эволюции ПК в виде пятилепестковой конфигурации с одной осью симметрии пятого порядка (а) [95,173]; СЭМ изображение пятилепестковой конфигурации (б)

Этот механизм и его вариации, подробно описан в ряде работ [117,170]. А.А. Викарчук и соавторы предполагают, что при низких перенапряжениях или плотностях тока [96], на катоде-подложке образуется трёхмерный кластер, с декаэдрическим расположением атомов, который в процессе эволюции преобразуется в островок роста (сферическую наночастицу) (рисунок 1.21 а).





Рисунок 1.22 - Декаэдрические островки роста меди сферической формы (a); фигура травления от дисклинации в островке роста (б) [96]

В процессе дальнейшего роста в наночастице происходит перестроение атомов из некристаллической структуры в кристаллическую, с образованием шестидесятиградусной дисклинации. Такое преобразование, по мнению авторов [96], возможно по двум основным причинам: из-за малой энергии дисклинации в частицах радиуса до 100 нм и за счет уменьшения поверхностной энергии при возникновении у наночастицы огранки.



Рисунок 1.23 - Схема образования ПК из декаэдрического кластера (a); СЭМ изображение пентагонального диска (б) [95]

Наличие в малом кристалле дисклинации, подтверждается экспериментами. В частности, химическим травлением поверхности фольги, полученной из таких кристаллов (рисунок 1.22) можно выявить ямки травления на [96] в местах выхода дисклинации.

При увеличении кристаллов в размерах растет упругая энергия, дисклинации и ее релаксация осуществляется поэтапным образованием пяти двойниковых границ (рисунок 1.21). При этом энергия дисклинации уменьшается И щестидесятиградусная дисклинация преобразуется В дисклинацию. Такое преобразование частичную семиградусную энергетически выгодно, поскольку  $E_{_{50^\circ}} > E_{_{7^\circ}} + 5 \gamma_t$  [162], где  $E_{_{60^\circ}}$  энергия, полной шестидесятиградусной дисклинации,  $E_{7^{\circ}}$  - энергия семи градусной частичной дисклинацией,  $\gamma_t$  - энергия двойниковых границ. При таком преобразовании все двойниковые граница идентичны.

Таким образом, из микрокристаллов с семиградусной частичной дисклинацией вырастают плоские ПК [93,95,96]. По мере дальнейшего роста ПК возможно образование из него пятилепестковых конфигураций (рисунок 1.21 б). Схема такого механизма предложена в работах [93,95].

На основе этой схемы (рисунок 1.21) в работе Тюрькова М.Н. [95] была предложена дисклинационная модель роста ПК с одной осью симметрии пятого порядка в виде дисков и призм. Отличительной особенностью предложенной модели (по мнению автора), является то, что ИЗ декаэдрического кластера образуется полусферический островок роста некристаллического строения, а уже из него формируется микрокристалл с полной шестидесятиградусной дисклинацией, а затем по схеме (рисунок 1.21), ПК с частичной семиградусной (7°20′) дисклинацией (рисунок 1.23).

Согласно этому механизму кристалл на этом этапе формирования будет огранен атомными плоскостями (111), сходящимися в вершине [95]. Вдоль двойниковых границ появятся углубления, образующие входящий угол, которые будут благоприятствовать росту каждого сектора в кристалле вдоль направления <112>. Весь ПК растет вдоль направления <110> [95].

В работе И.С. Ясникова [96] из кластеров уже с икосаэдрическим расположением атомов формируются кристаллы в виде икосаэдров (ИЧ) - многогранников с 6-ю осями симметрии пятого порядка (рисунок 1.24).

В этом случае из кластеров формируются сначала сферические островки роста с распределенной дисклинацией мощностью  $\omega = 0,48\pi$  (рисунок 1.24 а, б), а уже из них вырастают кристаллы в виде икосаэдров (рисунок 1.24 в) и звездчатых многогранников. Схема этапов формирования представлена на рисунке 1.24.



Рисунок 1.24 – Схема модели роста ИЧ из кластера с икосаэдрическим расположением атомов [96]

О дисклинационном происхождении нитевидных пентагональных кристаллов (НПК) в виде стержней и трубок, а также выбросов усов из нитевидных пентагональных кристаллов (рисунок 1.25), свидетельствуют экспериментальные данные, подробно изложенные в диссертационных исследованиях Довженко О.А. [94], Грызуновой Н.Н. [97], и ряде других работ [117,173-176].



Рисунок 1.25 – Кристаллы меди пентагональной формы: а) микростержень; б) микротрубка; в) выброс усов из НПК

Так в работах [94,172,176] Викарчуком А.А. и Довженко О.А. был предложен кластерно-дисклинационный механизм образования и роста НПК (рисунок 1.25 а).

Согласно исследованию [94], этот механизм состоит в следующем. На при низких перенапряжениях в начальном этапе активных местах индифферентной подложки формируются трехмерные зародыши С расположением (рисунок 1.26 a). Далее декаэдрическим атомов декаэдрические кластеры преобразуются в энергетически оправданные кластерные конфигурации (при данном количестве атомов) т.е. в усеченные декаэдрические кластеры (рисунок 1.26 б) [94], из которых в дальнейшем формируется островок роста удлиненной формы (рисунок 1.26 в) имеющий декаэдрическое строение с шестидесятиградусной дисклинацией в центре.



Рисунок 1.26 – Схематичное изображение механизма формирования НПК [94]

При размерах порядка 100 нм, в островке роста происходит перегруппировка атомов (аналогично механизму формирования пятилепестковых конфигураций) с появлением частичной дисклинации мощностью 7°20′ и пятью двойниковыми границами [162]. В результате формируется НПК в виде призмы (рисунок 1.26).

Дальше рост нитевидного пентагонального кристалла связан со встраиванием атомов из объема электролита и их диффузией по боковым граням кристалла к двухгранным входящим углам, находящимся на торцах кристалла (рисунок 1.26, 1.27 а). Росту кристалла в длину еще способствует присутствие в центре НПК семиградусной дисклинации с особенностью дальнодействующего упругого поля [94]. При этом рост сжатых центральных участков, находящихся вблизи оси дисклинации происходит медленнее, чем растянутых периферийных участков торца. Это приводит в процессе роста к усеченный преобразуется сглаживанию вершины, И декаэдр В пентагональный стержень (рисунок 1.26). Однако эта же дисклинация является сдерживающим фактором роста НПК в поперечном направлении изза зависимости ее энергии от радиуса кристалла:

$$E_{\omega} \approx \frac{G\omega^2 R^2}{16\pi(1-\nu)},\tag{1.5}$$

где  $E_{\omega}$  – энергия дисклинации, G – модуль сдвига,  $\nu$  - коэффициент Пуассона, R – радиус кристалла.



Рисунок 1.27 - Схема формирования микротрубки в процессе электроосаждения металла из пентагонального стержня [97]

По мнению авторов, отличительной особенностью НПК в виде пентагональных стержней являются гладкие боковые грани из плоскостей (110), образующиеся в процессе роста.

В работах Викарчука А.А. и Грызуновой Н.Н. и др. [97,173-176] была предложена модель формирования медных пентагональных микротрубок (рисунки 1.25 б, 1.27) из пентагональных стержней в процессе электроосаждения.

Вероятность формирования полости в пентагональных кристаллах была предсказана А.Е. Романовым и др. [179,180] для полупроводниковых материалов, исходя из дисклинационных представлений. Возможность формирования полости в однокомпонентных пентагональных частицах и микротрубках, растущих при электроосаждении металла, была обоснована в работах [176,177], а экспериментально подтверждена в более ранних исследованиях [94-96].

Предложенный в работах [97,176,177] механизм образования из пентагонального стержня пентагональной микротрубки, хорошо согласуется

с идеей Романова А.Е. и Колесниковой А.Л. [179] о том, что в плоскости перпендикулярной оси призмы (рисунок 1.28 а) возможно зарождение призматических дислокационных петель. Этот механизм не исключает идеи Викарчука А.А. и Ясникова И.С. о том, что образование полости в НПК можно объяснить с точки зрения неравновесной термодинамики [181].



Рисунок 1.28 – Схема взаимодействия клиновой дисклинации с призматической дислокационной петлёй в цилиндре (а); приращение энергии системы в зависимости от радиуса петли и параметра (б). Энергия в единицах  $\pi G b^2 A/2(1-v)$  [179]

По данным работы [179] на рисунке 1.28 б представлен график зависимости приращения энергии  $\Delta E$  системы состоящей из дисклинации и дислокационной петли в цилиндре от параметра р. Из графика следует, что  $\Delta E(a)$ характер зависимости меняется при изменении параметра  $p = v \omega A / \pi b$ , характеризующего связь мощностей взаимодействующих дефектов –  $\vec{b}$  и  $\vec{\omega}$ . При некотором критическом значении  $p_C \approx 4,0$  становится энергетически выгодно зарождение дислокационных петель в НПК. Для  $\omega \approx 0.02$  и v  $\approx 0.3$  это даёт критический радиус НПК  $A_C \approx 2.10^3 b$  [179]. Таким образом, формирование полости в пентагональном стержне, содержащем семиградусную дисклинацию, по механизму излучения дислокационных петель вычитания, возможно лишь при достижении стержнем некоторого критического размера в радиальном направлении, в частности, порядка 3 мкм. Это подтверждено экспериментально [175].

Согласно механизму роста микротрубки ИЗ пентагонального микростержня предложенному в работе [97] и модели о зарождении призматических дислокационных петель в призме, предложенной Романовым А.Е. и Колесниковой А.Л., при достижении пентагонального стержня критических размеров рост НПК в радиальном направлении энергетически не выгоден. Это связано с зависимостью упругой энергии дисклинации от радиуса стержня. Приоритетный рост участков НПК находящихся на периферии торца обусловлен структурой упругого поля дисклинации, которая совпадает с осью цилиндра (рисунок 1.28 а). Кроме этого, большая концентрация неравновесных вакансий, образующихся при электрокристаллизации, диффузия ад-атомов вдоль боковых граней к торцам кристалла, «высокотемпературное состояние самих торцов за счет выделяющейся скрытой теплоты кристаллизации» обеспечивают превращение в процессе роста стержня в трубку [97,175].

Таким образом, по мнению авторов [97], формирование в процессе электрокристаллизации металла микротрубки из пентагонального стержня происходит с одновременным участием трех механизмов (рисунок 1.29):

- механизма встраивания атомов, поступающих из электролита,

- диффузии ад-атомов с расстояния порядка длины свободного пути диффузии вдоль боковых поверхностей стержня,

- образования, излучения и выталкивания полем дисклинации вдоль оси дисклинации дислокационных петель вычитания к торцу кристалла.

Однако, по мнению авторов, ведущую роль в образовании медных микротрубок играет именно последний механизм, возможность реализации которого связана с особенностями самого процесса электрокристаллизации металла. Схема и экспериментальные факты преобразования стержня в трубку приведены на рисунках 1.27 и 1.29.

Группой экспериментаторов [176] было обнаружено, что релаксация упругой энергии дисклинации в пентагональном стержне возможна за счет, выброса усов (рисунок 1.25 в). Авторы [97,176] считают, что в рост усов, осуществляется за счет встраивания атомов из электролита (рисунок 1.30) и диффузии ад-атомов вдоль стенок к острию уса под воздействием поля дисклинации.



Рисунок 1.29 - Схема (а) и экспериментальное подтверждение (б) модели формирования медной микротрубки из пентагонального стержня при электроосаждения металла [97]

<u>Второй механизм</u> роста пентагональных кристаллов подробно описан в работах [97,177,178]. Спирально-дисклинационные механизмы роста ПК в виде усеченных пирамид или призм с многоатомными террасами (рисунок 1.31) предложены в работах [177,178].



Рисунок 1.30 - Модель роста усов из пентагонального стержня [97]

Для получения усеченных пентагональных пирамид (при низких перенапряжениях и низких плотностях тока), имеющих значительные ступени роста, в работах [177,178] подбирались подложки, которые содержали дефекты дисклинационного типа (ДДТ) в виде, например, вершины трещины в покрытии (рисунок 1.31 а), двойниковой вставки в одном из секторов ПК (рисунок 1.31 б) или пентагонального кристалла (рисунок 1.31 в), который рассматривался в роли подложки.

Появление в морфологии электроосажденной меди пентагональных спиралей роста высотой значительно превышающей межатомные расстояния, побудило авторов работ [97,177,178] предположить, что они могли образоваться на дефектах подложки с вектором Бюргерса  $\vec{B}$  в десятки межатомных расстояний  $\vec{b}$ , например, на дисклинационных диполях. Такие диполи по структуре дальнодействующего поля равнозначны винтовой сверхдислокации с вектором  $\vec{B} = n \cdot \vec{b}$ .



Рисунок 1.31 - Образование пентагональных нитевидных кристаллов пентагональных пирамид и призм в вершине трещины покрытия [93] (а), на двойниковых вставках [173] (частичных семидесятиградусных дисклинаций) (б), в центре пентагонального кристалла (в)

Согласно одному из предложенных механизмов [97] рост пентагональных призм и усеченных пирамид, имеющих многоатомные террасы роста происходитбез образования зародышей в местах выхода частичной дисклинациис компонентой кручения (рисунок 1.32 а). Тогда на границе, прилегающей к ней, путем присоединения ад-атомов по винтовой линии, будет происходить рост призм или усеченных пирамид (рисунок 1.32 б) с многоатомными террасами, формирование которых вдоль общего направления <110> (рисунок 1.27, 1.31, 1.32 в) будет происходить путем нарастания пентагональных террас со ступеньками высотой в десятки векторов Бюргерса.





Рисунок 1.32 - Схема границы раздела смещенных фрагментов (а); пентагональная усеченная пирамида (б) [97,176]

Согласно работам [97,177,178] такой механизм роста пентагональных кристаллов часто реализуется на стыках зерен в подложке и в вершине трещины в покрытии. Трещина в покрытии может создавать упругие напряжения, которые равносильны появлению в ее вершине дисклинации (рисунок 1.31 б). Границы трещины сдвигаются, образуя ступеньку на которой может расти по спиральному механизму пентагональный кристалл, имеющий боковые грани, состоящие из террас [97].

Причиной роста пентагональных призм и усеченных пирамид с многоатомными террасами часто являются стыки пяти фрагментов в электроосажденной меди, после ее деформации. В этом случае стыки пяти фрагментов могут моделироваться клиновой дисклинацией [152].

Возможен рост пентагональных призм и усеченных пирамид, имеющих многоатомные ступени роста и в центре плоского пентагонального кристалла (рисунок 1.31 в) или пятилепесткового образования, где имеет место выход частичной семиградусной дисклинации [95,97].

Наконец, спирально-дисклинационный механизм может реализоваться на клинообразной вставке, состоящей из тонких двойниковых прослоек в плоском ПК (рисунок 1.31 а). Такая клинообразная вставка может образоваться в одном из секторов за счет релаксации упругой энергии связанной с дисклинацией [93,176] (рисунок 1.33 а).



Рисунок 1.33 - Схема формирования клинообразной вставки (а) и схема формирования по спиральному механизму на клинообразной вставке пентагональных призм (б) [97]

Вставки из двойниковых прослоек обладают упругим полем, которое способно компенсировать поле семиградусной дисклинации находящейся в центре пентагонального кристалла. Образование клинообразной вставки из двойниковых прослоек выгоднее вблизи двойниковой границы  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (111) наклоненной к плоскости (110) с образованием треугольной ступеньки (рисунок 1.33 б, г). Она становится местом активного роста и ад-атомы пристраиваются к ней по линии в форме спирали вокруг оси [ $\bar{1}10$ ], в результате чего в вершине вставки образуется НК (рисунок 1.33). Боковая поверхность НК в этом случае будет состоять из террас высотой в десятки векторов Бюргерса, ограненных атомными плоскостями типа (111) и (110). Когда размер НК достигнет 100 нм, произойдет выгодное с энергетической точки зрения преобразование частичной 70<sup>0</sup> дисклинации, в 7<sup>0</sup> по схеме  $E_{70} \rightarrow E_7 + 5\gamma_{111}$  [162], и кристалл (рисунок 1.31 б), обретет пентагональную огранку.

Авторы [97] считают, ЧТО спиральный механизм роста будет образование реализовываться при условиях, когда двумерных кристаллических зародышей поверхности ΠК на осложнено, a формирующиеся при таком механизме роста пирамиды или призмы будут иметь ступенчатое строение из фасеток и террас.

85

Встречаются публикации, в которых авторы [182], введением в никелевые электролиты различных модифицирующих добавок добиваются формирования в никелевых покрытиях пентагональных конусов. Например, в работе [182] были получены методом электроосаждения на платиновых подложках никелевые пентагональные пирамиды, имеющие слоистую структуру. Однако авторы не предложили нового механизма образования и роста таких пирамид, а ссылаются на работы А.А. Викарчука, И.С. Ясникова, Z.L. Xiao и других [18,183]. По мнению авторов [182], пентагональные кристаллы никелевых мезоструктур, полученных при -2,0 мА/см<sup>2</sup>, могут быть объяснены с помощью модели, основанной на модифицированном правиле Вульфа. Согласно этой модели, ПК могут быть описаны в виде набора монокристаллических октаэдрических или икосаэдрических частиц, которые связаны двойникованием на их прилегающих гранях.

ссылаются работу [153] V.G. Gryaznov, А лалее авторы на I. Heidenreich, A.M. Kaprelov и других, в которой было доказано, что частицы малого размера с декаэдрическим или икосаэдрическим расположением атомов являются более стабильными, чем обычные кристаллические зародыши. В случае, изображенном на рисунке 1.15, по мнению авторов [35], декаэдрическая структура перегруппировывается В кристаллическую дефектом в виде дисклинации  $\pi/3$ , которая обладает структуру c сравнительно низкой энергией при малых размерах кристаллов. Так как сферическая форма частицы энергетически выгодна только при размерах до 100 нм, то в процессе роста частицы, дисклинация мощностью  $\omega = \pi/3$ преобразуется в дисклинацию  $\omega = 7^{\circ}20$ ' с пятью обрывающимися на ней двойниковыми границами [162]. Образуется совершенный ПК с одной осью симметрии пятого порядка.

Встречаются работы [2,183] в которых описываются широкие возможности метода электроосаждения для синтезирования металлических пентагональных кристаллов. Авторы [183] показывают, что при уменьшении размера металлических кристаллов до мезомасштабов (на примере свинца) у них могут резко меняться геометрия и морфология. Авторами были синтезированы на подложках восстановлением из раствора новые структуры свинца от нанопроволок, до мезочастиц с икосаэдрическими формами. Однако в работе не рассматриваются механизмы образования таких структур.

В других работах [184] механизм образования никелевых наноконусов (рисунок 1.34), создаваемых электроосаждением никеля из электролита, содержащего CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, объясняется эффектом укупорки и теорией кристаллообразования на винтовой дислокации, при этом авторы ссылаются на работы [185,186].



Рисунок 1.34 - Причина образования пентагональныхникелевыхнаноконусов: а) вид сверху наночастица никеля; б) форма ГЦК-наноструктуры; в) концепция двойникования [184]

Авторы [184] (рисунок 1.34) сделали попытку объяснить механизм роста никелевых структур на винтовой дислокации. Поясняя это тем, что дефект создается в определенном месте, а ионы никеля преимущественно осаждаются на этот дефект. Это явление, по мнению авторов [184] спиральных электроосажденных способствует росту структур. 1.34 б) объясняют Пентагональную симметрию (рисунок они двойникованием, которое «относится к симметричному выравниванию кристаллической решетки в особой оси или плоскости» и «может происходить даже при хорошо контролируемом процессе кристаллизации [184]». При этом они ссылаются на работу [187] с названием «Получение и характеристики наноструктур никель-кобальтового сплава, изготовленных методом электроосаждения».

В другой работе [188] авторы получали никелевые пентагональные наноконусы введением в электролит «pH-буфера». При этом механизм образования пентагональной структуры никеля, они объясняют, ссылаясь на работу Кима и др. [189], в которой рассматривалась структура медной нанопроволоки, полученной химическим осаждением пара (CVD), а не методом электроосаждения металла.

Таким получения образом, с момента первых кристаллов с пентагональной симметрией и до настоящего времени был предложен ряд механизмов образования и роста пентагональных кристаллов различного габитуса И морфологии. Наиболее преспективны дисклинационные механизмы образования и роста кристаллов с пентагональной симметрией ГЦК-металлов в процессе электроосаждения. В частности предложен ряд кластерно-дисклинационных механизмов формирования дискообразных и объемных Предложены механизмы пентагональных кристаллов. формирования кристаллов нитевидных пентагональных виде В пентагональных стержней, пентагональных усеченных пирамид на дефектах дисклинационного типа в подложках, а так же механизмы формирования пентагональных микротрубок и усов. Однако ряд механизмов роста ПК требует уточнения и доработки, в частности требуют доработки и модернизации механизмы формирования перспективных для катализа пентагональных пирамид с развитой поверхностью и икосаэдрических частиц со специфической огранкой, содержащих дефекты дисклинационного типа.

#### 1.7 Выбор объектов и постановка задач исследования

Анализ научной литературы и патентные исследования показали, что существует большое разнообразие подходов, методов, приемов, позволяющих создавать металлические материалы с заданными

функциональными свойствами. В частности для увеличения удельной поверхности металлических материалов и покрытий применяются: химическое осаждение из жидкой или газовой фазы, метод электроннолучевого испарения, бомбардирование тонких пленок газовыми ионами, химическое травление, термическая обработка и непосредственно метод электроосаждения металла из раствора электролита, чаще с добавлением ПАВ и др.

Однако нет публикаций, посвященных созданию развитой поверхности в виде многоатомных ступеней роста у металлических кристаллов методом электроосаждения, в частности путем механической активации растущих кристаллов в процессе электрокристаллизации металла. На практике, в основном, механическая активация в процессе электрокристаллизации металла, применяется с целью получения мелкозернистого электролитического покрытия на поверхности детали и создания покрытий с низкой степенью шероховатости. Не было обнаружено ни одной публикации (на момент подготовки литературного обзора) в которой бы механическая электроосаждения металлов целенаправленно активация BO время применялась для создания в кристаллах, электролитических фольгах и покрытиях из них высокой концентрации высокоэнергетических дефектов способствующих дисклинационного (ДДТ), формированию типа y кристаллов развитой поверхности в виде высокоэнергетических граней, многоатомных ступеней роста, вершин, ребер и др. По нашему мнению, только у дефектных кристаллов, обладающих большой запасенной энергией развитую поверхность высокой концентрацией можно создать с каталитически активных центров.

По мнению некоторых ученых (Болдырев В.В., Денисов Е.Т. и др.), каталитическую или реакционную активность материалов в основном определяет их удельная поверхность (или площадь рабочей поверхности). Однако, ряд экспериментов показал, что увеличение удельной поверхности материала на 400% приводит к увеличению КА всего на 2 %.

Поэтому следует уделить внимание другому подходу, приводящему к каталитической активности материалов. Согласно увеличению ряду исследований проведенных учеными (Томас, Щваб, Рогинский С.З., Бутт Ю.М., Будар, Гуэйтмея, Савченко В.И., Дадаян К.А., Иванов В.П. и др.), теоретически и экспериментально было показано, что каталитическая активность металлических кристаллов, существенно зависит ОТ концентрации дефектов в кристаллах, их огранки и от особенностей морфологии их поверхности.

Основная проблема применения этого подхода в промышленных масштабах заключается в том, что до сегодняшнего времени, не было разработано эффективной технологии создания металлических материалов со стабильной дефектной структурой, содержащей высокую концентрацию таких дефектов, которые бы способствовали формированию особой морфологии поверхности кристаллов (ребра, углы, вершины, ступени роста, особая огранка) т.е. поверхности обладающей высокой каталитической активностью.

Согласно обзору научных работ, из всего многообразия методов и способов создания металлических материалов, насыщенных дефектами, наиболее экономичным, технологически простым, не требующим сложного оборудования является метод электроосаждения из растворов электролитов. Он позволяет автоматизировать процесс электролиза, и обладает широкими возможностями варьирования структуры и свойств получаемых объектов, в частности, этот метод, позволяет варьировать размер зерна в материале на несколько порядков.

[93-97,169-177] Здесь особо следует отметить исследования А.А. Викарчука, И.С. Ясникова и др. Они показали, что методом электроосаждения можно вырастить большое многообразие кристаллов с пентагональной симметрией [2,18,117,172,173,176], различающихся морфологией, размерами и внутренним строением. Этими же авторами [2,169-179] было доказано, что выращенные ΠК единую имеют дисклинационную природу, т.е. содержат высокоэнергетичные дефекты

90

дисклинационного типа. По нашему мнению, именно ДДТ влияют на формирование в процессе роста, особой морфологии поверхности (в виде многоатомных ступеней роста, определенных кристаллографических граней, ребер, вершин) растущих кристаллов. Создать В кристаллах высокоэнергетичные ДДТ можно, используя механическую активацию растущих кристаллов в процессе электроосаждения металла. Этот метод обладает потенциальными возможностями создания в кристаллах различных дефектов, позволяет трансформировать часть энергии тока в объемную запасенную упругую энергию кристалла, а запасенная упругая энергия в виде дефектов дисклинационного типа и их полей напряжений в свою очередь является причиной формирования развитой поверхности кристаллов из многоатомных ступеней.

Анализ литературы так же показал, что:

1. Наиболее перспективными, лишенными многих недостатков аналогов нанесенных катализаторов, могут стать цельнометаллические состоящие дефектных кристаллов, катализаторы, ИЗ В том числе специфической огранкой, развитой пентагональных, обладающих поверхностью и высокой каталитической активностью.

2. Каталитическая активность металлических материалов определяется не только химическим составом материала и его удельной поверхностью, но и сильно зависит от огранки кристаллов (типа атомных плоскостей, количества граней, вершин, ребер), от особенностей их морфологии поверхности (террас, ступеней роста), от структурного соответствия поверхности кристалла и молекул реагента, а также природы, концентрации и распределения дефектов кристаллического строения в объеме и на поверхности кристалла, а значит запасенной в объемной и поверхностной энергии кристаллов входящих в катализатор.

3. Развитую поверхность (специфическую огранку, многоатомные ступени роста, террасы) у активных металлов, входящих в состав катализатора можно создать лишь у дефектных кристаллов, в частности

пентагональных, содержащих высокоэнергетичные дефекты дисклинационного типа.

4. Необычные металлические кристаллы меди (в частности пентагональные пирамиды и икосаэдрические частицы), обладающие пентагональной симметрией, большой запасенной в объеме упругой энергией, содержащие дефекты дисклинационного типа выбраны в качестве объектов данного исследования.

Все это позволило сформулировать основную проблему исследования: разработать и обосновать новый подход к созданию каталитически активных металлических материалов предназначенных для создания эффективных цельнометаллических катализаторов промышленного U экологического назначения, показать, используя в качестве активного металла медь, что катализаторы, состоящие из микрочастиц и кристаллов, имеющих дефектную структуру, пентагональную симметрию, особую морфологию специфическую огранку, поверхности в виде многоатомных ступеней роста, большого количества вершин, обладают повышенной каталитической активностью и селективностью.

Все изложенное выше определило актуальность темы, позволило сформулировать проблему исследования и явилось причиной для постановки цели и задач диссертационной работы.

**Цель исследования:** разработка нового подхода к созданию металлических материалов с повышенной каталитической активностью.

Основываясь на вышеизложенных идеях, и в соответствии с поставленной целью были сформулированы задачи исследования:

Разработать способ получения И вырастить на сетчатом металлическом носителе медные кристаллы, обладающие дефектной структурой, пентагональной симметрией и особой морфологией поверхности В многоатомных ступеней роста определенных виде ИЗ кристаллографических граней.

 Исследовать влияние режимов механической активации в процессе электроосаждения металла, концентрации активатора на структуру и морфологию растущих медных кристаллов.

- Выявить и обосновать механизм формирования пентагональных микропирамид с многоатомными ступенями роста в процессе электроосаждения металла.

- Разработать технологию получения и изготовить медные порошки из икосаэдрических частиц (ИЧ), содержащих уже в исходном состоянии дефекты дисклинационного типа (ДДТ), имеющих специфическую огранку, оси симметрии пятого порядка и обладающих большой запасенной в объеме упругой энергией. Получить такие порошки в количестве, достаточном для проведения их исследований и испытаний.

- Разработать и обосновать механизм образования и роста икосаэдрических частиц (ИЧ) в процессе электрокристаллизации металла.

- Установить корреляцию между структурой медных кристаллов, их морфологией и каталитической активностью.

- Используя предложенный подход и авторский способ получить которые каталитически активные металлические материалы, можно использовать лля создания принципиально новых, эффективных цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначения. В частности, создать и апробировать на практике образцы цельнометаллических катализаторов на основе пентагональных кристаллов меди предназначенные для синтеза из нитробензола анилина, а так же образцы медных катализаторов предназначенных для очистки сточных вод от токсических загрязнений.

- Разработать рекомендации по внедрению созданных каталитически активных материалов, изделий из них в реальный сектор экономики.

93

## Глава 2 Методы исследования металлических микрочастиц и кристаллов, обладающих дефектной, энергоемкой структурой, а также порошков, фольг и покрытий из них

Для решения поставленных задач в диссертационном исследовании использовались подходы, детально разработанные в теории дисклинаций, теории образования И роста реальных кристаллов, неравновесной а также учитывались установленные особенности и термодинамике, закономерности формирования в металлах энергоемких дефектных структур [128-134,155-168,192,193]. Для исследований микрочастиц, дефектных кристаллов, покрытий и фольг из них, формирующихся в процессе электроосаждения, а также при электрокристаллизации металлов с использованием механической активации растущих на катоде кристаллов, применялась совокупность современных методов исследования: дифференциальная просвечивающая сканирующая калориметрия, И сканирующая электронная микроскопия, лазерная конфокальная энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный микроскопия, анализ, рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализ, порометрия и др. Для исследовательское оборудование ЭТОГО использовали современное В Лабораториях мирового уровня, созданных при финансовой поддержке трех Мегагрантов Правительства Российской Федерации «Нанокатализаторы и функциональные материалы», «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы», «Материалы с пространственно-градиентной Тольяттинского государственного университета, а также структурой» уникальное оборудование, в частности, просвечивающие электронные микроскопы Tecnai Osiris и Tecnai G2 F20 Центров коллективного Белгородского государственного пользования национального исследовательского университета и Института проблем химической физики Российской академии наук.

Каталитические свойства новых материалов, состав и качество продуктов химических реакций определялись на оборудовании лаборатории

«Нанокатализаторы и функциональные материалы» и в сертифицированном Научно - аналитическом центре физико-химических и экологических исследований Тольяттинского государственного университета (ТГУ).

### 2.1 Методика определения фазового состава на рентгеновском дифрактометре

Фазовый состав образцов определялся при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (рисунок 2.1) с использованием базы данных PDF-2.

Дифрактометр (рисунок 2.1) состоит из рабочей камеры, блоков автоматической охладительной системы и обработки данных. Рабочая камера состоит из генератора рентгеновского излучения, гониометра с контролирующим его процессором и блока детектирования.





Рисунок 2.1 – Внешиний вид рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (a); рабочая камера (б)

В качестве материала для анода могут использоваться Cu, Co, Fe, Cr. Имеются ограничения на максимальную мощность в зависимости от размера фокуса. У данного прибора это 3 кВт. Дифрактометр XRD-7000 снабжен гониометром размером вертикального типа с радиусом 275 мм. Параметры исследуемых образцов: ширина – 400 мм, длина – 550 мм, высота 400 мм. Шаг сканирования 0,0001°, скорость сканирования 29 от 0,1 до 100 град/мин.

Рентгенограммы для образцов в данном диссертационном исследовании были получены в отражающей геометрии с использованием Cu-Kα излучения (λ=1,5406 Å). Настройки сканирования использовались

следующие: напряжение 30 кВ; ток 30 мА; область сканирования 20 была от 30 до 120° с шагом 0,02° при скорости сканирования 1°/мин.

Идентификация фаз осуществлялась с применением базы данных стандартных образцов для порошковой дифракции JCPDS, путем сравнения интенсивности пиков и межплоскостных расстояний.

# 2.2 Методики проведения микроскопических исследований морфологии поверхности и структуры микрочастиц и кристаллов

Исследование морфологии поверхности микрочастиц, кристаллов и оценку их размеров проводили при помощи электронных микроскопов (Carl Zeiss Sigma (рисунок 2.2 а) и JEOL JCM 6000 (рисунок 2.2 б)).





Рисунок 2.2 - Внешний вид электронных микроскопов a) Carl Zeiss Sigma; б) JEOL JCM 6000

Растровый (сканирующий) электронный микроскоп Sigma VP MAP (рисунок 2.2 a) дает увеличение: 10х – 1000000х. Данный прибор имеет электронную пушку с катодом, работающим по принципу термополевой эмиссии. В процесс работы микроскопа имеется возможность менять ускоряющее напряжение от 0,2 до 20 кВ и исследовать образцы в диаметре до 70 мм и высотой до 50 мм, при этом перемещение по осям X, Y производится с помощью управляющей программы.

Исследования особенностей структуры медных частиц и кристаллов в покрытии, формирующихся без применения механической активации и получении с механической активацией катода и растущих на нем кристаллов

во время электроосаждения металла, проводили двумя способами (по методикам описанным ниже):

 исследования фольг состоящих из кристаллов определенных морфологических форм (в частности пентагональных пирамид и консуообразных кристаллов) методом СЭМ;

2) исследования поперечных сечений пентагональных микрочастиц и кристаллов меди (пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста (рисунок 2.9 б, 4.8 б, в, е) и икосаэдрических микрочастиц (рисунок 3.1) в виде тонких фольг, полученных методом ионного утонения.

Остановимся подробнее на этих методиках.

1) Для исследования фольг, состоящих из ПП и КК, методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL 2100F образцы готовились по двум методикам. Это было связано с необходимостью исследования структуры кристаллов, как в направлении роста, так и в поперечном.

В первом случае медная фольга механически отделялась от подложки и утонялась для ПЭМ исследований с двух сторон ионным пучком (рисунок 2.3 a). Во втором случае медная фольга механически отделялась от подложки и закреплялась между кремниевыми пластинами с помощью эпоксидного клея (рисунок 2.3 б) и утонялась до толщины порядка 100 нм.



Рисунок 2.3 - Пилообразные кривые изображают осажденные медные кристаллы. Внутри пунктирные линии – оставшаяся часть после ионного травления образца, которая исследовалась с помощью ПЭМ

2) Исследование микроструктуры поперечного сечения кристаллов проводилось методами ПЭМ и ПРЭМ с помощью микроскопов Tecnai Osiris и Tecnai G2 F20 с полевой эмиссией, оснащенных системой для микроанализа EDAX с кремниевым дрейфовым детектором (рисунок 2.4).

Наиболее предпочтительным способом, для качественного приготовления поперечного среза (метод «Cross Section») и тонкой фольги («TEM Specimen Preparation»), для последующих микроскопических исследований, является использование сфокусированного ионного пучка.

Подготовка тонких фольг для ПЭМ осуществлялась методом ионного утонения, сфокусированным ионным пучком (ФИП) на растровом электронно-ионном микроскопе FEI Scios. Внешний вид микроскопа приведен на рисунке 2.5 а.



Рисунок 2.4 – Внешний вид просвечивающих электронных микроскопов Tecnai Osiris и Tecnai G2 F20

подробнее «Cross Section» Теперь остановимся на методике (поперечного сечения), эта методика использовался для исследований тонкой структуры образцов. Согласно методике, сначала анализируется весь образец, затем приготавливается поперечный срез выбранного объекта, и дальше исследуется полученный поперечный срез, причем все эти процессы проходят в камере растрового электронного микроскопа, образец не извлекается. Для приготовления образца (в том числе поперечных срезов) применяется ионная пушка, а для просмотра результатов – электронная пушка.



Рисунок 2.5 – Внешний вид растрового электронно-ионного микроскопа FEI Scios (a), схема взаимного расположения источников (ионного и электронного) в камере РЭМ (б)

На рисунке 2.5 б схематично показано взаимное расположение электронной и ионной пушки в камере микроскопа. Так как эти пушки используют разные частицы, совместить их в одном устройстве не удается, поэтому конструктивно они выполнены в виде отдельных устройств, причем для удобства работы с ними электронная пушка расположена под углом 90 градусов, а ионная пушка чаще всего располагается под углом 52 градуса к горизонтали (рисунок 2.5 б).

При работе с тяжелыми ионами, наиболее рационально ионный пучок направить перпендикулярно поверхности исследуемого образца, соответственно для этого необходимо повернуть образец на те же 52 градуса относительно горизонтальной оси.

Если используются оба пучка – электронный и ионный (или только электронный) исследуемая область должна попасть строго в точку пересечения ионного и электронного пучков (рисунок 2.5 б) («eucentric position»), для этого необходимо провести следующие операции:

- перед наклоном образца, необходимо исследуемый образец (один из кристаллов) вывести в центр экрана;

- произвести наклон образца на 52 градуса, перемещением столика по высоте (вдоль оси Z);

- затем вернуть в центр экрана, для этого надо вращать рукоятку перемещения по оси Z по часовой стрелке.

99

В приборе реализована возможность изменениятока ионного пучка в интервале от 1 до 20000 рА (таблице 2.1). В таблице 2.1 представлены апертуры фокусированного ионного пучка и возможные операции с ним. Согласно таблице 2.1 работать с изображением можно лишь при низких значениях тока (менее 300 рА). Надо учитывать, что при определенных значениях тока идет травление поверхности, большие токи вызывают интенсивное травление поверхности кристалла (исследуемого образца) (таблица 2.1). Интенсивность травления определяется природой исследуемого материала.

Ток пучка	Назначение
ИОНОВ	
1 pA	Изображение высокого разрешения
10 pA	Изображение высокого разрешения
30 pA	Изображение высокого разрешения, тонкая чистка
	поперечного среза
100 pA	Основное изображение, чистка поперечного среза
300 pA	Работа с изображением, чистка поперечного среза
500 pA	Чистка поперечного среза
1000 pA	Чистка большого участка поперечного среза или травление
	средней интенсивности
3000 pA	Травление большого участка поперечного среза
5000 pA	Интенсивное травление
7000 pA	Интенсивное травление для большого поперечного среза
20000 pA	Очень интенсивное травление для большого поперечного
	среза

Таблица 2.1 - Назначение апертур фокусированного ионного пучка

Для предотвращения повреждения исследуемой поверхности, все операции (процесс фокусировки и настройки яркости и контраста) при работе в ионном пучке необходимо проводить максимально быстро.

В определенных случаях невозможно получить ровный поперечный срез без использования защитного покрытия. С этой цельюпроводят напыление на поверхность исследуемого образца платины или вольфрама с использованием системы газовых форсунок (Gas Injectors Systems (GIS`s)). Защитное покрытие необходимо сконфигурировать таким образом, чтобы

размеры покрытия превышали размеры поперечного среза, а толщина покрытия составляла порядка 2-3 мкм (рисунок 2.6 а). В свою очередь, именно площадь напыляемого покрытия является решающим фактором при выборе величины тока при напылении вольфрама, чаще всего это интервал от 80 до 150 пА/мкм<sup>2</sup> (регулируется диафрагмой).



Рисунок 2.6 – Взаимное расположение ионной и электронной пушек при изготовлении поперечного среза образца: a) до травления; б) после травления

В нашем случае, в качестве защитного покрытия напылялся вольфрам в виде полосы (длина - порядка 20 мкм, ширина - порядка 2 мкм), ток пучка при этом колебался в интервале 5–7 нА. Процесс напыленияс применением функции Rectangle Cross-Section (прямоугольное поперечное сечение), как правило, осуществляется под наблюдением в режиме усреднения кадров (частота сканирования 64 кадра/сек) и с использованием электронного пучка.

Теперь остановимся подробнее на получении поперечного среза. После первого, подготовительного этапа (напыления защитного покрытия), в образце вблизи напыленной полосы вольфрама, на максимальном токе 20 нА, вытравливается участок поверхности таким образом, чтобы его глубина составляла порядка 20 мкм, а ориентирован этот участок был вдоль рабочей плоскости среза (рисунок 2.6 б). Процесс травления осуществляется пучком тяжелых ионов, при этом контролируется результат с помощью пучка электронов. Однако на практике, в силу технологических особенностей оборудования, осуществить травление подобным образом практически невозможно, рабочая плоскость поперечного среза всегда находится под небольшим углом относительно направления ионного пучка, поэтому для устранения этого эффекта необходим дополнительный поворот образца на 5 градусов, т.е. общий угол поворота образца с учетом первоначально установленных 52 градусов составит 57 градусов.

Следующий этап - прецизионная чистка полученного среза пучком ионов. С этой целью используется функция Cleaning Cross-Section (построчное сканирование заданной области), причем необходимо провести несколько проходов, снижая на каждом следующем проходе ток ионного пучка (с 7 на первом проходе до 0,1 нА на последнем). Качество приготовленного среза после каждого прохода можно контролировать с помощью пучка электронов (рисунок 2.6 б).

После всех этапов резки и чистки образец считается готовым, можно приступать к исследованиям структуры. Исследования проводятся с помощью пучка электронов, объектом исследования выступает свежеприготовленный поперечный срез кристалла. В некоторых случаях, когда требуется увеличить контраст изображения, поперечный срез исследуется в ионном пучке, для этого его необходимо вернуть в горизонтальную плоскость и развернуть на 180° вокруг своей оси.

Более полное описание данной методики приведено в статье [192].

Исследование микроструктуры пентагональных пирамид (ПП) и конусообразных кристаллов (КК) меди с многоатомными ступенями роста. На рисунке 2.7 представлен общий вид электроосажденного покрытия на подложке из нержавеющей сетки. Как видно из рисунка 2.7, области с пентагональными пирамидами и конусообразными кристаллами находятся на поверхности металлических нитей сетки-подложки. Стрелкой показан участок нити микросетки, на котором были выбраны микрокристаллы для приготовления поперечного сечения.

На рисунке 2.8 представлены изображения пентагональных пирамид (ПП) и конусообразных кристаллов (КК) меди с многоатомными ступенями роста, выбранных для приготовления поперечного сечения.



Рисунок 2.7 – Общий вид электроосажденного медного покрытия на микросетке из нержавеющей стали (РЭМ). Стрелкой указана область реза тонких фольг

На рисунке 2.9 отображены этапы приготовления поперечного сечения выбранного конусообразного кристалла. На рисунке 2.10 представлен общий вид поверхности полученной тонкой фольги от ПП. В микрокристалле наблюдаются 5 четко выраженных фрагментов, разделенных двойниковыми прослойками и границами.





Рисунок 2.8 – Изображения пентагональных пирамид (ПП) и консуообразных кристаллов (КК) с многоатомными ступенями роста в электронном (а) и ионном (б) пучках

### Исследование микроструктуры икосаэдрических частиц меди.

Исследования тонких фольг поперечных срезов усеченных икосаэдров (УИ) на этапе трансформации их в совершенные икосаэдры СИ были проведены в Институте проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН).

На рисунке 2.11 представлена частица с икосаэдрическим габитусом, размеры которой достигли в диаметре порядка 20 мкм. При этом можно

наблюдать, что она еще не полностью трансформировалась в совершенные икосаэдры (СИ), т.е. находится в процессе роста на завершающем этапе трансформации.



Рисунок 2.9 – Этапы приготовления тонкой фольги из выбранного конусообразного кристалла. Изображения получены в ионном пучке

Изображение тонкой фольги поперечного сечения частицы, полученное методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рисунок 2.11 в) позволяет говорить, что при таких размерах, некоторые икосаэдрические частицы в процессе роста не только претерпевают морфологические преобразования, но и в них происходят деформационные процессы. На данном этапе такие частицы, представляют собой полусферический микрообъект.



Рисунок 2.10 – Общий вид поверхности поперечного сечения пентагональной пирамиды с многоатомными ступенями роста (ПЭМ)

На рисунке 2.12 а, б приведено изображение тонкой фольги поперечного сечения икосаэдрической частицы, полученное методами

просвечивающей электронной микроскопии и представлено увеличенное изображение ее центральной части (рисунок 2.12 в, г). Из рисунка видно, что тетраэдрические сектора, составляющие частицу не сопрягаются друг с другом и разделены прослойками (границами раздела).



Рисунок 2.11 – Этапы изготовления тонкой фольги поперечного сечения икосаэдрической частицы: (а, б); тонкая фольга поперечного сечения частицы (в)

Именно благодаря различной ориентации кристалла по отношению к пучку электронов становится возможным выявить особенности дефектного строения ИЧ, так как меняется контраст изображений.



Рисунок 2.12 – Внешний вид поперечного среза образца при различных наклонах гониометра

Например, можно отметить наличие тонких прослоек и двойниковых границ, разделяющих сектора частицы. В объеме секторов, составляющих частицу, выявляется четкий дислокационный контраст. Плотность дислокаций настолько велика, что отдельные дислокации практически не центральной различаются. В части частицы наблюдается множество оборванных границ и границ раздела, экстинционные контура на которых претерпевают скачки.

Для выявления взаимной ориентации секторов частицы образец был ориентирован таким образом, чтобы одна из граней частицы находилась в оси зоны типа <001> (рисунок 2.13 е).



Рисунок 2.13 – Микроструктура образца с отмеченными областями получения микродифракций

Для определения ориентации других участков частицы были получены картины микродифракций в центральных областях секторов, составляющих частицу (на рисунке 2.13 области обозначены цифрами, с индексами осей зон). Цифрами указаны микродифракции, которые соответствуют обозначенным областям. Дифракции получены с области площадью порядка 0,4 мкм<sup>2</sup>. Для выбранного сечения икосаэдрического объекта характерным является отсутствие преимущественной ориентации сегментов.

Морфология поверхности медных кристаллов и покрытий из нихпосле отжига исследовалась на сканирующих электронных микроскопах Carl Zeiss Sigma врежиме вторичных электронов, (детектор In-Lens) и JEOL JCM 6000, для анализа элементного состава применялась приставка TEAMEDS фирмы EDAX. Резку покрытий из нановискеров CuO, которые образовывались на поверхности ПП и КК проводили с помощью сфокусированного пучка ионов (ФИП) галлия в растровом электронном микроскопе FEI Helions Nanolab 600.

Морфологические исследования дефектных кристаллов проводились с использованием лазерного сканирующего микроскопа (ЛСМ) Olympus LEXT OLS4000 (Япония) (рисунок 2.14). Прибор позволяет осуществлять бесконтактное, неразрушающее измерение параметров образца.



Рисунок 2.14 - Лазерный сканирующий микроскоп Olympus LEXT OLS4000 (а, б); режимы получения изображения с помощью микроскопа (в)

Минимальная длина волны лазера в режиме лазерного сканирования составляет 405 нм, выходная мощность – 120 мВт. В режиме светового сканирования пучок света содержит длины волн от 400 до 700 нм, выходная составляет 30 мВт. Система работает в светлом мощность поле, поляризованном свете и цветном дифференциально-интерференционном контрасте (ДИК). Разрешение микроскопа по оси Z достигает 10 нанометров. ЛСМ пригодны для измерения рельефа поверхности образцов с

неровностями в диапазоне от нескольких сотен микронов до 10 нанометров (рисунок 2.15).



Рисунок 2.15 – 3D изображения поверхности подложки с медными кристаллами, полученными электроосаждением с механической активацией: а) распределение кристаллов в выбранном участке покрытия по размерам; б) 3D изображение конусообразного кристалла с многоатомными ступенями роста

Прибор может работать в семи режимах измерений (измерение высоты ступеньки, измерение шероховатости поверхности, измерение площади/объема, измерение частиц и др., (рисунок 2.15)).

Данный микроскоп может использоваться, как в конфокальном, так и в обычном режиме. Принцип построения изображения представлен на рисунке 2.14 в. На рисунке 2.15 представлен инструментарий и результаты исследования линейных параметров медного образца с развитой поверхностью, полученного методом электроосаждения с одновременной активацией катода и растущих на нем кристаллов меди механическим способом.

### 2.3 Методика исследования калориметрических свойств частиц, кристаллов и материалов из них

Калориметрические исследования всех образцов одинаковой массы осуществлялись на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) НІТАСНІ EXTAR X-DSC 7000 (рисунок 2.16) при одинаковых условиях эксперимента: в атмосфере кислорода или азота втемпературном интервале
от 25 до 700°C в открытых керамических тиглях со скоростью нагрева 10°C/мини и скоростью подачи газа 50 мл/мин.



Рисунок 2.16 - Дифференциальный сканирующий калориметр EXSTAR DSC 7000 (a); измерительная камера (б)

Дифференциальный калориметр EXSTAR DSC 7000 обладает возможностью проведения экспериментов при температурах от -150°C до 725°C, скорость сканирования может меняться от 0,01 до 100°C/мин. При этом прибор обеспечивает чувствительность не ниже 0,1 мкВт, при диапазоне измерения  $\pm 100$  мВт. Кроме того, имеется автоматическая система охлаждения с помощью жидкого азота.

Термообработка на воздухе образцов осуществлялась в муфельных печах: ПМ-700п (рисунок 2.17 а), СНОЛ 12/12-В (рисунок 2.17 б) и СНОЛ 8,2/1100 (рисунок 2.17 в).



Рисунок 2.17 - Внешний вид муфельных печей: а) ПМ-700; б) СНОЛ 12/12-В; в) СНОЛ 8,2/1100

Печь ПМ-700 имеет объем камеры 8 л, максимальная температура нагрева 1100 °С. Печь СНОЛ 12/12-В имеет объем камеры 12 л, с максимальной температурой нагрева 1250°С и вторая печь СНОЛ 8,2/1100 с объемом камеры 8,2 л и максимальной температурой 1100 °С.

## 2.4 Методика измерений удельной поверхности методом низкотемпературной газовой адсорбции на порозиметре Surfer

Удельная поверхность медного покрытия на микросетке определялась при помощи газо-адсорбционного порозиметра Thermo Scientific Surfer (рисунок 2.18) методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера).



Рисунок 2.18 - Thermo Scientific Surfer: а) внешний вид порозиметра; б) внешний вид дегазатора

Основной задачей прибора является осуществление подачи в систему точно известного количества газа, обычно азота, для изучения его взаимодействия с исследуемым материалом при температуре жидкого азота. О количестве адсорбированного газа судят по результирующим давлениям Порозиметр внутри системы. состоит ИЗ двух отдельных модулей, анализатора (рисунок 2.18 а) и дегазатора (рисунок 2.18 б) для подготовки образца, которые могут быть использованы как независимо друг от друга, так и соединяться вместе. Перед экспериментом образец высушивается и дегазируется. Скорость подготовки образца зависит от природы материала и особенностей морфологии поверхности.

Данный порозиметр позволяет измерять изотермы адсорбции газов и паров волюметрическим методом, в результате чего становится возможным качественно определять следующие параметры пористых и непористых образцов:

- удельная поверхность (включая метод БЭТ с криптоном);
- распределение ультрамикро-, микро- и мезопор по размерам;
- удельный объем пор.

Работа порозиметра полностью автоматизирована через специальное программное обеспечение Application Surfer, которое содержит меню (рисунок 2.19), диалоговые окна и команды для настройки аналитических параметров и сохранения анализов. Полученные данные выводятся в реальном времени на дисплее в виде изотермы.



Рисунок 2.19 – Окно программы SURFER Acquisition

Диапазон измерений удельной поверхности от 0,2 м<sup>2</sup>/г (в соответствии со свойствами образца с использованием азота) и от 0,005 м<sup>2</sup>/г (с использованием криптона). Верхнего предела нет. Определяемый объем порот 0,0001 см<sup>3</sup>/г. Допустимые адсорбаты для физосорбции - N<sub>2</sub>, Кг, Аг, CO<sub>2</sub>, Не, для хемосорбции - H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>.

Для исследуемых медных образцов состоящих из дефектных кристаллов в виде ПП и КК в данном диссертационной работе дегазация осуществлялась при температуре 150°С (во избежание термического влияния на морфологию поверхности меди). Удельная поверхность измерялась с применением криптона.

В данной работе при определении удельной поверхности образцов полученных после отжига в печи и образования вискерных структур на поверхности ПП (глава 6), проводилась предварительная дегазация, время дегазации составляло 110-130 минут, температура дегазации 185-195°С. Удельная поверхность определялась методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), роль адсорбата выполнял криптон.

## 2.5 Методики определения гранулометрического и химического состава порошков

Распределение частиц активатора по размерам определялось лазерным дифракционным анализатором размера частиц (SALD-2300) (рисунок 2.20 а). Конструкция анализатора предполагает наличие нескольких блоков, один из которых является оптико-аналитическим, а остальные предназначены для пробоподготовки.





Рисунок 2.20 - Лазерный дифракционный анализатор размера частиц (SALD-2300) (a); энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-8000 (б)

Прибор позволяет зарегистрировать под разными углами лазерное излучение, которое рассеивается частицами в специальной кювете, кювета может иметь как проточный, так и непроточный характер. Кювета устанавливается в соответствующее гнездо оптико-аналитического блока. Регистрация рассеянного частицами лазерного излучения проводится с помощью многоэлементного детектора, имеющего высокую чувствительность. Детектор позволяет измерить зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния, на основании которой возможно распределения частиц по провести расчет размерам. В системах пробоподготовки используются блоки для диспергирования сухих образцов с механическим или пневматическим режимом диспергирования и для диспергирования образцов в жидкости с механическим или ультразвуковым режимом диспергирования [193].

Модели анализаторов конструкцией отличаются оптикоаналитического блока, габаритами, системами пробоподготовки, измеряемыми интервалами размеров частиц. В данном диссертационном исследовании использовался анализатор SALD-2300 (рисунок 2.20 а). Он позволяет измерять размер частиц, как в сухой, так и в жидкой фазе, при этом измерения в жидкой фазе являются более точными. Анализатор может использовать проточные и не проточные кюветы. При этом размер частиц, доступный для измерений, лежит в диапазоне 0,1 – 1000 мкм в сухой фазе и 0,017 – 2500 мкм в жидкой фазе [193].

Дисперсность частиц разных марок активатора, использованных в работе, а также полученных медных порошков, определялась по объему. Измерение осуществлялось по методу Batch Cell (объемная ячейка). Пробу добавляли в малом объеме непосредственно в ячейку. В нашем случае индекс дифракции составлял 3.00-0.20i.

Для определения концентрации вещества и химического состава порошков активатора использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-8000 (рисунок 2.20 б)

#### 2.6 Оценка погрешности в процессе эксперимента

Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлялась по методике малых выборок при доверительной вероятности 0,95 с применением коэффициента Стьюдента.

114

Метод Стьюдента позволяет рассчитать границы доверительного интервала  $\Delta x$ , используя поправочные коэффициенты Стьюдента (таблица 2.2) по заданной доверительной вероятности  $p(\Delta x)$ :  $\Delta x = t_{p,n} \cdot S$ , где  $t_{p,n}$  - коэффициент Стьюдента, который зависит от доверительной вероятности p и числа измерений n; S - среднеквадратическое отклонение результатом измерений, которое вычисляется по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}},$$
(2.1)

где  $x_i$  - измеренное значение;  $\overline{x}$  - среднее значение, вычисленное по формуле:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i$$
(2.2)

Число	Доверительная вероятность р						
измерений	0,90	0,90 0,95		0,999			
n				-			
2	6,314	12,706	63,657	636,619			
3	2,920	4,303	9,925	31,598			
4	2,353	3,182	5,841	12,941			
5	2,132	2,776	4,604	8,610			
6	2,015	2,571	4,032	6,859			
7	1,943	2,447	3,707	5,959			
8	1,895	2,365	3,499	5,405			
9	1,860	2,306	3,355	5,041			
10	1,833	2,262	3,250	4,781			

Таблица 2.2-Значения коэффициентов Стьюдента

Алгоритм расчета погрешности прямых измерений:

1) определяется систематическая погрешность измерений (отметим только инструментальную ( $\Delta x_u$ )) по классу точности прибора, используемого для измерений;

2) определяется случайная погрешность измерений: для этого находится среднее значение  $\bar{x}$  по формуле (2.2) оценивается среднеквадратичное отклонение *S* по формуле (2.1), далее позаданному значению доверительной вероятности *p*,числу измерений *n* по формуле (2.3) находится случайная погрешность измерений:

$$\Delta x_{c\pi} = S \cdot t_{n\pi}. \tag{2.3}$$

3) если случайная погрешность много меньше систематической, то в качестве абсолютной погрешности берется стандартная погрешность прибора, рассчитанная по его классу точности ( $\Delta x_u$ ) и результат записываем в виде:  $x = \bar{x} \pm \Delta x_u$ ;

4) если случайная погрешность соизмерима со систематической (инструментальной) погрешностью, то вычисляется полная погрешность по формуле (2.4):

$$\Delta x = \sqrt{\Delta x_{\mu}^2 + \Delta x_{c\pi}^2}.$$
(2.4)

5) если полученное значение  $\Delta x_{cn}$  и систематическая (инструментальная) погрешность  $\Delta x_{\mu}$  отличаются на порядок и более, то выбирается наибольшее значение;

6) относительная погрешность измерений вычисляется по формуле  $\varepsilon_x = \Delta x / \bar{x};$ 

7) результат измерений записывается в виде: $x = \bar{x} \pm \Delta x$ , указанием относительной погрешности измерений ( $\varepsilon_x$ ) и доверительной вероятности (*p*).

## 2.7 Определение каталитических свойств металлических материалов с повышенной каталитической активностью и образцов цельнометаллических катализаторов

Продукты каталитических реакций анализировали в газохроматографическом анализаторе на приборе «Кристаллюкс-4000М» (рисунок 2.21 а) с детектором пламенно-ионизационного типа (ПИД).

Данный хроматограф «Кристаллюкс-4000М» полностью Он позволяет в автоматическом режиме проводить автоматизирован. регулировку температуры термостатов, расхода газа-носителя и его давления (система ЭУПГ), расхода и давления вспомогательных газов, осуществлять автоматический поджиг детекторов, контролировать горение пламени вовремя работы, измерять сигналы детекторов с помощью 24-разрядного АЦП. При проведении экспериментов позволяющих определить каталитическую активность разработанных медных материалов в процессе каталитического муравьиной разложения кислоты использовали капиллярные колонки ZB-1 длиной 50м и HyaSep Q длиной 2м.

Установление структуры побочных продуктов в методах жидкофазного и газофазного синтеза анилина производилось методом хромато-массспектрометрии на приборе GCMS-QP2010 Ultra (ЭИ, 70 эВ) (рисунок 2.21 б) с капиллярной колонкой Rtx-5MS 30м.



Рисунок 2.21 - Газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М» (a); хромато-массспектрометр GCMS-QP2010 Ultra (б)

Газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010 Ultra имеет одну базу с хроматографом GC-2010 Plus, возможности которого существенно расширены за счет использования сверхбыстрого квадрупольного массселективного детектора, что позволяет ему иметь лучшие в своем классе скорость сканирования и чувствительность.

В диссертационном исследовании приведены данные экспериментов связанных с проблемами применения нановискеров оксида меди (II) в условиях воздействия на них температурных полей и агрессивных сред. В качестве такого воздействия рассматривались реакции каталитического окисления окиси углерода II и метилового спирта (метанола). Массивы получали отжигом медных покрытий нановискеров двух видов В кислородосодержащей среде. Один вид покрытий выращивали методом электроосаждения с механической активацией растущих на катоде медных кристаллов, а другой - без нее. В первом случае формировались покрытия, состоящие из крупных дефектных кристаллов, а во втором случае - из микрокристаллической меди. Показано, что в каждом варианте медных покрытий процесс отжига приводил к формированию в них слоев, состоящих из оксидов меди.

Определение состава исходной смеси и после реакции проводили на «Кристаллюкс-4000М» хроматографе с детектором газовом ПО теплопроводности (ДТП). При каталитическом окислении окиси углерода и соединений метилового спирта концентрацию определяли методом абсолютной градуировки - по градуировочному графику. Анализ СО и О2 проводили на хроматографической колонке с нанесенной неподвижной фазой NaX длиной 3 метра. Анализ CO<sub>2</sub> и метанола проводили на хроматографической колонке с нанесенной неподвижной фазой Hyasep Q длиной 2 метра»

Определили зависимость значения сигнала детектора от содержания компонента в исходной смеси. Объем вводимой пробы для каждой колонкипостоянен (около 2 мл), ввод пробы осуществлялся газовым краном дозатором. Анализ проводился на двух хроматографических колонках одновременно т.к. на NaX происходит сильная сорбция  $CO_2$  (не возможно проанализировать), а на колонке Hya Sep Q - CO и CO2 не разделяются (можно определить только общее содержание).

117

# 2.8 Краткая информация об используемом методе получения объектов исследования

При электроосаждении металлов, в частности с ГЦК решеткой, например, медь, никель и др. чаще всего используются двух- или трехэлектродная электролитическая ячейка (рисунок 2.22, 2.23). На рисунке 2.22 представлены чертежи отдельных элементов электролитической ячейки для получения в данном исследовании микрокристаллов меди с развитой поверхностью, покрытий и фольг из них, а так же порошков из икосаэдрических микрочастиц.









Рисунок 2.22 – Чертежи элементов электролитической ячейки: a) крышка из фторопласта, б) держатель образцов, в) клеммы для электродов, г) общий вид электролитической

Электролитическая ячейка позволяет проводить электроосаждение в разных технологических режимах:

 потенциостатический режим [194,195] - потенциал рабочего электрода поддерживается постоянным, фиксируется зависимость тока от времени электроосаждения;

2) гальваностатический режим – задается постоянным ток

3) потенциодинамический режим - нестационарный режим осаждения – меняется потенциал или ток (например, режим циклической вольтамперометрии) [196].

Гальваностатический и потенциостатический режимы являются наиболее часто используемыми. Третий режим используется, если нужна количественная или качественная информация об электрохимической реакции.

В ряде работ [197,198], в качестве электродов сравнения использовались насыщенные каломельный или хлорсеребряный электроды, которые обладают стабильным потенциалом в электрохимических процессах.

В качестве рабочего и вспомогательного электродов (электрод сравнения в случае трехэлектродной ячейки) в данном диссертационном исследовании применялся материал того же металла, что и осаждался. Перенапряжение задавалось относительно электрода сравнения.

Сам механизм электроосаждения металла уже описывался в первой главе (п. 1.6), а здесь его упрощенно можно представить следующим образом [199]: в электролите ионы осаждаемого металла восстанавливаются на подложки под действием приложенного потенциала поверхности И электронов. Образуются ад-атомы, которые мигрируют по поверхности подложки к энергетически благоприятным местам, где объединяются с другими ад-атомами и образуются зародыши. С энергетической точки зрения, выгодными для встраивания ад-атомов местами являются несоверешнства поверхности: грани, царапины, террасы, поверхностные дефекты и др. [200]. Если воздействие потенциала происходит достаточное время и раствор имеет необходимую концентрацию ионов металла,

поверхность катода-подложки полностью покрывается электролитическим осадком [199,200].



Рисунок 2.23 - Принципиальная схема электролитической ячейки: 1- электрод сравнения, 2 – электролит, 3 – катод-образец, 4 - анод

Для получения объектов исследования и проведения электроосаждения использовались потенциостаты–гальваностаты IPC PRO (Россия), Р-30Ј и Р-150Ј (Elins, Россия), которые позволяют работать при токах до 10 А и напряжениях до 10 В в электрохимических жидкостных и твердотельных системах. Максимальная скорость регистрации – 1500 точек/с. Компьютер, подключенный к потенциостатам, с программой PS\_Pack управляет приборами и электрохимической ячейкой, у которой есть возможность варьирования количеством электродов (рисунок 2.24).



Рисунок 2.24 – Общий вид установки для выращивания объектов исследования (a); окно программы PS\_Pack (б)

Ультразвуковые ванны «Сапфир - 0,5 ТЦ» и «Сапфир - 2 ТЦ» использовались для подготовки катодов – подложек для электроосаждения,

термостат TERMEX BT8-2, (с диапазоном регулирования температуры: +20...+200 °C) применялся для регулирования температуры электролита. Электроосаждение осуществлялось в специальных вытяжных шкафах.

#### Выводы по второй главе

В данной главе перечислены основные подходы, используемые для решения задач диссертационного исследования и представлены методы и методики исследования микрочастиц и порошков из них, микрокристаллов, покрытий и фольг из них, а именно: методика определения фазового состава Shimadzu XRD рентгеновском дифрактометре 7000. на методики исследования морфологии поверхности и структуры частиц и кристаллов с электронной сканирующей, просвечивающей помощью И лазерной сканирующей микроскопии, методика исследования калориметрических свойств частиц, кристаллов и материалов из них, методика измерений удельной поверхности методом низкотемпературной газовой адсорбции на порозиметре Surfer, методики определения гранулометрического И химического состава порошков, а так же методика оценки случайной погрешности эксперимента. Кратко описаны методики проведения испытания полученных образцов материалов на каталитическую активность в реакциях разложения муравьиной кислоты и синтеза анилина.

# Глава 3 Разработка способов получения металлических материалов (на основе меди), содержащих высокоэнергетические дефекты

#### дисклинационного типа

Металлические малые частицы, полученные разнообразными методами, уже продолжительное время вызывают повышенный интерес, как теоретиков, так и экспериментаторов [201-203]. Особое место занимают частицы с пентагональной симметрией, которая запрещена классическими законами кристаллографии [204-207]. Специфическая огранка и уникальные свойства открывают широкие возможности применения их в различных областях науки и техники.

Термин малые частицы первоначально в литературе появился и использовался для обозначения объектов, содержащих, как правило, более  $10^6 - 10^7$  атомов [204-206]. В последнее десятилетие этот термин используется для обозначения, в том числе, и наночастиц с пентагональной симметрией икосаэдрического габитуса [201-204].

Для пентагональных малых частиц выделяют два вида габитуса [204-207]: декаэдрические малые частицы с группой симметрии D<sub>5h</sub>, и икосаэдрические малые частицы с группой симметрии I<sub>h</sub>. Каждый из видов габитуса наблюдался экспериментально при разных способах получения.

В ряде работ [17,18,95-97], где речь идет о строении и моделях роста икосаэдрических частиц уже микронных размеров, полученных при электрокристаллизации металла, применялся термин икосаэдрические малые частицы (ИМЧ) по отношению к частицам икосаэдрического габитуса, размером от единиц до десятков микрометров (рисунок 3.1). А в работах [20-30] связанных с их термообработкой вообще не учитывались различия в морфологии поверхности частиц икосаэдрического габитуса.

По нашему мнению, во-первых, использовать термин ИМЧ, применительно к частицам, достигающим десятков микрометров не совсем корректно, а во-вторых – частицы икосаэдрического габитуса существенно отличаются друг от друга морфологией поверхности, внутренней структурой и некоторыми физико-химическими свойствами.



Рисунок 3.1 – Разнообразие морфологических форм ИЧ: а, б) совершенный икосаэдр (СИ); в, г) звездчатый многогранник (ЗПЧ)

В связи с этим, в текущем параграфе для лучшего восприятия описываемых нами результатов исследований представляется необходимым четко сформулировать основные понятия и обозначения, которые будут применяться в данном исследовании.

Всю совокупность микрочастиц имеющих икосаэдрический габитус (рисунок 3.1) мы будем обозначать ИЧ и называть просто икосаэдрические частицы и введем дополнительные обозначения каждой морфологической формы ИЧ: совершенный икосаэдр (СИ), усеченный икосаэдр (УИ), звездчатая пентагональная частица (звездчатый многогранник (ЗПЧ)). Введение таких понятий связано с экспериментально обнаруженными особенностями в эволюции их морфологии во время электрокристализации меди (глава 5), а также с различием в структуре.

Ранее в работах [93-97,116-123] получали пентагональные микрокристаллы и частицы меди, никеля и серебра разного габитуса и морфологических форм поверхности методом электроосаждения в узком

перенапряжений плотностей В работах интервале ИЛИ тока. [114,116,119,121,173] показано, что в зависимости от выбранного режима электроосаждения можно получать пентагональные микрокристаллы серебра и меди определенной формы и размеров. Так, в обзорных работах [116,123], авторы приводят таблицу режимов электроосаждения меди, которые позволяют получать кристаллы В виде пентагональных стержней, микротрубок, икосаэдрических пентагональных микрочастиц, плоских пентагональных микрокристаллов и т.д.

Однако, несмотря на большую проведенную работу по разработке технологии массового получения кристаллов и частиц с пентагональной симметрией (при условиях и режимах описанных в работах [93-97,116,169-176]), незначительные отклонения условий электролиза (колебания температуры электролита, флуктуации плотности тока или перенапряжений) (или) особенностей обработки катода-подложки приводят И к не предвиденным результатам, часто отсутствует повторяемость. Кроме того, не обоснованных существует ДО сих пор методик электроосаждения пентагональных микрообъектов, поэтому их получают методом проб и ошибок.

В данной главе предложены технология и способ получения методом электроосаждения:

 Икосаэдрических частиц (ИЧ) меди разных морфологических форм и порошков из них;

• Авторский способ получения меди, состоящей из пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с многоатомными ступенями роста, при котором применяется особое активирование поверхности растущих на катодекристаллов во время электроосаждения металла. Предложено ее теоретическое обоснование.

Исследовано влияние параметров электроосаждения, режимов активации растущих на катоде кристаллов, концентрации и размеров частиц активатора на морфологию и структуру растущих медныхкристаллов и покрытий из них.

## 3.1 Технология выращивания икосаэдрических частиц (ИЧ) и получение порошков из них

Ранее НИО-3 Тольяттинского коллективом государственного университета уже проводились исследования и отрабатывались способы получения порошков из медных частиц икосаэдрического габитуса, на которые были получены патенты РФ № 2325472 и № 2418890. В них предлагалось получать порошки из нано- и микрочастиц оксида меди с полостью внутри и выскерами на поверхности, путем отжига частиц икосаэдрического габитуса при температуре 450°С-500°С в нейтральной среде или порошков из нано- и микрочастиц меди с полостью путем их разрушения внутренними напряжениями с применением химического травления или повышенных температур. В отличие от этих работ в данном разделе исследования предлагается технология получения медных порошков из частиц икосаэдрического габитуса перимущественно определенных морфологических форм.

Электроосаждение частиц икосаэдрического габитуса проводилось из раствора медного сернокислого электролита. Раствор электролита готовили на бидистиллате из реактивов марки «ХЧ», который содержал 250 г/л CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и 90 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для отработки технологии использовали подложку-катод из нержавеющей стали размером 3х2 см<sup>2</sup>. Электроосаждение велось в потенциостатическом режиме при температурах электролита (18-25 °C). Для получения на подложках частиц меди икосаэдрического габитуса, но различной морфологии поверхности **(B** виде совершенных икосаэдрических частиц (СИ) или звездчатых пентагональных частиц (ЗПЧ)) были определены параметры электроосаждения, представленные в таблице 3.1.

Предложенные режимы электролиза (таблица 3.1) позволяют получать на подложке-катоде частицы с пентагональной симметрией, в виде совершенных икосаэдров, усеченных икосаэдров, звездчатых пентагональных частиц, а также частицы различных других промежуточных форм (рисунок 3.2).

Таблица 3.1 – Режимы	электроосаждения	икосаэдрических	частиц	меди
на подложку из нержавеюще	й стали 12X18H10			

Морфология поверхности частиц порошка	Перенапря -жение, mV	Время электро- осаждения, мин	T, ℃	Особые условия
Совершенный икосаэдр (СИ)	80-90	20	18-25	-
Звездчатая пентагональная частица (ЗПЧ)	90-100	25	18-25	-
Усеченные икосаэдры (УИ)	85	15	20-22	Электролит предварительно очищен большим количеством активированного угля





Рисунок 3.2 – Микрофотографии электроосажденных микрочастиц: а) общий вид подложки с микрочастицами,

б) икосаэдрические микрочастицы в виде звездчатых пентагональных частиц (ЗПЧ)

В процессе электроосаждения по режимам, представленным в таблице 3.1, нами были получены образцы с равномерным распределением частиц меди микронных размеров по поверхности подложки-катода (рисунок 3.2).

После электроосаждения частицы удалялись с подложки механическим воздействием, либо с помощью ультразвука. При удалении частицы выпадали в специальный сборник для порошка. Для более легкого удаления частиц с катода выбирался материал подложки - катода такой, чтобы адгезияс медными частицами была слабой. В частности, полированная нержавеющая сталь 12X18H10 или 12X18H10T.

При механическом извлечении частиц с подложки – катода необходимо следить за качеством подложки так, как повреждение его поверхности влечет к изменению морфологии растущих медных кристаллов при данных режимах электроосаждения. На рисунке 3.3 представлена технологическая схема габитуса получения порошков ИЗ частиц меди иоксаэдрического (совершенных, усеченных икосаэдров и звездчатых пентагональных частиц).. Технология включает три основных этапа: методику приготовления электролита; методику электроосаждения и методику непосредственно получения самого порошка (рисунок 3.4).



Рисунок 3.3 – Технологическая схема получения медных порошков с заданной морфологией поверхности



Рисунок 3.4 – Порошки из икосаэдрических частиц меди: морфология поверхности СИ (а), ЗПЧ (в); распределение частиц по размерам для совершенных икосаэдров (б); для звездчатых пентагональных частиц (г)

По данной методике были получены порошки меди из частиц, имеющих примерно одинаковый средний размер. На рисунке 3.4 показаны икосаэдрические частицы и гистограммы их распределения по размерам в порошках.

### 3.2 Разработка способа выращивания микрокристаллов в виде пентагональных пирамид (ПП) и конусообразных кристаллов (КК) с многоатомными ступенями роста

В данном исследовании, для стабильного получения и высокой концентрации в покрытии пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с многоатомными ступенями роста был разработан и реализован новый подход к процессу электроосаждения металлов с ГЦК решеткой, который был запатентован (Патент РФ № 2 613 553" Способ создания медных покрытий с развитой поверхностью"[208]).

Новый подход заключается в том, чтобы механически воздействовать (механическая активация или механоактивация) на поверхность, растущих на катоде кристаллов, абразивными частицами, движущимися в электролите, причем, только на начальных стадиях процесса электрокристаллизации, создавая при этом условия для образования высокой концентрации дефектов дисклинационного типа (ДДТ) в кристаллах.

Для создания развитой поверхности меди, с применением механической активации, использовались подложки в виде металлических микросеток из нержавеющей стали AISI 304, AISI 321 (отечественные аналоги 08X18H10T, 12X18H10T, 12X18H10) с диаметром проволоки  $(30,0\pm0,5)$ от до  $(100,0\pm0,5)$  мкм и размером ячеек от  $(40,0\pm0,5)$  мкм до  $(230,0\pm0,5)$  мкм. применялись Кроме микросеток, В качестве катодов, механически отполированные пластины тех же марок стали.

Подбор марок сталей для использования их в качестве катода (микросетки или подложки) в электролизе обусловлен составом электролита, в котором выращивались объекты исследования, температурой отжига при проведении калориметрических исследований образцов и условиями катализа, при которых проводились лабораторные испытания. Перечисленные марки стали являются кислотостойкими и выдерживают краткосрочное поднятие температуры до 900°С, хорошо противостоят появлению коррозии и ржавчины.

Электроосаждение меди осуществлялось из электролита, состав которого представлен в п. 3.1.

механической активации (механоактивации) Для осуществления использовали порошки-активаторы из абразивных частиц оксидов металлов (оксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана и др.) разной степени чтобы частицы активатора были инертны дисперсности. Важно, ПО отношению к электролиту. Однако наилучшие результаты были получены с использованием порошка каолина, который сравнительно дешевый и выпускается в массовом количестве (ГОСТ 19608-84). Ниже приведены электронно-микроскопические исследования И элементный состав активаторов-каолинов трех марок (рисунки 3.5-3.6). Средний размер и распределение частиц активатора по размерам определялись лазерным дифракционным анализатором размера частиц (SALD-2300). Марки активаторов и средний размер частиц активаторов представлены в таблице 3.2. Электронно-микроскопические снимки, показали, что в наших образцах частицы каолина имеют вытянутую форму, размер которых меняется в зависимости от степени помола. В каолине №1 содержится обломочный материал (рисунок 3.5), который имеет более крупную фракцию.

<u>№</u> активатора	Марка активатора	Средний размер частиц активатора, мкм, (определенный на приборе SALD- 2300)
Nº 1	Каолин "К"	8,17 - 19,05
<u>№</u> 2	Каолин "КР-1" (ГОСТ 19608-84)	17,50 - 19,60
<u>№</u> 3	Каолин "технический"	10,36 - 11,81

Таблица 3.2 - Информация об используемых порошках - активаторах

Элементный состав активаторов определялся при помощи рентгеноспектрального анализа, используя специальную приставку к электронному микроскопу (Carl Zeiss Sigma). На рисунке 3.5 представлена микрофотография активатора № 1 и его элементный состав. Химический состав активатора № 2 марки КР-1 представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Химический состав активатора № 2

Массовая доля оксидов, %				
SiO <sub>2</sub> , не менее	46,1			
$Al_2O_3$ , не менее	36,0			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	1,2			
ТіО <sub>2</sub> , не более	0,9			

Анализ микрофотографий и элементный анализ порошка активатора № 3 "технический" (рисунок 3.6) показал, что средний размер частиц активатора составляет 11,36 мкм (см. таблицу 3.2). Элементный анализ порошка № 3 такой же, как и у порошка № 1 "К" (рисунок 3.5 б, в).





Element	Weight%	Atomic %	Net Int.	Error
O K	62.34	74.32	2557.85	0.01
AlK	16.55	11.70	1982.69	0.01
SiK	18.35	12.47	2060.28	0.01



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error
O K	53.78	67.89	1265.31	0.01
AlK	11.93	8.93	1047.48	0.01
SiK	26.94	19.37	2331.74	0.01



В

Рисунок 3.5 - СЭМ изображение (а) и рентгеноспектральный анализ (б, в) активатора № 1

Таким образом, в электролит добавлялся активатор в виде абразивных и инертных к электролиту микрочастиц каолина трех марок (таблица 3.2) в различной концентрации (от 1% до 15 % от общей массы электролита), отличающихся средним размером частиц. Концентрация активатора подбиралась опытным путем.







Element	Weight%	Atomic %	NetInt.	Error
O K	49.4	51.47	807.08	0.01
AlK	13.93	8.61	1139.72	0.01
SiK	12.52	7.43	974.37	0.01

Element	Weight %	Atomic %	NetInt.	Error
O K	55.75	68.56	1719.83	0.01
AlK	22.19	16.18	2286.19	0.01
SiK	21.49	15.05	1889.84	0.01

Рисунок 3.6 - СЭМ изображения (а, б) и рентгеноспектральный анализ (в) порошка активатора № 3 "технический"

Электроосаждение проводилось как в потенциостатическом, так и гальваностатическом режимах осаждения, с использованием трехэлектродной ячейкии потенциостатов-гальваностатов. Некоторые режимы электроосаждения уже описывались нами в работах [209-215], в данном разделе они дополнены, систематизированы и представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Режимы осаждения медных кристаллов и покрытий из них на катодах из нержавеющей стали марок 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т, 12Х18Н10

Режим осаждения	Катод	Перенапряже- ние на катоде, мВ	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Время осаждения, сек.	Температура электролита, °С	рН электролита	Вид электролити- ческого осадка
потенциостати ческий	микросетка	150 - 180		900 - 1200	20-25	1,3-1,4	Слои или покрытия из дефектных микрокристалл ов с развитой поверхностью
гальваностатич еский	микросетка		4-7	900-1200	20-25	1,3-1,4	Слои или покрытия из дефектных микрокристалл ов с развитой поверхностью
потенциостатичес кий	полированная пластина	150 - 180		2400-3600	20-25	1,3-1,4	Фольги из дефектных микрокристаллов

Механическая активация катода в процессе электроосаждения осуществлялась путем перемешивания электролита с абразивными частицами при помощи вращающегося якоря в магнитном поле мешалки ПЭмеханической 6110M (рисунок 3.7 a) или мешалки US-2000А в специализированной установке, изображенной на рисунке 3.7 б. На рисунке 3.7 представлены функциональная схема и внешний вид лабораторных установок, позволяющих изготовить образцы размером от 1 до 100см<sup>2</sup>. оборотов Перемешивание осуществлялось варьировании при перемешивающего устройства.

Режим активации на начальной стадии электроосаждения заключается в следующем:

- до начала осаждения электролит вместе с абразивом в электролитической ячейке (с подключенными к потенциостату электродами) приводится во вращательное движение со скоростью, которая варьируется путем вращения перемешивающего устройства от 4,5 об/с до 150 об/с (в зависимости от режима электролиза);

- далее происходят одновременно два действия: отключение устройства для перемешивания электролита и запуск процесса электрокристаллизации, при этом частицы абразива вместе с электролитом продолжают круговое движение между электродами в электролитической ячейке за счет инерции;

- скорость частиц активатора постепенно уменьшается и начинает происходить их оседание на дно электролитической ячейки (назовем это "расслоением" электролита), которое полностью заканчивается (в зависимости от концентрации активатора и размера его частиц) примерно через 400-500 секунд после запуска электроосаждения;

- далее процесс роста кристаллов меди при электрокристаллизации идет уже без участия частиц активатора и перемешивания электролита.



Рисунок 3.7 – Функциональная схема установки (а) и внешний вид установки с мешалкой US-2000A (б) для получения микрокристаллов меди с развитой поверхностью: 1 – компьютер, 2 – потенциостат, 3 – электролитическая ячейка, 4 - катод (образец), 5 - электрод сравнения, 6 – анод, 7 – якорь магнитной мешалки, 8 - магнитная мешалка

С целью выявления в медном покрытии, состоящем из дефектных кристаллов, выращенных с применением механической активации,

присутствия частиц абразива были проведены исследования элементного и фазового состава этих покрытий. На рисунке 3.8 представлены результаты линейного рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа. Они свидетельствуют о том, что в медном покрытии отсутствуют частицы активатора (в частности, частицы оксидов алюминия, кремния, титана и др.) (рисунок 3.8 а, б).



Рисунок 3.8 - Рентгеноспектральные и рентгенофазовые исследования медных покрытий, полученных электроосаждением с механической активацией растущих на катоде кристаллов

В

Таким образом, инертные по отношению к электролиту частицы активатора размерами в десятки микрометров, движущиеся в электролите и значительно влияющие на морфологию медного покрытия, сами (при данных условиях осаждения) в состав покрытия не внедряются. Детально методика выращивания кристаллов меди, содержащих дефекты дисклинационного типа и, полученные результаты нами были ранее описаны в работе [209].

Далее проводились исследования связанные с подбором оптимальной концентрации частиц активатора иее влияния на размеры кристаллов меди в покрытии и их морфологию поверхности. Концентрация частиц активатора

№ 1 менялась от 1 до 15% от общей массы электролита. На рисунке 3.9 а – впоказана морфология медных покрытий, полученных при одном режиме электроосаждения, но с разной концентрацией в электролите активатора № 1.

Исследования показали (рисунок 3.9 г), что наиболее крупные медные дефектные кристаллы в виде пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с многоатомными ступенями роста образуются при концентрации активатора № 1 в электролите порядка (30 - 50) г/л.





Рисунок 3.9 – Морфология поверхности электролитической меди при разной концентрации активатора № 1 в электролите; (а) – 2% активатора от массы электролита, (б) – 6% активатора, (в) – 10% активатора; г) зависимость среднего размера медных кристаллов на микросетке от концентрации абразивных частиц в электролите

При дальнейшем увеличении концентрации активатора, свыше 50 г/л, происходит уменьшение размера кристаллов в покрытии и, за счет этого,

постепенное сглаживание поверхности (рисунок 3.9 в). Эксперименты использование № 1 позволяют сделать вывод, что активатора С концентрацией более 50 г/л с целью получения развитой поверхности кристаллов счет образования многоатомных ступеней за роста, а следовательно, удельной поверхности покрытия из них неоправданно.

Такое изменение морфологии медной поверхности при разной концентрации активатора, может быть вызвано тем, что частицы активатора, обладая импульсом, который зависит скорости перемешивания ОТ электролита и абразивными свойствами по отношению к меди, воздействуя на поверхность катода и растущие на нем кристаллы, разрушают окисную пленку на их поверхности, создают участки ускоренного роста кристаллов меди и создают в растущих кристаллах дефекты дисклинационного типа. Увеличение же концентрации абразивных частиц активатора, в частности № 1 в электролите более чем 50 г/л обеспечивает разрушение окисной пленки во многих местах на катоде, это способствует образованию множества островков роста, и приводит к формированию мелкокристаллической структуры покрытий. Выявленную зависимость требовалось проверить и для других марок активатора, поэтому далее была исследована зависимость морфологии поверхности медного покрытия от среднего размера частиц для всех активаторов (таблица 3.2).

На рисунке 3.10 представлены результаты электроосаждения с механической активацией растущего на катодемедного осадка при одинаковых условиях и режимах электроосаждения, в электролитах с одинаковой концентрацией активаторов № 1 и № 2. Состав электролитов и режимы осаждения представлены в таблице 3.5.

Из таблицы 3.5 видно, что все условия осаждения абсолютно одинаковые, за исключением марок активаторов, у которых и химический состав практически одинаков, а основные отличия состоят в среднем размере частиц порошка. При этом наблюдается совершенно разная морфология поверхности сформировавшихся, как медных кристаллов, так и покрытий из них (рисунок 3.10).

136

Таблица 3.5 - Состав электролита и режимы осаждения медных покрытий на микросетках из стали марок 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т, 12Х18Н10 электрокристаллизацией с механической активацией катода

Номер Номер	Состав электролита	Концентрация активатора	Марка активатора	Средний размер частиц активатора, мкм (определенный на SALD-2300)	рН электролита	Режим активации	Режим осаждения
	Cephokuc-		Активатор			Перемешива	Перена-
Nº 1	лый медный		Nº 1	8,17 - 19,05		электролита	на
	электролит:	:	марки "К"	S.,		вместе с	катоде: -
	$CuSO_4 \bullet 5H_2O$		Актиратор			частицами	160 мВ
No 2	марки «Ч» -			17 50 - 19 60		активатора	Время
J1 <u>≌</u> Z	250 г/л,	<b>a</b> a 1	л≊ 2 марки КР-1	17,50 - 17,00	00 - 19,00	до начала	осажде-
	$H_2SO_4$	30г/л	марки кі -1		1,3-1,4	запуска	ния: 900с
	марки «ХЧ»		<b>A</b>			процесса	Темпера-
	- 50 г/л		Активатор			электрокрист	тура
№ 3 биди	И		JNO 3	10.26 11.01		аллизации, а	электрол
	бидистиллат		марки	10,36 - 11,81		затем	ита: 22,5
	воды— до		"техничес-			движение	°C
	литра		кий"			частиц за	
						счет инерции	









Г

Рисунок 3.10 - Медное покрытие на микросетке из нержавеющей стали (при концентрации 30 г/л активаторов №1 и №2 в электролите): а, б) при электроосаждении из электролита с активатором № 1; в, г) при электроосаждении из электролита с активатором № 2

137

Объяснить результаты этих экспериментов одним лишь влиянием особенности морфологии среднего размера частиц активатора на поверхности не представилось возможным. Поэтому были проведены эксперименты, в которых меняли концентрацию в электролите других марок (таблица 3.2) активатора И анализировали зависимость размеров сформировавшихся кристаллов меди в покрытии от этой концентрации. При этом применялся (для всех случаев), уже отработанный на микросетке из нержавеющей стали для активатора № 1, потенциостатический режим электроосаждения, представленный в таблице 3.4.

Была обнаружена довольно интересная закономерность. Для других марок активатора наиболее оптимальная для создания развитой поверхности покрытия концентрация активатора в электролите (при тех же параметрах электроосаждения) была уже другой (рисунок 3.11). Например, на рисунке 3.11 представлены графики зависимости среднего размера медных кристаллов от концентрации активатора в электролите для каждой марки каолина.



Рисунок 3.11 - Графики зависимости среднего размера медных кристаллов от концентрации активатора в электролите для разных марок активатора

Из графиков видно (рисунок 3.11), что для каждого активатора со своим средним размером частиц существует оптимальная концентрация абразива в электролите, при которой размер кристаллов меди в покрытии максимален. Так для активатора № 1 это 30-50 г/л, для активатора № 2 – 50-70 г/л (рисунок 3.11), а вот активатор № 3 ни при одной из используемых концентраций активатора в электролите (при прочих одинаковых условиях электролиза) не дал значительного увеличения среднего размера кристаллов в покрытии (рисунок 3.12).



Рисунок 3.12 - СЭМ изображения медных покрытий при концентрации активатора: № 1 в электролите а) 30 г/л; б) 50 г/л; в) 70 г/л; № 2 в электролите г) 30 г/л; д) 50 г/л; е) 70 г/л; № 3 в электролите ж) 30 г/л; з) 50 г/л; и) 70 г/л

Так же замечено, что морфология поверхности кристаллов и медного покрытия из них существенно отличается при одинаковых концентрациях для разных марок активатора (рисунок 3.12, 3.13).



Рисунок 3.13 - СЭМ изображения поверхности меди полученной с применением механической активации катода на начальном этапе электролиза с применением разных активаторов в наиболее оптимальной для них концентрации: а) активатор № 1 при 30 г/л; б) активатор № 2 при 60 г/л; в) активатор № 3 при 30 г/л

На рисунке 3.12 представлены результаты микроскопических исследований зависимости морфологии поверхности кристаллов меди в покрытии, от концентрации частиц активатора в электролите.

Из микрофотографий видно, что самые крупные кристаллы в покрытии вырастают при использовании активатора № 1, более мелкокристаллическая структура покрытия получается при введении в электролит активаторов № 2 и 3. Вероятно, это может быть связано стем, что эти два порошка каолина (№ 2 и 3) имеют значительно меньший разброс частиц по размерам (таблица 3.2 и рисунок 3.14). Например, применение активатора №2 позволяет получать пентагональные пирамиды с многоатомными ступенями роста лишь при концентрациях абразива в электролите примерно 60-70 г/л. Однако средние размеры самих пирамид значительно меньше, что уменьшает общую площадь поверхности покрытия.

Кроме того анализ микрофотографий и графиков (рисунки 3.10-3.13) позволил сделать следующие выводы:

- для активаторов, имеющих одинаковый химический состав, но различный средний размер частиц, для получения наиболее развитой поверхности кристаллов существует своя оптимальная концентрация активатора в электролите (см. графики на рисунке 3.11, рисунки 3.12, 3.13);

140

- активатор № 3 не позволяет в большом количестве (до 70-80 %) получить в покрытии (ни при одной из отработанных концентраций активатора) пентагональные пирамиды и конусообразные кристаллы, имеющие многоатомные ступени роста (рисунок 3.12 г - и, рисунок 3.13 б, в).



Рисунок 3.14 - Гистограммы распределения по размерам частиц активаторов, где Q<sub>0</sub> – количество частиц с проекцией на аппроксимирующую кривую: а) активатор № 1; б) активатор № 2; в) активатор № 3

В связи с этим, по нашему мнению, причиной такой разницы в морфологии поверхности меди является не только различие в среднем размере частиц активаторов, но и в их распределении по размерам в самом порошке (рисунок 3.14).

Используя лазерный дифракционный анализатор размера частиц SALD-2300 (глава 2), была измерена дисперсность частиц каолина разных марок. На рисунке 3.14 представлены гистограммы распределения частиц активаторов по размерам в одинаковых пробах порошков.

Данные анализа распределения частиц по размерам (рисунок 3.14) и результаты электроосаждения (рисунки 3.10, 3.12, 3.13) показали интересный результат. Пентагональные пирамиды, имеющие многоатомные ступени роста образуются преимущественно в том случае, если распределение частиц активатора по размерам носит ярко выраженный бимодальный характер (рисунок 3.14 а).

Для объяснения описанных экспериментальных фактов предположим, что для формирования медных кристаллов с особыми морфологическими признаками (пентагональной симметрией, многоатомными ступенями роста) в растущем кристалле должен образоваться под воздействием частицы активатора высокоэнергетический дефект кристаллического строения (дефект дисклинационного типа).

Произведем **оценку** скорости движения частиц активатора, с момента начала электрокристаллизации после прекращения перемешивания электролита. Выясним, в течении какого времени, частицы активатора влияют на образование ювенильных участков поверхности катода и растущих кристаллов, которые являются местами преимущественного образования дефектов ростового происхождения.

Предполагая, что количество и взаимное расположение участков поверхности катода и растущих на нем кристаллов свободных от окисла влияет на концентрацию дефектов кристаллического строения и механизм образования медных кристаллов, проведем оценку количества воздействующихна катод частиц активатора среднего размера за время их оседания в электролите.

В начальные моменты времени процесса электрокристаллизации, частицы активатора участвуют одновременно в двух движениях: в движении по окружности в горизонтальной плоскости электролитической ячейки с начальной установившейся скоростью движения слоев электролита  $V_{\rm q}$ , обусловленных вращением якоря магнитной мешалки (рисунок 3.15 a) и ускоренном движении под действием силы тяжести, действующей на частицы активатора с начальной нулевой скоростью.



Рисунок 3.15 – Схематичное изображение направления результирующей скорости частиц активатора в начальные моменты электролиза

Так как время, в течение которого, частицы активатора в электролите некоторым вертикально направленным ускорением движутся с под действием силы тяжести, чрезвычайно мало, и через достаточно малое время сила сопротивления среды уравновешивает силу тяжести, то частицы В активатора, продолжая двигаться по окружности горизонтальной плоскости, будут равномерно оседать в электролитической ячейке со скоростью  $V_{c}$  (рисунок 3.15 а), которую можно определить по закону Стокса, исходя из следующих допущений:

- процесс оседания частиц активатора в электролите происходит по законам падения тел в среде, оказывающей сопротивление движению;

- падение частиц активатора рассматривается в неподвижном объеме электролита (отсутствует транспортирующая способность электролита в вертикальном направлении)  при условии, что частицы в процессе движения не слипаются друг с другом, не изменяют своих форм и размеров;

необходимо также учитывать, что применение закона Стокса
 ограничивается тем, что он установлен для определенного размера частиц (от 0,1 до 10µ) шарообразной формы.

Установлено, что частицы каолина имеют пластинчатое строение, пластинки представляют собой тонкие гексагональные чешуйки, их толщина составляет 1/10 от длины (рисунок 3.5 и 3.6). Слипшиеся чешуйки и образуют агломерированные частицы каолина. Поэтому в законе Стокса, под  $r_a$ , будем понимать эквивалентный радиус сферы - радиус воображаемых шарообразных частиц, оседающих с такой же скоростью, что и частицы каолина.

Тогда скорость падения частиц каолина в электролите в процессе электроосаждения  $V_c$ , выражаемая законом Стокса, пропорциональна квадрату радиуса частицы при других равных условиях. Постоянную скорость оседания частиц каолина  $V_c$  (при наложении ограничений, что частицы имеют сферическую форму) в электролите можно оценить по формуле:

$$V_c = \frac{2r_a^2}{9} \cdot \frac{g(\rho_p - \rho_f)}{\eta_d},\tag{3.1}$$

где *r*<sub>a</sub> – эквивалентный радиус сферы (частицы каолина)

 $\rho_p$  - плотность частиц каолина, кг/м<sup>3</sup>

 $\rho_{f}$  - плотность электролита, кг/м<sup>3</sup>

 $\eta_d$  - динамическая вязкость электролита, Па·с.

Динамическая вязкость связана с кинематической вязкостью соотношением:

$$\eta_d = \eta_k \cdot \rho_f, \tag{3.2}$$

где  $\eta_k$  - кинематическая вязкость,  $\rho_f$  - плотность электролита

В нашем случае кинематическая вязкость сернокислого электролита была определена вискозиметром при плотности сернокислого электролита -
1270 кг/м<sup>3</sup> и температуре 23°С и составила приблизительно 1,7 сСт(мм<sup>2</sup>/с), тогда  $\eta_d \approx 0,2 \cdot 10^{-2}$  Па·с.

Согласно данным лазерного дифракционного анализатора (таблица 3.2) возьмем средний размер частиц активатора равным  $2r_a$  и оценим значение  $V_c$  по формуле 3.1.

Если принять (согласно справочным данным) плотность частиц каолина:  $\rho_p = 2,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, то согласно формуле Стокса (3.1), скорость падения частиц активатора в электролите зависит только от квадрата радиуса частиц активатора, все остальные параметры неизменны:

$$V_{\rm c} = \frac{2r_a^2}{9} \cdot \frac{g(\rho_p - \rho_f)}{\eta_d} \approx 9,65 \cdot 10^5 \cdot r_a^2, \tag{3.3}$$

При *r<sub>a</sub>* равным 9 мкм (согласно таблице 3.2 для активаторов № 1 и № 2), скорость падения частиц активатора в электролите будет *V<sub>c</sub>* ≈ 78 мкм/с.

Взаимодействие между частицами и образование из них агрегатов нарушает оседание отдельных частиц и не учитывается уравнением Стокса. Однако взаимное влияние частиц при малых концентрациях активатора, когда расстояние между частицами превышает их размеры не меньше чем в 10 раз, очень мало и не влияет на полученные результаты.

Скорость же частицы активатора в горизонтальной плоскости V<sub>ц</sub> при частоте вращения якоря мешалки 45 об/с в начальный момент времени будет равна:

$$V_{\rm u} = 2\pi v \frac{L}{2} = \pi \cdot v \cdot L, \qquad (3.4)$$

Учитывая расстояние между электродами в экспериментальной установке (рисунок 3.16) скорость  $V_{\rm q}$  будет приблизительно равна:  $V_{\rm q} \approx 3 M/c$ .

Оценка скоростей движения частиц активатора в электролите на начальном этапе электроосаждения показала, что скорость частиц в вертикальном направлении примерно в 10<sup>5</sup> раз меньше, чем в горизонтальном, поэтому она (согласно рисунку 3.15) не будет существенно влиять на начальном этапе электролиза на значение результирующей

скорости частиц активатора и ею можно пренебречь (при данных ограничениях).

Тогда предположим, что частица активатора массой  $m_{\text{одной}}$ ударившись о катод передает ему импульс  $p = m_{\text{одной}}V_{\text{ц}}$  и создает участок ювенильной поверхности, где возникает дефект (например, оборванная двойниковая граница). Одна частица способствует созданию в растущем кристалле одного дефекта, т.к. удар будет неупругий (после соударения с катодом, частица частично передает ему импульс, ее скорость  $V_{\text{ц}}$ уменьшается и больше частица не сможет двигаться по окружности прежнего радиуса ( $R \approx \frac{L}{2}$ ) и в дальнейшем процессе создания дефектов не участвует).





Из всех частиц активатора (абразива) встречаются с катодом только те частицы, которые имели скорость в горизонтальной плоскости  $V_x = V_{\rm q} \cos \alpha$ , направленную в сторону катода или под углом  $\alpha$  к нему, где  $0 < \alpha < 90^{\circ}$  (рисунок 3.14). Это <sup>1</sup>/<sub>4</sub> всех частиц находящихся в слое электролита объемом  $V_{c_3} = H_3 \cdot \frac{L}{2} \cdot h_c$ , где L - расстояние между электродами,  $h_c$  – ширина катода (рисунок 3.16). Тогда число частиц которые взаимодействуют с катодом хотя бы один раз будет:

$$N_{\alpha\kappa} = \frac{1}{4} n V_{c,\tau} = \frac{1}{4} \frac{m_{\alpha\kappa m}}{m_{o\partial no\check{u}} V_{g,\tau}} \cdot H_g \cdot \frac{L}{2} \cdot h_c =$$

$$\frac{1}{8} \cdot \frac{m_{\alpha\kappa m}}{4\pi r_a^3 \cdot \rho_p \cdot V_{g,\tau}} \cdot H_g \cdot L \cdot h_c,$$
(3.5)

Учитывая, что  $\frac{m_{axm}}{V_{ax}} = 30 \epsilon / \pi$  (наиболее оптимальная концентрация в электролите для активатора № 1), а также параметры лабораторной электролитической ячейки, в которой осаждались образцы (рисунок 3.16) согласно формуле (3.5) получим:  $N_{ax} \approx 10^5$ .

Таким образом, частицы активатора осуществляют (как минимум) порядка  $10^5$  ударов о катод ирастущие кристаллы за время их движения по окружности в электролите от начала электроосаждения (момента отключения перемешивающего устройства) до оседания на высоту  $H_3$  (рисунок 3.16).

Теперь произведем оценку количества образованных и выросших за время всего процесса электроосаждения кристаллов в виде пентагональных пирамид.

Пусть масса одной пентагональной пирамиды (m<sub>nn</sub>) будет:

$$m_{nn} = \rho \cdot V_{nn} = \rho \cdot \frac{1}{3} \cdot S_{och} \cdot h, \qquad (3.6)$$

где  $\rho$  - плотность меди, h - средняя высота пирамиды,  $S_{och}$  - площадь основания пирамиды.

Тогда число кристаллов в покрытии, имеющих пентагональную симметрию:

$$N_{\kappa p} = \frac{m_{\epsilon c \, \epsilon \kappa nn}}{m_{nn}} \tag{3.7}$$

Массу всех пирамид (*m<sub>всех пп</sub>*) определим из закона электролиза (Фарадея) и подставим в (3.7). Тогда с учетом (3.6) число кристаллов в покрытии с пентагональной симметрией будет:

$$N_{\kappa p} = \frac{k \cdot I \cdot \tau_{oc}}{\rho \cdot \frac{1}{3} \cdot S_{och} \cdot h} \approx 10^5, \qquad (3.8)$$

где  $\tau_{oc}$  - время осаждения.

Приведенные выше расчеты с учетом принятых ограничений и допущений показали, что число ударов частиц активатора о поверхность катода за время их движения в электролите во время электроосаждения сопоставимо с количеством пентагональных пирамид в сформировавшемся на катоде медном покрытии. Эти результаты могут говорить о том, что именно воздействие сравнительно крупных абразивных частиц активатора на поверхность катода приводит К возникновению предпосылок ДЛЯ образования определенного типа дефектов (назовем их «генетическими причинами»), формирование которые В свою очередь влияют на пентагональных пирамид.

Таким образом, для того чтобы при электрокристаллизации вырастали дефектные микрокристаллы (в том числе пентагональные пирамиды) необходимо на начальных стадиях роста активировать растущие на катоде медные кристаллы (за счет ударов о них абразивных микрочастиц), создать в них высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа (оборванные двойниковые границы), которые в свою очередь будут влиять на морфологию поверхности фомирующегося кристалла. Оптимальным будет процесс, если количество ударов (дефектов) будет сравнимо с количеством кристаллов (на один кристалл приходится один дефект растущих дисклинационного типа). Наличие таких дефектов способствует росту пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста. Кристаллы с дефектами растут активнее. Поэтому через время 10-15 минут мы наблюдаем поверхности катода (определенных размеров) кристаллы в виде на пентагональных пирамид, количество которых равно порядка 10<sup>5</sup>. Оценка показала, что только сравнительно большие абразивные микрочастицы (размером порядка 20 мкм), движущиеся со скоростью больше чем 3 м/с могут создавать дефекты дисклинационного типа. В этом случае энергия движущихся абразивных частиц превышает энергию образования дефекта.

Этим объясняется факт появления высокой концентрации пентагональных пирамид в процессе электрокристаллизации меди

совместно с частицами каолина, имеющих бимодальное распределение по размерам. Большие микрочастицы каолина отвественны за образование в растущих кристаллах меди дефектов дисклинационного типа (ДДТ), а сравнительно малые также активируют поверхность кристаллов и способствуют образованию в них других дефектов кристаллического строения: двойниковых прослоек, дислокаций, дефектов упаковки.

Теперь произведем оценку времени (от начала электрокристаллизации), за которое под действием вертикально вниз направленной скорости оседания частиц активатора ( $V_c$ ), частицы успевают преодолеть расстояние (H) от поверхности электролита до дна электролитической ячейки (рисунок 3.19).

С течением времени ( $\tau_{o6}$ ), за счет внутреннего трения самой жидкости и вязкого трения действующего на движущиеся в электролите частицы активатора, скорость  $V_{\mu}$  в горизонтальной плоскости электролитической ячейки будет убывать (рисунок 3.15 б, в) и достигнет нуля. Тогда движение частиц будет происходить только со скоростью  $V_c$ . При оседании частиц активатора вдоль оси *y* (рисунок 3.16 б) возникает градиент их концентрации и мы экспериментально наблюдаем (как указывалось раньше) через некоторое время «расслоение» электролита. Согласно экспериментальным данным, при заявленной концентрации активатора, это время составляет 450-500 секунд от запуска процесса электроосаждения.

Максимальное расстояние, которое должна пройти частица до полного оседания на дно в ячейке *H*. Тогда общее время оседания частиц  $\tau_{o6}$ , будет приблизительно равно:  $\tau_{o6} = \frac{H}{V_c} \approx 450c$ .

Произведенная оценка времени «расслоения» электролита согласуется с экспериментальными данными (450-500с), что позволяет нам говарить о возможности применения закона Стокса для расчета скорости падения частиц активатора в электролите во время электролиза и позволяет нам оценить время  $\tau$  в течение которого частицы активатора будут воздействовать на катод и влиять на образование дефектов в растущих кристаллах:  $\tau = \frac{H_3}{V_c} \approx 200$ с, где  $\tau$  - время возможного воздействия частиц

активатора на катод и растущие на нем кристаллы, *H*<sub>э</sub> – расстояние до нижней границы катода (рисунок 3.16 б).

Мы получили время (≈ 200с), в течение которого по статистике частицы активатора еще могут воздействовать на растущий на катоде медный осадок, создавая ювенильные поверхностив процессе своего движения. Его значение оказалось сравнимо с экспериментально определенным временем в течение которого формируются основные морфологические признаки медных кристаллов (глава 5).

Следует учесть, что при движении частиц активатора имеет место не трение частицы о жидкость, а трение отдельных слоев жидкости друг о друга, так как частица обволакивается тонким слоем жидкости, и этот слой жидкости движется вместе с ней. Кроме того, произведенная оценка не учитывает того факта, что частицы каолина движутся еще и в электрическом поле, создаваемом электродами электролитической ячейки, которое может внести некоторые коррективы на значение результирующей скорости движения частиц активатора. Однако даже такие приблизительные оценки скорости ивремени движения частиц активатора, а также числа ударов частиц о поверхность растущих кристаллов за время электроосаждения позволяет объяснить наблюдаемые в экспериментах различия в морфологии поверхности медных кристаллов и покрытий из них.

Следующий цикл экспериментов был посвящен исследованию влияния режимов перемешивания электролита с активатором на изменение морфологии поверхности медных кристаллов и покрытий и фольг из них (рисунок 3.17).

Как отмечалось раньше, если в электролит добавить активатор и привести его в движение вместе с электролитом, а затем запустить процесс электроосаждения, то медное покрытие на микросетках и кристаллы в нем будут иметь вид, представленный на рисунке 3.17 а. При периодическом перемешивании электролита вместе с активатором в течение всего цикла электроосаждения кристаллы в покрытии будут иметь вид слоистых кубической формы террас (рисунок 3.17 б).

150



Рисунок 3.17 - Морфология поверхности медных кристаллов и покрытий из них полученных электроосаждениемс механической активацией при разных режимах перемешивания электролита: а) перемешивание электролита осуществлялось на начальных стадиях электрокристаллизации; б) при периодическом перемешивании в течение всего времени электроосаждения

Ниже приведена таблица одного из режимов периодического перемешивания электролита с частицами активатора (таблица 3.6) и график изменения силы тока от времени при этом режиме активации (рисунок 3.18 а)

Таблица 3.6 – Один из режимов активирования поверхности катода и растущего на нем медного осадка в процессе электролиза

Время, с	Действия экспериментатора				
Перемешивание электролита с активатором, отключение мешалки, запуск осаждения:					
0 - 180	- без перемешивания (движение электролита с активатором				
	происходит по инерции, мешалка отключена)				
10	– перемешивание при оборотах 4,50б/с				
191 - 360	- без перемешивания (—  —)				
10	– перемешивание при оборотах 4,506/с				
371 - 540	- без перемешивания (—  —)				
10	– перемешивание при оборотах 4,50б/с				
551 - 720	- без перемешивания (				
10	– перемешивание при оборотах 4,506/с				
761 - 900	- без перемешивания (—  —)				

Из графика (рисунок 3.18 а) видно, что перемешивание электролита с абразивом приводит к скачкообразному увеличению силы тока, но после прекращения перемешивания сила катодного тока постепенно уменьшается и ее значение выходит на значение силы тока, лежащее на апроксимирующей

151

кривой, которая совпадает с кривой катодного тока при электроосаждении с механической активацией на начальной стадии электрокристаллизации (рисунок 4.6 б).



Рисунок 3.18 - График изменения силы тока при периодической активации с апроксимацией по значениям силы тока (а), морфология поверхности медного покрытия с применением периодического активирования поверхности, по режиму, представленному в таблице 3.6 (б, в)

Как уже говорилось ранее в работе, это связано с ускоренной диффузией ионов меди к растущей поверхности кристалла. При этом частицы абразива начинают в большом количестве создавать новые центры кристаллизации на поверхности уже формирующихся кристаллов, и наблюдается образование слоистых террас почти кубической формы. Высота этих террас (рисунок 3.18 б, в) коррелируют с периодичностью перемешивания электролита.

Увеличение периода между перемешиваниями электролита с абразивом приводит к увеличению размеров кристаллов в покрытии, а уменьшение периода между перемешиваниями приводит к формированию мелкокристаллической структуры (рисунок 3.19).



В

а



Рисунок 3.19 – СЭМ изображения поверхности медных фольг полученных при одном режиме электроосаждения, но разном временем активации: а) №1, б) №2, в) №3; г) гистограмма распределения средних размеров кристаллов в фольгах от режима активации

Так на рисунке 3.19 представлены микрофотографии медных электролитических фольг, полученных с применением периодического (фольги № 1 и 2, таблица 3.7 и рисунок 3.19 а, б) и постоянного активирования (фольга № 3, таблица 3.7, рисунок 3.19 в) поверхности растущего медного осадка во время электроосаждения.

№ фольги	Перенапря жение, mV	Все время электролиза, с	Концентрация активатора, г/л	Режим активации
1	160		30	Перемешивание в течение первых120с
2		1500		Через каждые 180с включалось перемешивание на 120с
3				Перемешивание в течение всего времени осаждения

Таблица 3.7 - Режимы активирования поверхности катода и растущего на нем медного осадка в процессе электроосаждения фольг

Исследования на порозиметре медных образцов, полученных на микросетках (рисунок 3.20), показали, что наиболее значительное увеличение удельной поверхности определяется при условии, когда активация катода проводится на начальной стадии электроосаждения, т.е. на этапе зарождения и формирования кристаллов во время электрокристаллизации.



Рисунок 3.20 – Морфология поверхности электроосажденной меди: а) медное покрытие, полученное без механической активации; б, в) развитая поверхность меди, полученной с механической активацией катода

В частности, согласно экспериментальным данным, удельная поверхность микросетки с размером ячейки 40х40 мкм и нанесенным на нее электролитическим покрытием (при выбранных параметрах медным осаждения) без применения механической активации катода (рисунок. 3.20 а) м<sup>2</sup>/г, а электроосаждение с механической составляет порядка 0,018 активацией на начальном этапе электрокристаллизации позволяет увеличить удельную поверхность покрытия более чем в 10 раз. Как показали электронно-микроскопические исследования поверхности

электроосажденной на металлической микросетке меди (рисунок 3.20 б) активирование поверхности на начальном этапе электрокристаллизации движущимися частицами абразива позволяет получить сравнительно крупные дефектные кристаллы меди в виде пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов, средним размером до 30 мкм (рисунок 3.20 в).

Кроме того, проведенные на лазерном конфокальном микроскопе морфологические исследования поверхности микросетки, с нанесенными на нее, методом электроосаждения с механической активацией катода, медными кристаллами, позволили оценить увеличение ее площади поверхности. На рисунке 3.21 а, показан выбранный участок нити в плетении площадью 8649,7 мкм<sup>2</sup> и определена площадь его поверхности (Surface area), которая (по данным лазерного конфокального микроскопа) составила 47038,7 мкм<sup>2</sup>.



Рисунок 3.21 - Поверхность микросетки с покрытием из медных дефектных кристаллов (a); 3D изображение участка микросетки (б)

На рисунке 3.21 б представлен 3D профиль этого участка, с распределением по высотам. Максимальная высота кристаллов именно на этом участке покрытия достигала 26 мкм [215].Следовательно, если сравнить покрытие, полученное при одинаковых условиях, с механической активацией и без нее, то площадь поверхности медного покрытия за счет образования крупных кристаллов (рисунок 3.21) с развитой поверхностью в виде многоатомных ступеней роста, увеличивается более чем в 10 раз [215].

образом, применение научно обоснованного Таким подхода К активированию поверхности растущих кристалловво время электроосаждения движущимися в электролите микрочастицамипозволяет дефектные особыми морфологическими выращивать кристаллы с признаками В виде многоатомных ступеней роста, пентагональной симметрии, высокой концентрации ребер и вершин, а так же обеспечивает удельной поверхности медного покрытия на микросетке. увеличение Описанный способ выращивания дефектных кристаллов с развитой поверхностью нами запатентован (Патент РФ № 2613553 «Способ создания медных покрытий с развитой поверхностью»).

#### Выводы по третьей главе

1. Разработана технология получения медного порошка из частиц икосаэдрического габитуса, которая включает три основных методических этапа: специфику приготовления электролита, непосредственно методику самого процесса электроосаждения частиц нужных морфологических форм и методику извлечения частиц порошка с поверхности катода.

2. Разработан авторский способ выращивания медных кристаллов в виде пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста. Особенностью разработанной авторской методики являются подобранные и теоретически обоснованные размеры частиц активатора, время и периоды механического воздействия на растущий медный осадок во время электроосаждения.

3. Обнаружено, что на особенности морфологии поверхности медных кристаллов выращенных во время электроосаждения с механической активацией влияют концентрация и размеры абразивных частиц активатора. Морфология формирующихся кристаллов зависит от:

- концентрации частиц активатора в электролите;

 распределения частиц активатора по размерам в самом активирующем порошке;

156

- особенностей перемешивания абразивных частиц активатора (на начальном этапе или периодически).

4. Теоретически и экспериментально показано, что абразивные частицы активатора являются причиной возникновения дефектных участков на поверхности растущего кристалла, которые в свою очередь являются генетической причиной и влияют на формирование особой морфологии поверхности самих кристаллов.

5. Показано, что только частицы активатора, имеющие определенный размер (порядка 20 мкм) и движущиеся в электролите с определенной скоростью (≈ 3 м/с) способны сформировать в растущем медном кристалле дефекты дисклинационного типа (ДДТ), наличие последних в растущих кристаллах, влияет на формирование специфической огранки и особой морфологии поверхности кристаллов.

### Глава 4 Эволюция морфологии поверхности, особенности строения и механизмы роста пентагональных пирамид (ПП) и конусообразных кристаллов (КК) с многоатомными ступенями роста

В четвертой главе представлены результаты исследования морфологии поверхности и внутренней структуры дефектных кристаллов в виде пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с многоатомными ступенями роста, полученных в процессе электроосаждения меди, с механической активацией. Проведен сравнительный анализ размеров кристаллов, формирующихся в процессе электроосаждения при разных условиях электролиза (с применением механической активации и без нее). Показана эволюция морфологии поверхности во время роста пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста, а так же конусообразных кристаллов, имеющих ярко выраженную слоисто-ступенчатую структуру. Предложены механизмы роста ПП и КК.

# 4.1 Начальные стадии формирования пентагональных пирамид (ПП) и конусообразных кристаллов (КК) с многоатомными ступенями роста

Проанализируем особенности формирования и эволюцию морфологии поверхности во время роста медных кристаллов при электроосаждения с механической активацией катода на начальном этапе электрокристаллизации меди. Для повторяемости экспериментов электроосаждение во всех случаях осуществлялось на микросетки с размером ячеек от 40 до 90 мкм, с применением активатора № 1 (таблица 3.2, глава 3), при этом применялся следующий режим осаждения: перенапряжение на катоде  $\eta = 160$  мВ, время осаждения 900-1200 с.

Микроскопические исследования микросеток с электроосажденными на них медными кристаллами показали [212], что на начальном этапе электроосаждения (по истечении примерно 20 секунд от начала электрокристаллизации) на микросетке формируются отдельные кристаллы с ярко выраженной огранкой (рисунок 4.1 а, б), локализация которых связана с особенностями поверхности микросетки-катода (дефектами поверхности и местами перекрестья нитей микросетки). При этом наблюдается разброс кристаллов меди по размерам от 300 нм до 1,4 мкм (рисунок 4.1 б).





По истечении 30 секунд, размеры кристаллов увеличиваются и при достижении размеров 1,5 мкм и выше, они начинают приобретать огранку (рисунок 4.1 в, г).

Через 60 секунд, после начала электроосаждения размеры кристаллов меди достигают в среднем 2,7 – 3,7 мкм и на них начинают в большом количестве формироваться конусы (рисунок 4.2 а). Это может быть связано с наличием в них определенного типа дефектов, которые успели к этому времени образоваться в растущих кристаллах под действием движущихся частиц активатора и изменяющейся скорости диффузии ионов меди из-за перемешивания электролита. По нашему мнению, это и есть те условия, благоприятствуют росту преимущественно конусообразных которые определенных кристаллографических кристаллов В направлениях.

Электронно-микроскопические изображения поверхности конусов (рисунок 4.2 б, в), показали, что они на данной стадии электрокристаллизации имеют в основном гладкие боковые грани. Далее (следующие 30 секунд электролиза) происходит достаточно интенсивное формирование конусов и образование из кристаллов сплошного покрытия.

Экспериментально обнаружено, что при данном режиме электроосаждения из электролита с активатором № 1 за первые 90 секунд электроосаждения на микросетке-носителе успевают сформироваться в покрытии преимущественно два вида медных микрообъектов: медные микрокристаллы, не имеющие ярко выраженной огранки и микрокристаллы с конусами, у которых еще отсутствуют ступени роста.



Рисунок 4.2 – Результаты микроскопических исследований эволюции кристаллов меди в процессе их роста на поверхности микросетки из нержавеющей стали:

а - в) после 60 секунд электроосаждения; г - е) после 120 секунд электроосаждения

Экспериментально обнаружено, что только по окончании 120 секунд от начала электроосаждения наблюдается начало формирования пентагональных пирамид с ярко выраженными ступенями роста (рисунок 4.2 г - е), а также конусов с иерархической слоисто-ступенчатой структурой. Поэтому имеет смысл говорить о том, что примерно 100-120 секунд, это то, минимально необходимое время, в течение которого возникают, в растущих кристаллах условия (назовем их генетическими предпосылками) для начала формирования пентагональных пирамиди конусообразных кристаллов с многоатомными ступенями роста.

В следующий период электроосаждения (120-150 секунд) размеры кристаллов в радиальном направлении существенно не меняются, однако происходит интенсивный рост кристаллов в направлении (110), интенсивное формирование слоисто-ступенчатой структуры у конусообразных кристаллов и формирование ступеней роста у пентагональных пирамид. Увеличение времени электроосаждения (до 180 секунд) приводит к дальнейшему росту кристаллов (рисунок 4.2 г - е). С течением дальнейшего времени электроосаждения (свыше 200 секунд) новые центры электрокристаллизации образуются не только на поверхности микросетки, но и на дефектной поверхности уже сформировавшихся кристаллов (фактор Ю.Д. Гамбург [146] п. 1.5, глава 1).

Эксперименты показали (рисунок 4.3), что через 180 секунд электроосаждения специфические особенности морфологии кристаллов в покрытии в основном сформировались. Дальнейшее электроосаждение приводит к появлению более четкой огранки, увеличению размеров кристаллов, формированию более высоких ступеней роста у пирамид и конусов, и в целом к увеличению толщины медного покрытия, состоящего из этих конусов, пирамид.

Таким образом, проведенные исследования эволюции морфологии медных кристаллов во время их роста при электрокристаллизации с механической активацией, позволяют сделать вывод, что формирование морфологических особенностей медных кристаллов на микросетках из нержавеющей стали во время активации на начальных стадиях электрокристаллизации происходит в первые 180 секунд электроосаждения. Затем происходит их рост без существенных морфологических изменений.

На рисунке 4.3 в, г показана развитая поверхность медного покрытия, состоящего из кристаллов имеющих конусообразную форму и ступенчатую

морфологию, сформировалась через 900 c которая OT начала электроосаждения. Для увеличения массы меди на микросетке-носителе, можно увеличить время электроосаждения до 1200 с. Однако, осаждение 1200 секунд целесообразно требует свыше не т.к. расхода меди электроэнергии и электролита, и не приводит к существенному увеличению удельной поверхности самого покрытия.



Рисунок 4.3 - Морфология поверхности меди: а, б) через 180 секунд; в, г) через 900 с и 1200 с от начала электроосаждения соответственно

Особо следует отметить эксперименты, в которых были проведено сравнение морфологии поверхности и размеров кристаллов меди в покрытии, полученных при одинаковых условиях электроосаждения (перенапряжение, время электроосаждения, температура и кислотность электролита), но в одном случае без применения механической активации, а в другом с ее использованием.

Электроосаждение меди при выбранных условиях в течение первых 30 секунд от начала электроосаждения с механической активацией приводит к росту кристаллов различной морфологии размерами до 3 мкм (рисунок 4.4 а).

Активация растущих кристаллов при этом способствует их ускоренному росту (рисунок 4.4 а) и влияет на морфологию поверхности и размеры. При отсутствии активации абразивными частицами за этоже время формируются кристаллы сферической формы, без выраженной огранки и меньшего размера (рисунок 4.4 б).



Рисунок 4.4 - Кристаллы меди на микросетке из нержавеющей стали через 30 секунд после начала электрокристаллизации: а) с активацией катода; б) без активации катода

Детальные электронно-микроскопические исследования кристаллов позволяют говорить, что уже через 30 секунд от начала электрокристаллизации с механической активацией растущих кристаллов, начинает формироваться специфическая огранка кристаллов, в то время как без активации такая огранка не возникает (даже после более длительного электроосаждения при выбранном режиме электролиза).

Ниже, на рисунке 4.5 а, бприведены для сравнения гистограммы распределения кристаллов по размерам при времени осаждения 10 и 30 секунд от начала электрокристаллизации [210]. По оси ординат отложена величина приведенного содержания кристаллов данного размера в образце:

$$P = \left(\frac{n}{n_0}\right) \cdot 100\% \tag{4.1}$$

где n – число кристаллов имеющих размер из указанного интервала величин;  $n_0$  – общее число измеренных кристаллов в покрытии

Как видно из гистограммы (рисунок 4.5 а) уже в течение первых 10 секунд осаждения с применением механической активации размеры, кристаллов меди, формирующиеся на микросетке в среднем больше в 1,78





Рисунок 4.5 - Гистограммы распределения частиц по размерам на микросетке из нержавеющей стали: а) через 10 секунд; б) через 30 секунд после начала электроосаждения

Такая разница в размерах может быть связана с тем, что во время механической активации, на поверхность катода воздействует одновременно два фактора: движущиеся частицы абразива, которые способствуют образованию ювенильных участков на поверхности растущих медных кристаллов, где и происходит, по нашему мнению, формирование дефектов кристаллического строения, а движущийся при этом электролит (за счет его перемешивания) способствует более ускоренной диффузии ионов меди к местам роста. Поэтому, за одно и то же время, при механической активации образуются более крупные кристаллы (рисунок 4.5), чем в случае отсутствия этих дополнительных факторов.

Далее более крупные частицы абразива начинают, под действием силы тяжести, оседать на дно электролитической ячейки и происходит частичное "расслоение" электролита (см. методику п. 3.2). Так как взвешенных в объеме абразива электролита частиц становится меньше, то И число мест воздействия с ИХ стороны на поверхность растущих кристаллов (концентрация центров электрокристаллизации) уменьшается. Поэтому не образуется мелкокристаллическая структура меди. При этом уменьшается и скорость движения самого электролита, следовательно, уменьшается скорость поставки строительного материала к растущей поверхности кристалла и кристаллы начинают приобретать конусообразную форму. Без механической активации и перемешивания электролита поступление ионов меди происходит с меньшей скоростью иболее равномерно в течение всего времени электроосаждения.

К таким же выводам мы приходим, анализируя графики изменения силы тока с течением времени во время электроосаждения меди (рисунок 4.6) и производя оценку количества электроосажденной меди, используя закон электролиза (Фарадея). Площадь поверхности ограниченной графиком и осями силы тока и времени (рисунок 4.6) пропорциональна количеству осажденной меди на катоде.

Согласно графикам, именно в течение первых 400 секунд электроосаждения идет наибольший прирост меди на катоде. Далее через 450-500 секунд (это время когда можно визуально наблюдать «расслоение» электролита) изменение силы тока с течением времени становится практически одинаковым в обоих случаях.

Согласно закону электролиза (Фарадея) масса осаждённого на электроде вещества:

$$m = C\frac{A}{n} \cdot I \cdot t, \tag{4.2}$$

где A - атомная масса, n – валентность, C - постоянная величина, для меди - 1036·10<sup>-11</sup> кг/(A·c),  $C\frac{A}{n} = k$  - электрохимический эквивалент (для меди - 0,33·10<sup>-6</sup> кг/Кл).

Тогда прирост массы меди за одно и то же время  $\Delta t$ , будет определяться изменением силы тока между анодом и катодом:

$$\Delta m = k \cdot \Delta I \cdot \Delta t \tag{4.3}$$

Согласно теории электролиза уравнение Фарадея (4.3) предусматривает 100% выход по току, который на практике не всегда релизуется. Реальная масса электроосажденного металла может быть меньше, чем теоретически рассчитанная по уравнению Фарадея. Причина заключается в том, что в процессе электролиза одновременно могут протекать и сопутствующие реакции в электролите или на подложке, в частности, выделение водорода на электроосажденном металле, не полное восстановление многовалентных ионов и др. [146].



Рисунок 4.6 – Графики I(t) полученные при электроосаждении меди на микросетки из нержавеющей стали без механической активации (a); с механической активацией (б)

Поэтому проведем лишь оценку массы меди на микросетке - катоде в условиях механической активации и без нее за 1200 с от начала электроосаждения, используя экспериментальные данные.

Согласно теории, чем меньшее количество электричества протекает между медным анодом и микросеткой в электролитической ячейке за фиксированный промежуток времени, тем меньший прирост массы имеют кристаллы. В нашем случае механическая активация позволяет увеличить примерно на 30% выход по массе при одинаковых прочих условиях электроосаждения ( $\Delta m_{5eзактив} \approx 33,3$  мг;  $\Delta m_{c актив} \approx 44,6$  мг).

СЭМ изображения морфологии поверхности медных покрытий, выращенных через 180 и 900 секунд электроосаждения, показали (рисунок. 4.7), что поверхность медного покрытия без механической активации существенно отличается от морфологии поверхности электроосажденной меди, выращенной при тех же условиях электролиза, но с применением механической активации растущих кристаллов (рисунок 4.3 а в).





Рисунок 4.7 - Микрофотографии поверхности меди на микросетке из нержавеющей стали, полученной без применения механической активации: а) через 180 секунд; б) через 900 секунд после начала электроосаждения

Таким образом, эксперименты позволяют утверждать, что именно механическая активация на начальных этапах электрокристаллизации меди на катоде, является причиной формирования особенностей морфологии поверхности электроосажденных микрокристаллов (в виде пентагональной симметрии и ступеней роста).

Исследования морфологических особенностей поверхности кристаллов меди в покрытии позволили выявить три основных типа кристаллов, образующихся на микросетке (рисунок 4.8 a) В процессе электрокристаллизации с механической активацией на начальных этапах электроосаждения: пентагональные пирамиды с нерасщепленной (одной) многоатомными ступенями роста (рисунок 4.8 б, вершиной И в), конусообразные кристаллы, имеющие слоисто-ступенчатое строение (рисунок 4.8 г, д) и пентагональные пирамиды, имеющие расщепленную (две) вершину (рисунок 4.8 е).



Рисунок 4.8 - Морфология покрытия икристаллов в нем, полученных методом электроосаждения с механической активацией: а) покрытие из ПП и КК; б, в) ПП с нерасщепленной вершиной; г, д) КК, имеющие многоатомные ступени роста; е) ПП с расщепленной вершиной

Все эти кристаллы растут вдоль направления <110>, все они имеют развитую поверхность в виде многоатомных ступеней роста (рисунок 4.8). Объяснить образование в процессе роста при электрокристаллизации на поверхности кристаллов многоатомных ступеней роста исходя из дислокационных представлений невозможно. Согласно теории Франка (глава

1) спиральный рост кристаллов (рисунок 1.18 в) происходит с образованием одноатомных ступеней роста.

# 4.2 Особенности строения и механизм формирования конусообразных кристаллов с развитой слоисто-ступенчатой морфологией

Применяя лазерную конфокальную микроскопию, мы провели измерения и построение профиля конусообразных кристаллов и определили некоторые закономерности в распределении ступеней роста по глубине и высоте (рисунок 4.9).

На рисунке 4.9 а, показан полученный нами профиль одного из выбранных конусообразных кристаллов (КК) для определения высоты ступеней при помощи лазерного микроскопа, а на рисунке 4.9 б предложена схема его профиля с номерами измеренных ступеней роста [215]. Результаты измерений показали, что высота и глубина ступеней в процессе роста кристалла уменьшается. Причем глубина ступеней КК (рисунок 4.9 б) уменьшается значительно медленнее, чем их высота.



Рисунок 4.9 - 3D изображение профиля КК (а), схема его профиля (б) [215]

Это может быть связано с тем, что перемешивание электролита с абразивными частицами осуществлялось лишь на начальных этапах электрокристаллизации, затем движение электролита происходило некоторое время за счет инерции с убывающей скоростью и полностью прекращалось. Это приводило к уменьшению скорости поступления ионов меди к

169

растущему кристаллу, что в конечном итоге привело к формированию конуса и равномерному нарастанию ступеней одинаковой высоты.

Дальнейшие исследования размеров ступеней роста большого количества КК (растущих на одном образце), выявили особенность: размеры первых ступеней (рисунок 4.9 б) зависят от размеров кристаллов (рисунок 4.10), зато размеры ступеней ближе к вершине КК становятся практически одинаковыми (рисунок 4.10)И почти не зависят OT высоты сформировавшегося за это время кристалла [215].



Рисунок 4.10 – Графики распределения ступеней по высоте (а) и глубине (б) для КК разного размера: ряд 1 - средняя высота пирамиды 9,0 мкм; ряд 2 - средняя высота пирамиды 7,2 мкм; ряд 3 - средняя высота пирамиды 4,5 мкм

Вероятно, это может быть связано с особенностями перемешивания электролита на начальных этапах электрокристаллизации. Формирование одних кристаллов будет происходить достаточно быстро за счет диффузионного присоединения ионов меди из электролита и ад-атомов по боковым граням кристалла к зоне роста. Скорость диффузии в этом случае значительно выше за счет перемешивания электролита, т.к. при этом не происходит быстрого обеднения ионами меди прикатодного слоя электролита. Формирование других кристаллов происходит уже при другой скорости диффузии ионов меди (перемешивание отключено) И, следовательно, высота ступеней во время роста конусообразных кристаллов будет меньше.

В конце электроосаждения, когда произошло полное "расслоение" электролита (см. методику п. 3.2), дальнейший рост всех КК будет происходить при одинаковых стационарных условиях электролиза и нарастание ступеней должно быть приблизительно одинаковым у всех КК (рисунок 4.10). Поэтому появляются различия в размерах и морфологии поверхности КК в одном образце.

Аналогично (но более четко выражено) распределены ступени роста по высоте и глубине в пентагональных пирамидах.

В ряде случаев можно было наблюдать, что уменьшение высоты ступеней некоторых ПП с нерасщепленными вершинами по мере их роста происходит более медленно, чем у других (рисунок 4.10). Для объяснения этого экспериментального факта, было решено провести детальные исследования морфологии поверхности вершин пентагональных пирамид.

Исследования строения нерасщепленных вершин пирамид показали (рисунок 4.11), что у одних пентагональных пирамид на вершинах можно наблюдать двухгранные углы, сходящиеся в центре вершины (рисунок 4.11 а, б), а у других вершина плоская (рисунок 4.11 в, г).







6 T

Рисунок 4.11 - Особенности строения вершины пентагональных пирамид

Замечено, что пентагональные пирамиды, имеющие вершину со сходящимися двухгранными углами, за время электроосаждения достигают более крупных размеров, в отличие от ПП с плоской вершиной. Кроме этого замечено, что боковые грани {111} ступеней роста (рисунок 4.11 б, в) имеют достаточно гладкую поверхность И практически не содержат, так называемых, фасеток, которые часто наблюдаются у пентагональных призм и пирамид, выращенных на дефектах подложки дисклинационного типа без применения механической активации растущей поверхности кристалла (рисунок 1.33, глава 1). Лишь у самой вершины пирамиды можно иногда наблюдать слабое фасетирование ступеней.

Различия в высоте ступеней и самих пирамид, сформировавшихся примерно за одно и то же время, вероятно, могут быть связаны с тем, что обычно из раствора электролита рост кристалла происходит послойно из двумерных зародышей. В этом случае ионам меди энергетически выгодно в первую очередь разместиться в двухгранных углах, поэтому в результате диффузии ионов меди из объема электролита, а также диффузии ад-атомов по боковым граням пирамиды (рисунок 4.12) рост кристаллов будет происходить быстрее, и размер ступеней будет убывать с высотой медленнее, а рост самой пирамиды будет происходить интенсивнее.



Рисунок 4.12 - Схема роста вершины пентагональной пирамиды со сходящимися двухгранными углами

*Механизм формирования конусообразных кристаллов.* Электронномикроскопические исследования показали, что КК состоят из кристаллов, насыщенными двойниковыми прослойками, причемконцентрация двойниковых прослоек ограненных когерентными границами типа <112>{111} максимально возможная (рисунок 4.13 а), она определяет прочность, твердость и шероховатость поверхности этих кристаллов.

При электроосаждении меди происходит послойный рост кристаллов из двумерных зародышей (рисунок 4.13 б) [211-213]. Предположим, что при нарастании атомного слоя металла на подложке (110) во время электролиза, частицы абразива массой m, воздействуя, на всегда имеющуюся, на поверхности растущего кристалла, пленку адсорбата со скоростью V, создают условия образования на плоскости {111}, вдоль направления ОС, в частности оборванной в т. О двойниковой ростовой границы (рисунок 4.13 в).



Рисунок 4.13 – Конусообразные кристаллы (а), двойниковые прослойки, ограненные двойниковыми границами (б), схемы образования и роста дефектов двойникового типа (ве) в КК с субструктурой и развитой поверхностью

Предположим, что плоскость, на которой образовался оборванный двойник ОС, является плоскостью двойникования {111}, а направление двойникования <112> лежит в этой плоскости и совпадает с OC, то возможно проскакивание оборванного двойника через весь кристалл (рисунок 4.13 г, д) оборванная двойниковая граница превращается в сквозную (т.е. И проскакивает через все зерно) [216]. Это становится возможным тогда, когда кристаллы, содержащие двойниковую границу <112>{111} вырастут до десятых долей микрометра, а напряжение  $\sigma_{xy}$ , созданное оборванной двойниковой границей, станет больше критического напряжения сдвига  $\tau_{ca}$  $(\sigma_{xy} > \tau_{cg})$ . В этом случае вступает в работу полюсный механизм двойникования и происходит релаксация запасенной в кристалле упругой энергии от оборванной двойниковой границы, посредством многократного испускания в направлениях <112> двойникующих дислокаций типа 1/6 <112>, а двойниковые границы превращаются в двойниковые прослойки (рисунок 4.13 а).

Двойниковые прослойки пронизывают все зерно, в процессе роста кристаллов они распространяются по направлению <112>, по бокам ограничены когерентными границами {111}. Эксперименты показали, что они являются одним из самых распространенных структурных элементов электролитической меди, полученной при электрокристаллизации С применением механической активации (рисунок 4.13 б). Сами кристаллы (рисунок 4.13 а), содержащие двойниковые границы типа [112](111) и [112](111), растут преимущественно вдоль направления <110>. Это связано с тем, что двойниковые прослойки, имеющие ростовое происхождение образуют на поверхности кристалла входящий угол, где встраивание атомов в кристаллическую решетку является энергетически выгодным (рисунок 4.13 е). Преимущественный рост всего кристалла происходит в направлении <110> (рисунок 4.12) и этому способствует наличие входящего угла в вершине кристалла из двойниковых границ.

Многоатомные ступени роста образуются на боковой поверхности кристалла там, где на нее выходят двойниковые прослойки (рисунок 4.13 а). Высота ступеней коррелирует с толщиной двойниковых прослоек (рисунок 4.13 б), выходящих на поверхность кристалла и сильно зависит от скорости ионов меди к растущему кристаллу. Поэтому высота террас меняется от 0,5-1,0 мкм в начале образования кристалла до 0,01-0,05 в конце его роста (рисунок 4.10, 4.13 а).

Таким образом, конусообразная форма растущих кристаллов (рисунок 4.8 г, д, 4.13 а) обусловлена особенностями поставки строительного материала (ионов) к поверхности кристалла (перемешиванием электролита с абразивными частицами, которое после начала электролиза постепенно прекращается). А наличие слоисто-ступенчатого рельефа у конусообразных кристаллов связано с двойниковыми прослойками, выходящими на поверхность кристалла, которые образовались как результат воздействия абразивных микрочастиц разных размеров (рисунок 3.14).

## 4.3 Особенности строения и механизмы формирования пентагональных пирамид

Если наличие многоатомных ступеней роста у конусообразных кристаллов, не имеющих пентагональной симметрии, связано с образованием двойниковых прослоек в процессе их роста, то многоатомные ступени роста в ПП мы связываем с наличием в них дефектов дисклинационного типа, которые являются «генетической причиной» формирования особенностей морфологии таких кристаллов, в частности пентагональной симметрии.

Обычно кристаллы с осями симметрии пятого порядка растут при электрокристаллизации в особых условиях (при низких перенапряжениях, для меди порядка 50-80 мВ или добавлении в электролит ПАВ) [116-121,169-178]. В нашем случае причиной появления пентагональных пирамид, несомненно, является механическая активация. Наличие у пентагональных кристаллов высоких (иногда спиралевидных) ступеней роста невозможно объяснить дислокационными механизмами, поэтому мы многоатомные спиралевидные ступени роста связываем с присутствием в растущих кристаллах дисклинаций и дефектов дисклинационного типа [173,177,178].

Ранее обзоре 1)) [116-121,169-178] (как отмечалось В (глава многообразие пентагональных кристаллов микронных размеров, полученных в медных покрытиях, объяснялось наличием в них частичных семиградусных дисклинаций, а в работах [153-169] была теоретически обоснована эффективность применения дисклинационного подхода ДЛЯ анализа неоднородной упругой деформации, возникающей в пентагональных частицах и кристаллах микронных размеров. Дисклинационный подход для объяснения механизмов роста нитевидных микрокристаллов и пирамид с пентагональной симметрией использовался и в других работах [182,183]. Факт роста пентагональных кристаллов до размеров в десятки микрометров, теоретически объяснялся [217-220] релаксацией полей упругих напряжений связанных с ДДТ в кристаллах. В работах [105,220,221] представлены наблюдаемые экспериментально каналы релаксации полей упругих напряжений в плоских пентагональных микрокристаллах серебра и меди, доказана неразрывная часть пентагональной симметрии с дисклинациями. А работах [116-121,123,220,221] отмечено, что атрибутом в основным пентагональной симметрии является наличие дисклинации в кристаллах.

В нашем случае, микрокристаллов, полученных для электроосаждением с механической активацией, наличие пентагональной симметрии, высоких ступеней роста у пирамид, позволяет предположить, что они содержат дефекты дисклинационного типа, которые и являются той формирования особой морфологии «генетической причиной» таких кристаллов.

С целью подтверждения этих предположений были проведены детальные структурные исследования как самих кристаллов, имеющих пентагональную симметрию и высокие ступени роста, так и покрытий, фольг из них. Для проведения структурных исследований мест роста пентагональных пирамид была проведена их электрополировка в 60% ортофосфорной кислоте в течение примерно 2-3 минуты со стороны растущего кристалла.

В связи с тем, что процесс электрополировки связан с существованием граничной пленки непосредственно прилегающей к поверхности медной фольги, а толщина такой пленки в местах образования конусов и пирамид, как правило, самая минимальная, то именно на этих участках градиент концентрации ионов, находящихся в диффузионном слое был выше, а сам процесс удаления ионов меди протекал быстрее. Поэтому более высокая скорость растворения конусов и пирамид в покрытии привела к сглаживанию неровностей поверхности (рисунок 4.14).



Рисунок 4.14 - Пентагональная пирамида с многоатомными ступенями роста: с нерасщепленной вершиной (а), ее место роста после электрополировки (б), с расщепленной вершиной (в), ее место роста после электрополировки (г)

Электронно-микроскопические исследования показали, что при электрокристаллизации с применением механической активации

формируются пентагональные пирамиды двух типов: с одной (нерасщепленной) вершиной (рисунок 4.14 а) и расщепленной вершиной (рисунок 4.14 в).

Детальное рассмотрение мест роста пентагональных пирамид (рисунок 4.14 б, г) показало, что они образуются в месте, где сходятся пять двойниковых границ, т.е., согласно нашему предположению, на пентагональных кристаллах (ПК), которые формируются на подложке в процессе электрокристаллизации с применением механической активации и содержат в исходном состоянии оборванную ростовую двойниковую границу (дефект дисклинационного типа).

В связи с этим детально рассмотрим механизм формирования и структуру таких пентагональных кристаллов, а затем механизмы роста на них пентагональных пирамид.

Ранее В работах [97,177,178] уже рассматривался механизм образования и роста усеченных пентагональных пирамид и призм, имеющих многоатомные ростовые террасы, состоящие из фасеток, которые вырастали на дефектах дисклинационного типа специально созданных в подложках (раздел 1, п. 1.5). Было показано, что усеченные пентагональные пирамиды и призмы могут расти в вершине трещины [97,177,178] (рисунок 1.32 а), на двойниковых вставках крупных медных пентагональных кристаллов [97,177,178] (рисунок 1.32 б), в местах выхода частичных дисклинаций и в центре сравнительно крупных пентагональных кристаллов (рисунок 1.32 в) [97,177,178].

Согласно ранее проведенным исследованиям [97,177,178], было установлено, что для образования и роста таких пентагональных объектов, необходимо сначала создавать катоды – подложки, которые бы заведомо содержали дефекты дисклинационного типа, а уже на них (при строго фиксированных условиях электроосаждения) выращивать пентагональные микрообъекты. В частности, пентагональные пирамиды (рисунок 1.32 а) и призмы (рисунок 1.32 б) выращивались при нестационарных условиях электроосаждения) [93]. В работах [116,124,222-225]

описаны способы и механизмы создания дефектов дисклинационного типа в электролитических фольгах [224,225] и механизмы образования крупных пентагональных плоских кристаллов [93,116]. Именно такие кристаллы в дальнейшем в работах [97,177,178] рассматривались как один из вариантов подложки для выращивания пентагональных пирамид и призм с многоатомными ступенями роста.

Однако, в силу необходимости создания специальных мест их роста в подложках и точной фиксации технологических параметров электроосаждения, все эти пирамиды и призмы образовывались в процессе электроосаждения в очень узком интервале перенапряжений и плотностей тока и носили не систематический характер.

В данном разделе предлагаются механизмы образования и роста пентагональных пирамид имеющих дефектную структуру и слоистоступенчатый рельеф без предварительного создания в подложках дефектов дисклинационного типа, а лишь за счет механической активации поверхности растущих на катоде кристаллов абразивными частицами активатора во время электрокристаллизации металла.

### 4.3.1 Механизм формирования и структура пентагональных кристаллов

Для того, чтобы создать развитую поверхность у кристаллов, растущих в процессе электрокристаллизации в виде многоатомных ступеней роста, необходимо превратить запасенную в объеме кристаллов упругую энергию в поверхностную. Для этого надо чтобы металлические частицы уже в исходном состоянии, содержали высокоэнергетические дефекты кристаллического строения, имели фрагментированную структуру и обладали большим запасом упругой энергии.

Для реализации этой идеи кристаллы меди выращивали методом электроосаждения, а их механическую активацию движущимися абразивными частицами осуществляли непосредственно в процессе электролизас целью создания в кристалле исходной дефектной структуры.

179

Для реального кристалла, имеющего субструктуру и содержащего дефекты кристаллического строения, равновесная форма - это форма, при которой кристалл имеет минимум свободной объемной и поверхностной энергии

$$\frac{\rho}{M} \sum V_i \mu_i + \sum S_i \gamma_i = min, \text{при}V = \text{const}[194], \qquad (4.4)$$

где первое слагаемое уравнения – это свободная объемная энергия кристалла (энергия всех дефектов ростового происхождения и вызываемых ими ростовых напряжений (взаимодействий)); второе слагаемое уравнения – свободная поверхностная энергия,  $\gamma_i$  – молярная свободная энергия *i*-го субструктурного элемента,  $\rho$  – плотность и M - молекулярная масса материала;  $V = V_1 + V_2 + V_3 + ... + V_i$  – объем кристалла, где  $V_i$  – объем его структурных составляющих,  $\mu_i$  – их мольная доля.

Расчеты показывают, что упругой энергии, связанной с дефектами, особенно дефектами дисклинационного типа В виде оборванных высокоугловых границ, достаточно для увеличения поверхности кристалла на 2-3 порядка. Таким образом, чтобы реализовать идею, связанную с трансформацией, запасенной в кристалле объемной упругой энергии в поверхностную, нужно выращивать кристаллы, содержащие ростовые дефекты дисклинационного типа, являющиеся источниками дальнодействующих полей напряжений. В процессе роста самого кристалла будет расти и упругая энергия, связанная с дисклинационными дефектами (Ед ~ R<sup>2</sup>, где R - размер кристалла), наступит момент, когда произойдет релаксация запасенной в объеме энергии.

Рассмотрим, как это может происходить с точки зрения дисклинационных представлений. Предположим, что на поверхность растущего кристалла (медную наночастицу) воздействует абразивная микрочастица массой m, движущаяся со скоростью V, которая способствует образованию в растущем на начальной стадии электрокристаллизации нанокристалле дефекта дисклинационного типа, в частности, оборванной ростовой двойниковой границы (рисунок 4.15 а). Это возможно, если
двойниковая граница ростового типа образовалась в плоскости {111} по направлению <110>. В этом случае граница распространиться через весь кристалл с помощью двойникующих дислокаций не может, поэтому является оборванной (заторможенной). По упругой энергии, своему дальнодействующему полю напряжений оборванная двойниковая граница <110> {111} типа эквивалентна высокоэнергетическому дефекту дисклинационного типа – частичной дисклинации мощностью ω=70° (рисунок 4.15 которой a), энергия находится выражения ИЗ (Владимиров И.В., Романов А.Е.):

$$E_{70} = \frac{G\omega^2 R^2}{4\pi (1 - \nu \upsilon)} l, \tag{4.5}$$

где *R*- размер кристалла, *l* – длина дисклинации.



Рисунок 4.15 – Трехмерная схема образования ростовой оборванной двойниковой границы (а) и плоского ПК при электрокристаллизации меди с механической активацией (б); электронно-микроскопическая картина плоского пентагонального кристалла и электронограмма от центра кристалла (в); микрофотографии плоских пентагональных кристаллов электролитической меди: с нерасщепленным узлом (г) и расщепленным узлом (д) [93]

Для образования в растущем нано- или микрокристалле такого дефекта необходимо, чтобы энергия движущейся в электролите абразивной микрочастицы была больше энергии образования дефекта. В нашем случае скорость абразивных частиц была порядка 0,3 м/с, а их масса  $4 \cdot 10^{-10}$  кг, тогда энергия движения будет порядка  $2 \cdot 10^{-11}$  Дж, а оценка энергии оборванной двойниковой границы дала значение порядка  $10^{-4}$  Дж/м. Этого достаточно, чтобы от удара о растущий кристалл абразивной частицы образовался дефект дисклинационного типа в виде оборванной двойниковой границы длинной 0,1 мкм.

Именно на этой идеи основывалась авторская методика получения пентагональных пирамид методом электроосаждения с использованием механической активации. При этом для создания в растущем кристалле обычно деформационных двойников <112> {111} нужны любые микрочастицы активатора, а для создания оборванных ростовых границ типа <110> {111} необходимы только сравнительно крупные (порядка 20 мкм) частицы активатора.

Таким образом, во время электроосаждения с механической активацией сравнительно крупные частицы абразива создают условия образования, например, на плоскости (111), вдоль направления ОС оборванной в точке О двойниковой границы (рисунок 4.15 а). Если оборванный двойник образовался в плоскости {111}, которая расположена под углом **35°16'** к плоскости подложки, то двойникование вдоль направления (**1**10), которое является линией пересечения плоскостей (111) и (110) исключено, тогда образуется заторможенный двойник <110> {111} (рисунок 4.15 а) Поле от такого заторможенного двойника эквивалентно полю дальнодействующих напряжений от частичной дисклинации мощностью  $\omega = 70°32'$ . Энергия оборванной двойниковой границы (4.5) сильно зависит от размера кристалла *R* и ее длины *l*. В процессе роста кристалла до микронных размеров должна произойти релаксация упругой энергии от оборванной границы.

Для объяснения механизма последующего механического двойникования и формирования пентагонального кристалла (ПК),

воспользуемся физико-математической моделью, описанной в работах [3,226]. Для этого возьмем тонкую электролитическую фольгу и вырежем диск-кристалл толщиной h и радиусом R, который содержит клиновую дисклинацию (рисунок 11 а). В случае, когда клиновая дисклинация содержится в центре диска-кристалла, напряжения от нее  $\sigma_{xy}$ , (рисунок 4.15 а), имеют вид (В.И. Владимиров, А.Е. Романов) [3,226]:

$$\sigma_{xy} = \frac{G\omega(1-\nu)}{4\pi} [x^2 + y^2] \ln[\frac{x^2y^2}{R^2} + \frac{(x^2 + y^2) - R^2}{R^2}]$$
(4.6)

где  $\omega$  - мощность дисклинации, G – модуль упругости материала,  $\nu$  - коэффициент Пуассона. Если напряжения  $\sigma_{xy}$  созданные в растущем кристалле оборванной двойниковой границей (рисунок 4.15 а) превысят напряжение сдвига  $\tau_{\pi B}$  [227 C.50]:

$$\tau_{\rm dB} = \frac{\gamma_{111}}{b} + \frac{Gb}{2h'} \tag{4.7}$$

где b - вектор Бюргерса двойникующей дислокации,  $\gamma_{111}$  – удельная энергия двойниковой границы, то это может привести в работу механизм двойникования по направлениям <112> путем испускания от линии обрыва <110> в двух направлениях <112> в плоскости {111} (рисунок 4.15 б), двойникующих дислокаций типа 1/6<112> [228].

Сдвиг при двойниковании произойдет в одну сторону, в силу того, что направление двойникования, в отличие от направления скольжения, полярно. Двойникование по плоскостям {111} создает в другой части кристалла новые ориентировки, по которым двойникование может повториться (рисунок 4.15 б). Образуются четыре двойниковые границы деформационного типа <112>{111} перпендикулярные подложке, которые фрагментируют кристалл <110>{111} Двойниковая граница ростового на сектора. типа на микрофотографиях (рисунок 4.15 г, д) и электронно-микроскопических картинах (рисунок 4.15 в) отличается по контрасту от других двойниковых границ деформационного типа, образовавшихся, как результат релаксации внутренних напряжений. Электронограмма от центральной части ПК

(рисунок 4.15 в) свидетельствует о том, что образовавшийся фрагментированный кристалл обладает осью симметрии пятого порядка.

Таким образом, чтобы в растущем нанокристалле образовалась оборванная граница, необходимо, чтобы энергия абразивной частицы взаимодействующей с катодом была больше энергии дефекта. Нанокристалл, содержащий оборванную двойниковую границу обладает большой запасенной в объеме упругой энергией, его дальнейший рост возможен только, если эта энергия релаксирует, например, путем двойникования, т.е. из кристаллов, содержащих оборванную границу, образуются ПК (рисунок 4.15 г, д). Кристаллы, содержащие оборванную двойниковую границу (дисклинацию) могут расти за счет поступающего к ним строительного материала (ионов меди) поэтапно:

а) на первом этапе – если они сохраняют толщину и фрагментируются, т.е. превращаются в плоские пентагональные кристаллы (рисунок 4.15 в, г);

б) на втором этапе – если кристаллы достигли толщины свыше 0,1 мкм, то в этом случае будет происходить релаксация энергии связанной с дисклинацией путем расщепления узла из пяти сходящихся двойниковых границ. При такой толщине кристалла уже возможно перемещение дислокаций, которое требуется для расщепления узла. Эксперименты это предположение подтвердили (рисунок 4.15 д).

Таким образом, пентагональные пирамиды (рисунок 4.8 б, в, е) могут расти на кристаллах двух типов соответственно: на плоских кристаллах с нерасщеплённым (рисунок 4.14 б, 4.15 г) и расщепленным пятерным узлом (рисунок 4.14 г, 4.15 д).

На базе Центра коллективного пользования Белгородского государственного национального исследовательского университета были проведены структурные исследования поперечного сечения двух видов пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста, имеющих нерасщепленную и расщепленную вершины (рисунок 4.14 а, в). Для этого при помощи ионной пушки готовился поперечный срез кристаллов в виде

пентагональных пирамид, а затем из него методом ионного утонения готовились тонкие фольги по методике, описанной в главе 2.

Пентагональные пирамиды с одной вершиной и пентагональные пирамиды с расщепленной вершиной имеют сходство в том, что те и другие формируются на пентагональном кристалле, на их поверхности наблюдаются многоатомные ступени роста, оба эти вида пирамид растут в направлении <110>, в их структуре имеются частичные дисклинации и большое количество двойниковых прослоек. Однако эти пирамиды существенно отличаются друг от друга по внутренней структуре и морфологии поверхности. Электронограмма от первой пирамиды (рисунок 4.16 а) имеет четкую пентагональную симметрию (рисунок 4.15 в). Пирамида состоит из секторов ПЯТИ отдельных (фрагментов), разделенных между собой двойниковыми границами, которые сходятся в одном узле (рисунок 4.16 б).



Рисунок 4.16 - Морфология поверхности пентагональной пирамиды (a), особенности ее внутреннего строения (б) и электроннограмма от нее (в)

Сами фрагменты содержат большое количество двойниковых прослоек, ориентированных вдоль <112> и ограненных с боков границами {111}. Структура и электронограмма от пентагональных пирамид, имеющих одну вершину (рисунок 4.16 а) свидетельствуют о том, что все большеугловые границы, разделяющие пирамиду на пять секторов (рисунок 4.16 б), являются двойниковыми. Это можно трактовать как преобразование одной оборванной двойниковой границы (70° частичной дисклинации) в 7° частичную дисклинацию и пять сходящихся к ней двойниковых грани. Процесс энергетически выгоден и детально описан еще в 1972 году в работах Де Витта):  $E_{70} \rightarrow E_7 + 5\gamma_{111}$  [162].

## 4.3.2 Механизм формирования пентагональных пирамид (ПП) с многоатомными ступенями роста и нерасщепленной вершиной на пентагональном кристалле (ПК)

Кристаллографический анализ ПК показал, что только четыре двойниковых границы типа <112>{111} перпендикулярных подложке (110), имеют общую ось зоны <110>. Пятая оборванная граница ростового происхождения наклонена к оси под углом  $\theta = 35^{\circ}16'$ . На оборванной ростовой двойниковой границе типа <110>{111} образуется ступенька, которая и является местом активного встраивания атомов в процессе электроосаждения металла (рисунок 4.17).



Рисунок 4.17 - Пентагональная пирамида с нерасщепленной вершиной (а), схема механизма образования в центре плоского ПК пентагональной пирамиды (б - г)

Рост пирамиды происходит путем послойного заполнения атомами плоскости {110}, начиная с границы <110>{111}. Заполнение происходит по спирали вокруг оси дисклинации <110>, с учетом энергетического ограничения по радиусу кристалла. Такой рост создает на поверхности пентагональной пирамиды ступени или террасы из атомных плоскостей типа {110} и {111}.

Пирамида растет преимущественно в высоту, т.к. вершина пирамиды содержит входящие двухгранные встраивание углы, куда атомов предпочтительнее. Кроме этого существуют энергетические ограничения роста пирамиды в радиальном направлении, обусловленные наличием в ней дисклинации. Наличие сформировавшегося на катоде в процессе электролиза плоского ПК с пятью двойниковыми границами (рисунок 4.15) способствует формированию на нем пентагональной пирамиды. Рост пентагональных пирамид, имеющих одну вершину, подобен росту кристалла на винтовой сверхдислокации с большим вектором Бюргерса, поэтому ступеньки роста имеют многоатомную толщину (рисунок 4.17).

# 4.3.3 Механизм формирования пентагональных пирамид (ПП) с расщепленной вершиной на пентагональном кристалле (ПК)

Что касается пирамид с расщепленной вершиной, то их структура существенно отличается, особенно в центральной части пирамиды (рисунок 4.18). Сложная структура центральной части пентагональной пирамиды, а следовательно, и пентагонального кристалла на котором она сформировалась (рисунок 4.18), свидетельствует о превращении ростовой оборванной двойниковой границы не в семиградусную частичную дисклинацию, а в дисклинационные дефекты меньшей мощности: частичные дисклинации и их диполи, что теоретически описано в работах [218,219,229]. В нашем случае, образовавшийся в процессе электроосаждения с механической активацией пентагональных кристалл (рисунок 4.18 б), как результат релаксации внутренних напряжений от оборванной двойниковой границы ростового происхождения, механического двойникования, процессе путем В дальнейшего роста уже в исходном состоянии имеет не один, а два узла, где сходятся оборванные двойниковые границы (рисунок 4.18 б). Расщепление одного стыка, где обрываются двойниковые границы на два энергетически выгодно (рисунок 4.15 д). Такое расщепление можно интерпретировать как преобразование частичной дисклинации В дисклинационные диполи (рисунок 4.15 б, 4.18 б). Последние, обладают меньшей упругой энергией и не создают больших дальнодействующих напряжений.

Образовавшиеся сектора не сходятся в узел, они разделенны двойниковыми границами типа <112> {111} содержат высокую концентрацию двойниковых прослоек и дислокаций (рисунок 4.18). Фрагментирование растущего кристалла, деформационными двойниковыми границами и расщепление узла, появление в секторах микродвойниковых собой представляет последовательные прослоек акты релаксации оборванной двойниковой границей напряжений, созданных исходной, ростового типа. Поэтому особенности структуры ПК, содержащего в оборванную двойниковую состоянии границу исходном ростового происхождения, образовавшуюся за счет воздействия абразивных частиц активатора во время электрокристаллизации, определяют его эволюцию в процессе дальнейшего роста.



Рисунок 4.18 - Пентагональная пирамида с расщепленной вершиной (а), электронномикроскопическая картина центральной части пентагонального кристалла (б) и электроннограмма от нее (в)

Таким образом, при формировании ПП с расщепленной вершиной фрагменты разделены двойниковыми границами и двойниковыми прослойками, которые не стыкуются в центре плоского пентагонального кристалла и при росте пирамиды, а образуют два узловых центра.

Ниже представлены дополнительные экспериментальные данные, подтверждающие нашу идею о том, что ПП растут на ПК, предварительно сформировавшихся на поверхности катода при механической активации под действием частиц активатора. В частности, замечено, что в медном покрытии можно наблюдать ПП у которых либо отсутствует стык отдельных секторов на одной оси, либо отсутствует один из пяти секторов, составляющих пентагональный микрокристалл (рисунок 4.19 а).



Рисунок 4.19 - Экспериментальные доказательства релаксации упругой энергии в пентагональных пирамидах, имеющих высокие ступени роста: отсутствие стыка секторов по двойниковой границе (СЭМ изображение и схема) (а, б); расщепление вершины пирамиды (СЭМ изображение и схема) (в, г).

При этом замечено, что пирамиды, у которых наблюдаются несовершенства в морфологии (открытый сектор, расщепление вершины), как правило, имеют средние размеры, превышающие 10 мкм. Так как зародышеобразование в процессе электроосаждения происходит не согласованно по времени, то одновременно на подложке можно наблюдать пентагональные кристаллы, имеющие размеры до 10 мкм и пентагональны кристаллы, которые за время электроосаждения успели вырасти до критических размеров (более 10 мкм). В результате чего произошли акты релаксации упругой энергии от дисклинации в виде открытого сектора или в виде расщепления узла дисклинации на два меньшей мощности.

Таким образом, экспериментальные данные, можно объяснить как продукт релаксации полей упругих напряжений, связанных с ДДТ в ПК. Как уже отмечалось ранее, экспериментально обнаружено, что пентагональная пирамида образуется на ПК, который содержит в центре частичную дисклинацию мощностью ( $\omega = 7^{\circ}20'$ ) и пять сходящихся на ней двойниковых границ (рисунок 4.14). При дальнейшем росте ПК в процессе электролиза упругая энергия в ПК, связанная с дисклинацией растет ( $E \sim \omega^2 R^2$ , где R -

радиус ПК, и следовательно, основания пирамиды) [229]. Поэтому устойчивость пентагональной симметрии в пирамидах, размеры которых превышают 10 мкм, может быть связана только с образованием в них дополнительных дефектов компенсирующих внутренние напряжения от дисклинации.

В работе [229] показано, что упругая энергия в пентагональном кристалле может быть ослаблена за счет возникновения клиновидной области, образованной системой двониковых границ. Это предполагает формирование частичной отрицательной клиновой дисклинации с углом клина  $\omega_1$ , соединенной с поверхностью кристалла с помощью системы из плоских дефектов в одном из тетраэдров. На ПК, у которого отсутствует один из секторов, формируется ПП, наследуя морфологию ПК. В результате чего, можно наблюдать пентагональные пирамиды, у которых отсутствует один из секторов (рисунок 4.19 а, б).

Наличие у пирамиды двух вершин (рисунок 4.19 в) можно так же объяснить, опираясь на дисклинационные модели [229], следующим образом. При определенных условиях квадратичная зависимость энергии дисклинации

от размера ПК вызывает энергетически благоприятное расщепление частичной дисклинации ( $\omega = 7^{\circ}20'$ ) на две дисклинации меньшей мощности ( $\omega^2 > \omega_1^2 + \omega_2^2$ ) с излучением дислокаций по одной из границ раздела <110> {111} (рисунок 4.15 д). При этом происходит смещение оси частичной дисклинации, которое приводит к уменьшению длины границ двойников (рисунок 4.19 г). При расщеплении исходной дисклинации снижается энергия системы [158,162]. На таком ПК формируется ПП с расщепленной вершиной, поэтому ПП вырастают до размеров существенно превышающих 10 мкм.

Для подтверждения теоретической модели (рисунок 4.44 г) образования двух вершин у пентагональных пирамид (рисунок 4.34 б, 4.43 в), были проведены исследования микроструктуры основания пирамиды, которые показали наличие в пентагональном кристалле расщепленного узла, где сходятся пять двойниковых границ (рисунок 4.43 г, 4.15 д).

Учитывая все изложенное выше, можно предположить одну из возможных последовательностей развития событий в процессе образования и роста пирамид во время электроосаждения с механической активацией.

Сначала на микросетке под действием движущихся в электролите абразивных частиц активатора формируются оборванные двойниковые границы происхождения, ИЗ пентагональные ростового а них микрокристаллы меди, содержащие дефекты дисклинационного типа. При достижении плоскими микрокристаллами критических размеров (более 10 мкм), происходит реализация одного из возможных механизмов релаксации упругих напряжений [97,219], в частности раскрытие одного из секторов или расщепление узла дисклинации. Далее уже на таком пентагональном микрокристалле происходит параллельно подложке нарастание пентагональных слоев - "террас", растущих дискретным последовательным присоединением к кристаллу, при этом формируются пентагональные пирамиды с многоатомными ступенями роста, у которых либо отсутствует один из секторов, либо имеются одна или две вершины роста.

191

#### Выводы по четвертой главе

1. При электрокристаллизации меди с применением механической активации растущих кристаллов, одновременно формируется три вида кристаллов: конусообразные кристаллы, и два типа пентагональных пирамид (с нерасщепленной вершиной и расщепленной вершиной);

2. Все формирующие кристаллы имеют сходства:

- конусообразную форму;

- преимущественный рост в направлении <110>;

- развитую поверхность в виде многоатомных ступеней роста;

- содержат высокую концентрацию двойниковых прослоек.

3. Отличия формирующихся кристаллов заключаются в следующем:

- Конусообразные кристаллы - это поликристаллы, состоящие из зерен, имеющих ГЦК-решетку и содержащие двойниковые границы и прослойки;

- Многоатомные ступени на поверхности конусообразного кристалла обусловлены наличием в них двойниковых прослоек выходящих на поверхность кристалла, высота ступеней коррелируется с шириной двойниковых прослоек;

- Пентагональные пирамиды - это монокристаллы, выросшие на пентагональных кристаллах, они разделены двойниковыми границами на фрагменты, содержат частичные дисклинации, их диполи, двойниковые прослойки и дислокации;

- Пентагональная симметрия и многоатомные ступени в пентагональных пирамидах связаны с наличием в них частичных дисклинаций.

4. В конусообразных кристаллах двойниковые прослойки образуются под действием абразивных частиц различных размеров, а для формирования ДДТ требуются сравнительно крупные частицы активатора, кинетическая энергия которых сравнима с энергией дефекта.

## Глава 5 Эволюция морфологии поверхности и структуры икосаэдрических частиц меди в процессе электрокристаллизации металла

В пятой главе представлены и проанализированы экспериментальные данные, характеризующие эволюцию медных икосаэдрических частиц в процессе роста. Показаны особенности строения икосаэдрических частиц (ИЧ) меди в виде совершенных икосаэдров (СИ) и усеченных икосаэдров (УИ) электролитического происхождения, предложен дисклинационный механизм их роста.

#### 5.1 Начальные стадии электрокристаллизации икосаэдрических частиц

В данном пункте главы ΜЫ рассмотрим начальные стадии электрокристаллизации икосаэдрических медных частиц и эволюцию морфологии поверхности в процессе роста, а так же особенности строения частиц, микронных размеров группы симметрии I<sub>h</sub>.(рисунок 5.1).





Signal A = InLens Photo No. = 7554

г

Рисунок 5.1 – Микрофотографии частиц меди: а, б) звездчатый многогранник (ЗПЧ); в) усеченный икосаэдр (УИ); г) совершенный икосаэдр (СИ)

Для проведения структурных исследований и последующей разработки механизма роста икосаэдрических частиц нами была исследована эволюция роста ИЧ на ранних стадиях электрокристаллизации. На рисунке 5.2 а представлена микрофотография поверхности подложки из нержавеющей 20 стали медными частицами через секунд с OT начала электрокристаллизации. Эксперименты показали, что уже через 5-10 секунд электроосаждения из раствора электролита на подложках (в частности из 12X18H10 нержавеющей марки (см. 3)) стали раздел успевают сформироваться сферические частицы, (электроосаждение осуществлялось при режимах, представленных в таблице 3.1) (рисунок 5.2 а, б).





Рисунок 5.2 – Микрофотографии частиц меди, которые в процессе роста при одном и том же режиме электроосаждения достигли разных размеров: а) общий вид подложки с электроосажденными частицами меди; б) 235 нм; в) 264 нм; г) 481 нм; д) 1,2 мкм; е) 829 нм; ж) 1,3 мкм

Визуально на начальных стадиях электроосаждения огранки у частиц меди не наблюдается. Затем, при достижении размеров порядка 500 нм –

1 мкм у них начинают проявляться признаки огранки (рисунок 5.2 в - д). Это в основном происходит после 30-40 секунд от начала электроосаждения.

Анализируя микрофотографии частиц, имеющих средние размеры от 1 мкм до 2 мкм можно уже предположить, какой тип симметрии в процессе их дальнейшего роста сформируется. Это позволяет говорить о том, что только при достижении размеров порядка 1 мкм визуально начинают проявляться кристаллографические особенности частиц меди, которые выращиваются именно методом электроосаждения.

На рисунке 5.3 представлены микрофотографии частиц, у которых при размерах свыше 1 мкм можно предсказать формирующийся габитус. В частности, на рисунке 5.3 а представлен кристалл, который (по внешним признакам) приобретет в процессе дальнейшего роста пентагональную симметрию и будет иметь одну ось симметрии пятого порядка (кристалл группы симметрии  $D_{Sh}$ , а на рисунке 5.3 б представлена формирующаяся в процессе электроосаждения медная икосаэдрическая частица с шестью осями симметрии пятого порядка (частица группы симметрии  $I_h$ ).





Рисунок 5.3 – СЭМ изображения медных кристаллов имеющих средний размер: а) 1,1 мкм; б) 1,4 мкм

Таким образом, эксперименты показали, что в отличие от икосаэдрических частиц, полученных другими методами (химическим синтезом, осаждением из газовой фазы и др.) частицы меди, полученные методом электроосаждения, до размеров порядка 0,5- 1,0 мкм сохраняют сферическую форму, без признаков огранки. Этот важный вывод позволил нам внести уточнение в предложенную ранее в работе [96] модель роста ИЧ и разработать более детально один из механизмов формирования СИ.

#### 5.2 Особенности строения икосаэдрических частиц

Ранее проведенные исследования морфологии поверхности И частиц (ИЧ) меди в виде совершенных структуры икосаэдрических 3.1 5.1 икосаэдров (СИ) (рисунок a, б, Г) сотрудниками НИО-3 Тольяттинского государственного университета [20-23,96,173] выявили, что СИ имеют 12 вершин, 30 ребер, 6 осей симметрии пятого порядка, содержат частичные дисклинации. СИ огранен 20-ю атомными плоскостями типа {111} В форме равносторонних треугольников (рисунок 3.1 а, б), разделенных двойниковыми границами на кристаллические фрагменты. В СИ имеется высокая концентрация двойниковых границ и отсутствует дальний порядок. Однако эксперименты показали, что для частиц имеющих икосаэдрический габитус характерны и другие морфологические формы частиц. Здесь стоит отметить, что в целом разнообразие в морфологии поверхности для частиц с икосаэдрическим габитусом не является новым. Икосаэдрические частицы разных морфологических форм [231] и разного элементного состава [201,232] ранее уже получали химическим синтезом, осаждением из газовой фазы, электроосаждением из раствора электролита и [231,232], сами частицы могли быть однокомпонентными, др. а двухкомпонентными или многокомпонентными [230-232].

В данном исследовании является важным то, что мы выращиваем частицы методом электроосаждения ИЗ раствора электролита И рассматриваем однокомпонентные икосаэдрические только частицы микронных размеров, в частности меди. Новизна исследований состоит в том, что впервые методом электроосаждения нам удалось получить медные (однокомпонентные) икосаэдрические частицы в виде усеченных икосаэдров (так называемые фулереноподобные медные частицы микронных размеров) (рисунок 5.4 а) и обнаружить возможную их трансформацию в СИ.



Рисунок 5.4 - Эволюция морфологии растущих ИЧ, в процессе электрокристаллизации меди: а - усеченный икосаэдр, б-д - ИЧ промежуточной формы, е - совершенный икосаэдр

Детальные морфологические исследования поверхности таких усеченных икосаэдров (УИ) показали, что они имеют 60 вершин, 32 грани, 90 ребер (рисунок 5.4 а, б) и, так же как и совершенные икосаэдры, 6 осей симметрии пятого порядка.

На поверхности усеченных икосаэдров, наблюдается 12-ть правильных пятиугольников и 20-ть правильных шестиугольников (рисунок 5.4 а), в каждой из вершин частицы сходятся два шестиугольника и один пятиугольник (рисунок 5.4 а), образуя тройной стык. Каждый из пятиугольников окружён пятью шестиугольниками. Усеченные икосаэдры имеют икосаэдрическую группу симметрии I<sub>h</sub>.

Структурные исследования и исследования эволюции роста УИ в процессе электрокристаллизации показали, что они вырастают из одного зародыша, имеют субструктуру (рисунок 5.5 a, б), а границы раздела УИ между шестиугольниками представляют собой двойниковые границы (это утверждение будет доказано в разделе 5.3).

Кристаллографический анализ, проведенный от граней и срезов усеченных икосаэдров методом дифракции обратно-рассеянных электронов

197

показал, что пятиугольники на поверхности УИ являются кристаллографическими гранями {110}, а шестиугольники – это атомные плоскости {111} (рисунок 5.5 г).



Рисунок 5.5 – Атомно-силовая микроскопия от вершины икосаэдра (а), СЭМ изображение от среза пентагональной вершины (б), схема строения и получения УИ из СИ (в), электронограмма от грани УИ (г)

32 Мы предполагаем, что усеченный икосаэдр состоит ИЗ субструктурных объёмных элементов, в виде конусов с основанием, представляющим собой пятиугольники или шестиугольники (рисунок 5.5 в). Для предположения был изготовлен, доказательств этого путём последовательного шлифования и химического полирования со стороны подложки поперечный шлиф от микрочастицы в виде усеченного икосаэдра (размером порядка 15 мкм) (рисунок 5.6 в).

Если мысленно усеченный икосаэдр разрезать через середину, то на поверхности УИ разрез пройдет через четыре пятиугольника (рисунок 5.6 а), четыре шестиугольника и по двум границам раздела шестиугольников. Конкретно линия разреза пройдет через ребро между шестиугольниками, затем через вершину и основание пятиугольника, через два шестиугольника (рис. 5.6 а), затем все повторится в обратном порядке. Схематично разрез усеченного икосаэдра показан на рисунке 5.6 б, сечение на поверхности УИ проходит через два ребра между шестиугольниками, четыре пятиугольника и четыре шестиугольника. Границы раздела конусообразных фрагментов, изображенные на рисунке 5.6 в, опираются на ребра шести- и пятиугольников, находящихся на поверхности УИ.



Рисунок 5.6 – Структурные элементы в виде пятиугольных и шестиугольных пирамид (вид с поверхности УИ) в усеченном икосаэдре (а); модель сечения через центр усеченного икосаэдра (б); металлографический шлиф от усеченной икосаэдрической частицы (в)

Теоретически шлиф от сечения середины УИ выглядит так, как показано на рисунках 5.6 a, б, где, H > h > d, d - peбpo пяти- и шестиугольников, h - высота в пятиугольнике, H - расстояние междупротивоположными сторонами шестиугольника. Реально шлиф выглядит так,как показано на рисунке 5.6 в, т.е. эксперимент подтверждает теорию.

Таким образом, экспериментально установлено, что УИ состоит из 32-х структурных элемента в виде шестиугольных и пятиугольных пирамид сходящихся в центре частицы (рисунок 5.6 в). При этом:

1. Через центр частицы и пятиугольники проходят шесть частичных дисклинации, ориентированных вдоль осей симметрии пятого порядка. Это утверждение будет доказано в разделе 5.3.

2. Единственно возможный вариант, когда сечение пересекает УИ по центру, проходит через две границы раздела шестиугольников, четыре пентагональных фрагмента, затем через объем двух шестиугольных пирамид, смоделирован на рисунке 5.6 б, а реально металлографический шлиф от сечения показан на рисунок 5.6 в, модель и шлиф соответствуют друг другу.

3. В четырех пентагональных фрагментах, содержащих дисклинации, кристаллическая решетка сильно искажена, в них не могут скользить дислокации и образовываться двойники (рисунок 5.6. в).

5. В четырех фрагментах, проходящих через сравнительно совершенную кристаллическую решетку, наблюдаются двойниковые вставки и прослойки, а также дислокации. Причем двойниковые вставки и прослойки параллельны двойниковым границам (рисунок 5.6 в).

6. Мы предполагаем, что двенадцать пятиугольных искаженных дисклинациями областей необходимы, чтобы сохранить кристаллическое строение и обеспечить кривизну частицам.

Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют, что усеченный икосаэдр также как и совершенный икосаэдр состоит из объемных структурных элементов конусообразной формы (рисунок 5.5 в), только в усеченных икосаэдрах их 32 (двенадцать пентагональных пирамид и двадцать кристаллических шестиугольных пирамид).

### 5.3 Механизм роста икосаэдрических частиц в процессе электрокристаллизации меди

Ранее в работах [169-178] было продемонстрировано многообразие форм роста пентагональных кристаллов (ПК) (рисунок 1.16 а - д) и икосаэдрических частиц (ИЧ) меди (рисунок 1.16 е), полученных методом электроосаждения.

Авторы работ [96,173,218] считают, что формирование при электролизе медных пентагональных микрокристаллов и микрочастиц происходит из трехмерных кластеров с декаэдрическим или икосаэдрическим расположением атомов. Из таких кластеров, в последующем, вырастают микрокристаллы, имеющие соответственно одну (рисунок 1.16 а - д) или

микрочастицы, имеющие шесть осей симметрии 5-го порядка (рисунок 1.16 e).

В этих же работах [96,173,218] была предложена модель образования и роста при электролизе из трехмерных кластеров икосаэдрических частиц меди в виде совершенных икосаэдров (рисунок 5.7). Однако следует отметить, что в данных механизмах не учитывалось, что рост икосаэдрических частиц совершенной формы (СИ) может происходить через формирование и рост частиц промежуточных морфологических форм икосаэдрического габитуса.



Рисунок 5.7 – Модель роста икосаэдрических частиц в процессе электрокристаллизации меди, предложенная в работе [218]

Нами экспериментально было обнаружено, что УИ образующиеся на определенном этапе электрокристаллизации меди являются промежуточной морфологической формой роста СИ (рисунок 5.1 в, 5.4 а-в). По результатам этих экспериментов была предложена уточненная и дополненная модель эволюции морфологии поверхности икосаэдрических медных частиц в процессе их роста при электрокристаллизации металла (рисунок 5.8), а так же предложен механизм роста СИ из УИ и теоретическое обоснование возможности такого преобразования. Уточнения и дополнения в модели выделены на схеме рамкой (рисунок 5.8).

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, при режиме электроосаждения ИЧ (представленном в таблице 3.1), через 5-10 секунд на поверхности подложки, из островков роста (рисунок 5.8 a, б) формируются в процессе электролиза частицы сферической формы, которые (как правило, при электроосаждении) не имеют огранки вплоть до размеров 500 нм (рисунок 5.8 б), но имеют икосаэдрическое расположение атомов (рисунок 5.8 б). Затем в процессе их дальнейшего роста начинает формироваться огранка, которая четко проявляется при достижении размеров 1-1,5 мкм (рисунки 5.2 в-е, 5.3 б, 5.8 г). Примерно через 700-900 секунд от начала осаждения, формируются пентагональные микрочастицы меди икосаэдрического габитуса в виде усеченных икосаэдров (рисунок 5.9), размер которых может достигать 10 мкм.



Рисунок 5.8 – Схема возможной эволюции морфологии икосаэдрических медных частиц при электрокристаллизации металла: а) зародыш с икосаэдрическим расположением атомов, б) наночастица и электронограмма от нее, в) частица (260 нм), г) частица микронных размеров (1,4 мкм), д) микрочастицы с икосаэдрическим габитусом (10-15 мкм), е) совершенный икосаэдр (15-20 мкм)

Анализ микрофотографий показал, что при режиме электроосаждения представленном в таблице 3.1, на подложках большинство ИЧ имеют форму усеченных икосаэдров (рисунок 5.1 в, 5.8 д, 5.9), а некоторые из них при тех же размерах приобретают совершенную форму (рисунок 5.4 е, 5.8 е). Это может говорить о том, что морфологическая форма в виде усеченного икосаэдра не является устойчивой термодинамической системой и в процессе роста трансформируется в совершенный икосаэдр. Именно поэтому продолжительное время такие частицы для электроосажденной меди экспериментально не наблюдались.



Рисунок 5.9 - Подложка из нержавеющей стали с электроосажденными медными УИ

Если обратиться к математическому конструированию УИ [233], то оно хорошо иллюстрируется с помощью схемы предложенной на рисунке 5.10. Из схемы видно, что, если у каждой из 12 вершин СИ отсечь плоскостью вершину в виде пентагональной пирамиды, так чтобы эта плоскость проходила на расстоянии от вершины меньшем половины ребра икосаэдра (рисунок 5.5 в), то образуется 12 новых граней пятиугольной формы.

Вместе с уже имеющимися 20 гранями, которые превратились после такого отсечения из треугольных граней в шестиугольные грани, они составят 32 грани усеченного икосаэдра. Количество ребер увеличится до 90, а вершин до 60.



Рисунок 5.10 – Схема возможного конструирования: а) Архимедова усеченного икосаэдра из Платонова икосаэдра [233] (первый ряд) и б) икосододекаэдра (второй ряд)

Если же в СИ отсечь плоскостями вершины так, чтобы плоскость отсечения проходила строго через середину ребер (рисунок 5.10 б), то получатся, так называемые квазиправильные многогранники - икосододекаэдры (ИД), имеющие 60 ребер, 30 вершин и состоящие из 32 граней, из которых 20 треугольных плоскостей и 12 пятиугольников. Такая

203

морфологическая форма в медных кристаллах, выращенных методом электроосаждения, экспериментально пока не наблюдалась, так же как и додекаэдры [234].

Детально проведенные эксперименты позволили нам на практике наблюдать, что сначала образуются усеченные икосаэдры, а затем из них совершенные икосаэдры. При электрокристаллизации преимущественный рост имеют грани УИ, в виде пятиугольников, представляющих атомные {110}, сравнению {111} плоскости типа ПО с гранями В виде шестиугольников. Пятиугольники на поверхности УИ зарастают, образуя в вершинах пентагональные пирамиды, а 20 шестигранников, состоящих из кристаллических плоскостей {111} трансформируются в треугольные грани (рисунок 5.4, 5.11). Таким образом, из усеченных икосаэдров образуются совершенные икосаэдры (рисунок 5.11).



Рисунок 5.11 - Схема и экспериментальные подтверждения эволюции УИ в СИ в процессе роста

На рисунке 5.11 представлены экспериментальные данные и на основании них предложена схема эволюции УИ, ограненного атомными плоскостями {111} и {110}, в СИ, имеющий все грани в виде атомных плоскостей типа {111} в процессе электрокристаллизации меди.

Экспериментально наблюдаемые факты эволюции УИ в СИ не противоречат теории изложенной в обзоре [206]. L. Marks в обзоре [206] описал с точки зрения термодинамического подхода большое семейство симметрией пентагональной И показал, типичной структур с что термодинамической структурой является комбинация граней {110} и {111}. Он отметил, что в совершенном икосаэдре доминируют атомные плоскости типа {111}. Если доминирует грани в виде атомных плоскостей типа {110}, образуется нормальный Ha то додекаэдр. примере электронномикроскопических изображений двухкомпонентной частицы B<sub>6</sub>O [206], он показал, что возможен и промежуточный случай, когда поверхность частицы состоит из сочетания граней {111} и {110}.

Теперь с точки зрения дисклинационных представлений рассмотрим более подробно механизм преобразования усеченных икосаэдров в процессе роста в совершенные икосаэдры.

результатов экспериментов позволил предположить, что Анализ плоской сначала на подложке или микросетке ИЗ кластеров С икосаэдрическим расположением атомов (рисунок 5.8 а) образуются островки роста сферической формы (как утверждалось в первой модели [218] (рисунок 5.8 б)). Сферическая форма наночастицы (островка роста) и икосаэдрическое расположение атомов в ней (рисунок 5.8 б) предполагают присутствие там упругих деформаций порядка 12% [216,229]. Напряженное состояние частицы такого размера может быть эквивалентно наличию в ней распределенной дисклинации Маркса-Иоффе (рисунок 5.12 а), имеющей энергию [231]:

$$E = \frac{G\beta^2(1+\nu)}{216\pi(1-\nu)}R^3,$$
 (5.1)

где  $\beta = 0,49\pi$  - мощность дисклинации, а R – радиус частицы.

В процессе дальнейшего роста сферических частиц (согласно работам [96,218]) при электрокристаллизации ГЦК-металлов при достижении размеров порядка 0,1-0,5 мкм становится энергетически выгодной их фрагментация, И частиц начинает формироваться y огранка. Экспериментально для меди нами наблюдалось начало образования огранки, при размерах приблизительно начиная с 0,5 мкм (рисунок 5.8 в). При достижении размеров 0,5 – 1,0 мкм у частиц меди начинает проявляться икосаэдрический габитус (рисунок 5.8 г). При размерах порядка 6-7 мкм и более уже наблюдаются сформировавшиеся усеченные икосаэдры (рисунок 5.8 д, 5.9 б, 5.11 а), состоящие на поверхности из правильных 12-ти пятиугольников и 20-ти шестиугольников. Пятиугольные грани имеют вид вицинальных поверхностей (рисунок 5.13 а), состоящих из террас и ступеней

роста, а шестиугольники имеют несингулярную поверхность [235]. Оба вида граней обладают по сравнению с другими атомными плоскостями повышенной поверхностной энергией [235], что противоречит закону роста кристаллов, согласно которому поверхностная энергия должна быть минимальная. [190].



Рисунок 5.12 - Дисклинационная схема формирования в процессе электрокристаллизации из сферических наночастиц меди сначала усеченного икосаэдра, а из него совершенного икосаэдра

Эксперименты показали, что в процессе формирования УИ при электрокристаллизации преимущественный рост имеют пятиугольные высокоэнергетические грани, состоящие из атомных плоскостей {110}, на которые, по нашему мнению, выходят частичные дисклинации (рисунок 5.11 б, и 5.12 в). Выход частичных дисклинаций на плоскости {110} проявляется в виде ямок, формирующихся при электрокристаллизации (рисунок 5.13 а).



Рисунок 5.13 – Особенности морфологии поверхности ИЧ

Таким образом, в процессе роста наночастица имеет икосаэдрическое расположение атомов (рисунок 5.8 б) и множество распределенных по ее объему дислокаций малой мощности  $d\omega$  (рисунок 5.12 а), затем формируется двенадцать пентагональных областей содержащих частичные клиновые дисклинации, общая мощность которых соответствует мощности ростовой

дисклинации Маркса-Иоффа [231]. Двенадцать областей в УИ необходимы для того, чтобы обеспечить частице сферическую форму, они содержат дисклинации, которые сильно искажают кристаллическую решетку.

В процессе роста пятиугольники на поверхности УИ зарастают, а 20 шестиугольников, состоящих из кристаллографических плоскостей {111}, трансформируются в треугольники (рисунок 5.11 и 5.12). Зарастание пятиугольных граней УИ типа {110} и превращение 20-ти шестиугольных граней типа {111} в треугольные грани, сопровождается миграцией 60-ти границ между пятиугольными и шестиугольными пирамидами (рисунок 5.5 в). Электронно-микроскопические исследования икосаэдрических частиц меди только подтвердили, что они состоят из объемных структурных элементов (рисунок 5.14 a, г): совершенный икосаэдр ИЗ 20 кристаллических тетраэдров, а УИ – из 32 конусообразных объемных основании правильные элементов. В которых лежат пятиили шестиугольники. Во второй главе представлена методика изготовления фольг из икосаэдрических частиц для проведения электронно-микроскопических Детальные исследований. электронно-микроскопические исследования сечения медных микрочастиц в виде УИ и СИ показали (рисунок5.14 а, г), что они содержат большое количество обрывающихся в стыках двойниковых границ, вблизи которых наблюдаются экстинционные контура, имеющие дислокационное происхождение (рисунок5.14 а) и свидетельствующие о наличии в объеме микрочастиц частичных дисклинаций [235] и дислокаций. Имеются также двойниковые границы типа <112>{111}, не создающие дальнодействующих полей напряжения (рисунок 5.14 а, б). ИЧ содержат кроме двойниковых границ двойниковые прослойки и вставки (рисунок 5.14 а, б, г).

Электронно-микроскопические и металлографические исследования показали, что УИ состоят из 32-х объемных структурных конических элементов, разделенных между собой 30-ю двойниковыми границами (такими же, как и в совершенном икосаэдре) и 60-ю малоугловыми дислокационными границами, залегающими в плоскостях {112}. Доказать, последнее утверждение, используя электронную микроскопию, не удалось, так как при утонении фольги, вырезанной из УИ, дислокационные границы рассыпались. Однако на металлографических снимках было зафиксировано, что в кристаллических шестиугольных пирамидах содержатся двойниковые границы, прослойки, вставки И дислокации (рисунок 5.14 a. г). Пентагональные объемные элементы (рисунок 5.6 в) содержали лишь частичные дисклинации, их решетка была крайне искажена, двойниковые прослойки и вставки в них не обнаружены.





Замечено, что в процессе роста усеченного икосаэдра в центре пятиугольников (на плоскостях типа {110}) появляются и увеличиваются ямки травления (рисунок 5.13 а), которые имеют ростовое происхождение. В них сходятся пять двойниковых границ (рисунок 5.13 а) там, где (согласно дисклинационным представлениям) выходят на поверхность пятиугольников усеченного икосаэдра дисклинации. Опережающий частичные рост пятиугольных граней усеченного икосаэдра ПО сравнению У С шестиугольными гранями (рисунок 5.4, 5.11) обеспечивается наличием дисклинаций, двойниковых границ, а также входящих углов, образованных двойниковыми границами и высокой поверхностной энергией вицинальных атомных плоскостей (пятиугольных граней).

Рост частиц осуществляется за счет поступления на их поверхность ионов меди из объема электролита, а также диффузии ад-атомов по поверхности частицы к границам раздела и выходам дисклинаций в пентагональных конусообразных фрагментах. При этом грани пятиугольной формы, от периферии к центру, начинают интенсивно зарастать (рисунок 5.4, 5.11), а грани {111} трансформируются из шестиугольников в треугольники (рисунок 5.4, 5.11). Двойниковые границы, разделяющие шестигранные пирамиды в усеченном икосаэдре, являются специальными, типа Σ3 и стабильными, они только удлиняются за счет перемещения неравновесных границ между пяти- и шестиугольниками (рисунок 5.12). Границы, отделяющие пятиугольники от шестиугольников, вероятно, являются малоугловыми дислокационными, т.к. на электронно-микроскопических снимках мы обнаружили высокую плотность дислокаций, залегающих в плоскостях {112} (рисунок 5.14 а). В процессе роста УИ дислокационные границы мигрируют, по диффузионному механизму [237] за счет поступающих к ним точечным дефектам, образующимся в процессе электрокристаллизации меди (в процессе электрокристаллизации меди образуется порядка  $10^{-4}$  неравновесных вакансий [225,238]).

Таким образом, электронно-микроскопические и металлографические исследования позволяют утверждать, что УИ, имеющие микронные размеры, состоят из 20 кристаллических объемных структурных элементов в виде шестигранных пирамид и 12-ть областей в виде пентагональных пирамид, содержащих частичные дисклинации, ориентированны вдоль шести осей симметрии пятого порядка. Пентагональные области УИ имеют крайне искаженную кристаллическую решетку и не содержат в объеме двойниковых границ, прослоек, вставок и подвижных дислокаций.

Возможный механизм образования двойниковых и дислокационных границ, а также двойниковых прослоек в кристаллических областях УИ за счет дальнодействующих полей напряжений от дисклинаций, вероятно, такой же, как детально описанный в работах [239-241]. Таким образом, можно утверждать, что УИ состоит из 32-х структурных объемных элементов в виде пентагональных и шестигранных пирамид (рисунок 5.5 в). Двенадцать пентагональных участков необходимы в УИ для того, чтобы сохранить в

егообъеме кристаллическое состояние и обеспечить на поверхности частицы необходимую кривизну [242].

Объяснить преобразование наночастицы, имеющей икосаэдрическое расположение атомов, в усеченный икосаэдр, а последнего в СИ в процессе роста можно, используя дислокационные представления.

Теперь, используя теорию роста реальных кристаллов [190], теорию дисклинаций [3], попытаемся объяснить полученные экспериментальные факты, связанные с эволюцией ИЧ в процессе их роста при электрокристаллизации меди. Ответить на ряд вопросов, возникших в ходе проведения исследований, в частности:

1) Почему в процессе электрокристаллизации ГЦК-металлов вырастают икосаэдрические частицы в виде правильных усеченных и совершенных икосаэдров, а также звездчатых многогранников (рисунки 3.2, 3.4 а, в), ограненных только высокоэнергетическими кристаллографическими гранями типа {111} и {110}. Это противоречит теории роста совершенных кристаллов [190], согласно которой равновесная форма растущих кристаллов определяется уравнением Гиббса:

$$\sum S_i \gamma_i = min$$
, при V = const, (5.2)

где S<sub>i</sub> и  $\gamma_i$  – площадь и удельная свободная энергия *i*-й грани; V – объем кристалла.

2) Почему в процессе электрокристаллизации металла иногда вырастают сплошные микрочастицы в виде усеченных икосаэдров, внешне похожи на полую молекулу фуллерена C<sub>60</sub>?

3) Какие существуют предпосылки для превращения (в процессе роста при электрокристаллизации) сферических наночастиц меди в усеченные икосаэдры микронных размеров, а последних в совершенные икосаэдрические микрочастицы?

В нашем случае, система-икосаэдрическая частица меди образуется в процессе электрокристаллизации металла и является открытой системой, т.к. обменивается энергией и веществом с окружающей средой. Часть энергии электрического тока (примерно 10-15%) затрачивается на создание различных дефектов кристаллического строения [116,146,152,220], таких как вакансии, межузельные атомы, дислокации, дефекты упаковки, двойники, дефекты дисклинационного типа, а также часть энергии затрачивается на создание границ раздела субструктурных объемных элементов: блоков, ячеек, двойниковых прослоек, полос разориентаций и фрагментов. Ранее уже отмечалось [173], что растущие икосаэдрические частицы меди содержат дефекты кристаллического строения: частичные дисклинации, двойниковые границы, двойниковые прослойки, двойниковые вставки и т.п., т.е. имеют субструктуру.

Равновесная форма реального кристалла, имеющего субструктуру и содержащего дефекты кристаллического строения, определяется адаптированным условием минимума свободной объемной и свободной поверхностной энергий [190]:

$$\frac{\rho}{M} \sum V_i \mu_i + \sum S_i \gamma_i = min, \quad при \ V = \text{const}, \tag{5.3}$$

где первое слагаемое уравнения – это свободная объемная энергия кристалла (энергия всех дефектов ростового происхождения и вызываемых ими ростовых напряжений (взаимодействий)); второе слагаемое уравнения – свободная поверхностная энергия. Здесь  $\gamma_i$  – молярная свободная энергия *i*-го субструктурного элемента,  $\rho$  – плотность и M - молекулярная масса материала;  $V = V_1 + V_2 + V_3 + ... + V_i$  – объем кристалла, где  $V_i$  – объем его структурных составляющих,  $\mu_i$  – их мольная доля.

Для создания развитой поверхности из высокоэнергетических атомных плоскостей кристалла (как в нашем случае) необходимо согласно уравнению 5.3, чтобы свободная поверхностная энергия в процессе роста кристалла увеличивалась за счет уменьшения свободной объемной энергии, при этом общая свободная энергия должна стремиться к минимуму (5.3).

Из уравнения 5.3 также следует, что создать кристаллы с развитой высокоэнергетичной поверхностью (например, икосаэдрические частицы)

можно только при условии наличия в них дефектов, обладающих большой запасенной упругой энергии (например, дефектов дисклинационного типа).

В нашем случае трансформация УИ в СИ (рисунок 5.11, 5.12) происходит в процессе роста с соблюдением принципа минимума свободной энергии (5.3) которая складывается из свободной поверхностной энергии, свободной объемной энергии. В последнюю входит энергия всех объемных структурных элементов, энергия дефектов и энергия их взаимодействия. При оценке свободной энергий и объемной плотности энергии икосаэдрической частицы, мы энергией взаимодействия дефектов пренебрегли, считая, что в УИ и в СИ она примерно одинакова, т.к. в них содержится одинаковой мощности, одинаковое количество дисклинаций (по шесть дисклинаций каждая). Энергией отдельных дислокаций и двойниковых прослоек, содержащийся в ИЧ также пренебрегаем, т.к. она мала. Считаем, что основной вклад в свободную объемную энергию вносят дисклинации и границы раздела.

Введем обозначения. Пусть  $E_{yu}^{06m}$  - общая свободная энергия усеченного икосаэдра в исходном состоянии, она состоит из  $E_{yu}^{\Pi o B}$  – поверхностная энергия,  $E_{yu}^{06}$  – энергия границ раздела объемных структурных элементов,  $E_{yu}^{Ae\phi}$  - энергия дефектов. Тогда общая свободная энергия усеченного икосаэдра в исходном состоянии будет равна:

$$E_{yy}^{06m} = E_{yy}^{\Pi_{0B}} + E_{yy}^{06} + E_{yy}^{Ae\phi}$$
(5.4)

Как уже ранее говорилось, совершенный икосаэдр огранен 20-ю кристаллографическими плоскостями типа {111} имеет 12 вершин и состоит из тетраэдрических объёмных элементов (рисунок 5.5 в), разделенных двойниковыми границами и содержит 6-ть клиновых дисклинаций мощностью ω=7°20°. Усеченный икосаэдр состоит из 12 пятиугольных и 20 шестиугольных пирамид, т.е. имеет 32 грани (рисунок 5.5 в) и также содержит шесть клиновых частичных дисклинации.

Исходя из этого, поверхностная энергия усеченного икосаэдра (5.4) в свою очередь состоит из поверхностной энергии 12 пятиугольных граней из атомных плоскостей типа (110) и 20 шестиугольных граней из атомных плоскостей (111) (рисунок. 5.11 а):

$$E_{yy}^{\Pi_{0B}} = 12S_5^{\Pi_{0B}}\gamma_{110} + 20S_6^{\Pi_{0B}}\gamma_{111},$$
(5.5)

где  $S_5^{\Pi_{0B}}$  - площадь поверхности пятиугольника,  $S_6^{\Pi_{0B}}$  – площадь поверхности шестиугольника,  $\gamma_{111}$  – удельная поверхностная энергия кристаллографических граней (111),  $\gamma_{110}$  – удельная поверхностная энергия кристаллографических граней (110).

Площади пятиугольников и шестиугольников (рисунок 5.5 в) можно выразить через радиус окружности R – описанной вокруг усеченного икосаэдра ( $S_5^{\Pi OB} = 0,280R^2$ ,  $S_6^{\Pi OB} = 0,423R^2$ ). С учетом этого общая свободная энергия УИ будет равна:

$$E_{yy}^{06\mu\mu} = 12S_5^{\Pi_{06}}\gamma_{110} + 20S_6^{\Pi_{06}}\gamma_{111} + E_{yy}^{06} + E_{yy}^{\Lambda_{e}e\phi}$$
(5.6)

Аналогично для совершенного икосаэдра общая энергия будет равна:

$$E_{CH}^{06m} = 20S_3^{\Pi_{0B}}\gamma_{111} + E_{CH}^{06} + E_{CH}^{Ae\phi},$$
(5.7)

где  $S_3^{\Pi o \epsilon} = 0,462R^2 - площадь треугольной грани СИ.$ 

Учитывая, что УИ состоит из 32 объемных структурных элемента, разделенных дислокационными и двойниковыми границами и содержит 6 частичных клиновых дисклинаций, а СИ состоит из 20 объемных элементов и тоже содержит шесть частичных клиновых дисклинаций, общая свободная энергия икосаэдрической частицы будет:

 $E_{yH}^{06uu} = 12S_5^{\Pi oB}\gamma_{110} + 20S_6^{\Pi oB}\gamma_{111} + 30S_{3yH}^{BHyTP}\gamma_{dB} + 60S_{3yH}^{BHyTP}\gamma_{MYT} + 6E_{\omega}^{A}2R$ , (5.8) где  $\gamma_{111} \approx \gamma_{110}$  – удельная поверхностная энергия атомных плоскостей,  $\gamma_{dB}$  – удельная энергия двойниковых границ,  $\gamma_{MYT}$  – удельная энергия малоугловых дислокационных границ, разделяющих пяти- и шестиугольные пирамиды,  $E_{\omega}^{A} = \frac{G\omega^2R^2}{16\pi(1-\nu)}$  – энергия частичных дисклинаций, G - модуль сдвига,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $\omega$  – мощность дисклинации.

$$E_{CH}^{06\mu\mu} = 20S_3^{\Pi_{0B}}\gamma_{111} + 30S_{3CH}^{B_{HYTP}}\gamma_{AB} + 6E_{\omega}^{A}2R$$
(5.9)

Используя данные для меди приведенные в работах [239,243], и приняв, что удельная энергия для малоугловой дислокационной границы раздела между пяти- и шестиугольниками примерно равна  $10 \cdot \gamma_{\text{дв}}$ , можно провести оценку зависимости объемной плотности энергии от радиуса растущей частицы (таблица 5.1). Из таблицы видно, что при одном и том же размере частицы имеющие форму УИ обладают более высокой свободной энергией и объемной плотностью энергии, чем частицы в виде СИ. Это позволяет говорить о том, что УИ имеет нестабильную морфологическую форму ИЧ, его преобразование в СИ является энергетически выгодным.

Тип частицы Type of particle Радиус	Наночастица (НЧ) Nanoparticle (NP)	Усеченный икосаэдр (УИ) Truncated icosahedron (TI)	Совершенный икосаэдр (СИ) Perfect icosahedron (PI)	Плоті часті pas Particle at o	ность эн иц при о мере, Дя e energy one size, J	ергии дном к/м <sup>3</sup> density I/m <sup>3</sup>
частицы, мкм Radius of the particle,	Суммарная поверхностная и объемная энергия, The total surface and volume energy			HY NP	УИ	СИ РІ
μm	W·10 <sup>-10</sup> , J			111		
0,1	0,006	-	-	G/325	-	
1,0	4,4	2,6	2,7	G/430	G/700	G/720
5,0	-	315,4	317,5	_		

Таблица 5.1 - Сравнение энергий и плотностей энергий частиц

Предполагая, что сферическая наночастица, с которой вырастают усеченные микронного икосаэдры размера на начальных этапах электрокристаллизации имела икосаэдрическое расположение атомов (рисунок 5.8 б), и ее напряженное состояние хорошо описывается с помощью распределенной дисклинации Маркса-Иоффе (рисунок 5.12 а). Найдем ее свободную энергию по формуле 5.1. Учитывая, что свободная энергия икосаэдрических частиц (УИ и СИ) существенно зависит от размеров и формы вычислим плотность свободной энергии частиц в процессе их роста. Результаты вычисления представлены в таблице 5.1.

Таким образом, анализ результатов исследований позволяет сделать выводы:

1. В процессе роста икосаэдрических частиц меди при электрокристаллизации при определенных условиях реализуется следующая

последовательность превращения: сферическая наночастица (существует до размеров порядка 0,3-0,5 мкм) – усеченный икосаэдр (до размеров 10-15 мкм) – совершенный икосаэдр (до 20-25 мкм)

2. Совершенный икосаэдр состоит из двадцати, весьма совершенных кристаллических тетраэдрических областей, разделенных между собой двойниковыми границами, он огранен только кристаллографическими плоскостями {111}, имеет 12 вершин и содержит шесть частичных клиновых дисклинаций мощностью 7°20′.

12-ти 3. Усеченный икосаэдр состоит из крайне искажённых кристаллических областей в виде пятиугольных пирамид, содержащих частичную дисклинацию. Каждый пятиугольник окружен кристаллическими областями в виде шестиугольников. Шестиугольные и пятиугольные пирамиды разделены между собой малоугловыми дислокационными границами, а кристаллические шестиуголники разделены между собой Шесть двойниковыми границами. частичных дисклинаций в УИ ориентированы вдоль осей симметрии, проходящих через пятиугольники.

4. УИ и СИ кроме дисклинаций содержат значительное количество двойниковых прослоеки дислокаций, возможный механизм их образования детально описан в работах [169-173].

5. Плотность свободной объемной и поверхностной энергии в наночастице, усеченном и совершенном икосаэдре в процессе их роста и преобразования уменьшается, что говорит об энергетической выгодности такой трансформации. При этом вероятность появления из наночастицы совершенного или усеченного икосаэдра примерно одинакова.

#### Выводы по пятой главе

1. В процессе электрокристаллизации меди при определенных условиях из икосаэдрических зародышей формируются сферические наночастицы, из которых вырастают сначала усеченные икосаэдры, затем совершенные икосаэдрические микрочастицы.

215

2. Показано, что УИ состоят из 32-х структурных объемных элементов, огранены 12-ю атомными плоскостями {110} и 20-ю плоскостями {111}, а совершенные икосаэдры огранены только 20-ю плоскостями типа {111}. Микрочастицы меди с икосаэдрическим габитусом содержат частичные дисклинации, двойниковые границы, двойниковые прослойки и дислокации. Двенадцать пятиугольных пирамид, содержащих дисклинации, необходимы УИ для того, чтобы сохранить в объеме микрочастицы кристаллическое состояние и обеспечить ей необходимую кривизну.

3. преобразования Эволюция В процессе роста при электрокристаллизации, сферической наночастицы в усеченный икосаэдр, а совершенный икосаэдр может быть объяснена затем В исходя ИХ представлений, дисклинационных предполагая, В сферической ЧТО наночастице икосаэдрическое расположение атомов, имеется распределенная дисклинация Маркса-Иоффа. В процессе роста наночастицы, растет ее упругая энергия, которая релаксирует путем фрагментации, с образованием из сферической не кристаллической наночастицы УИ, состоящего из 32 структурных объемных элементов: 12 пятиугольных и 20 шестиугольных пирамид. Усеченный икосаэдр содержит шесть частичных дисклинаций, расположенных по осям симметрии пятого порядка. В процессе роста усеченный икосаэдр трансформируется в совершенный икосаэдр, состоящий из 20 тетраэдров, ограненных кристаллографическими плоскостями {111} и содержащего шесть частичных клиновых дисклинаций. Трансформация УИ в СИ хорошо описывается в рамках дисклинационных моделей, энергетически выгодна и экспериментально наблюдается в процессе электрокристаллизации меди.
### Глава 6 Исследование поведения материалов содержащих дефекты дисклинационного типа в температурных полях и агрессивных средах

В настоящее развивается область время активно создания структурированных микро- и нанообъектов, обладающих специфической огранкой [15,46,117,118 и др.]. Применение таких ограненных структур в катализе является перспективным. Однако, при высокотемпературном реакторов температура катализе внутри поднимается И возникает значительный градиент температур [244], в результате чего возможна потеря огранки и изменение формы частиц и кристаллов на поверхности гетерогенного катализатора или его выгорание, что в свою очередь, неблагоприятно сказывается на процессе синтеза [72,244,245]. Поэтому, некоторые катализаторыс дефектной структурой и особой морфологией поверхности из металлов, в частности Cu, Zn, Ag, Ni и др. имеют строгие ограничения в использовании по температуре [244]. Актуальной является необходимость определения оптимальных температурных интервалов работы таких структурированных катализаторов с развитой поверхностью.

В данной главе изложены результаты исследований эволюции структуры и морфологии поверхности электролитических медных порошков, состоящих из икосаэдрических частиц (ИЧ) разных морфологических форм и внутреннего строения, но примерно одинакового среднего размера, в температурных полях и окислительной среде. Одинаковое распределение частиц по размерам в порошках необходимо для того, чтобы исключить влияние размерного эффекта на поведение частиц порошков при их термообработке.

В данном разделе показано, что активирование поверхности растущих на катоде медных кристаллов во время электроосаждения, позволяет выращивать фольги, содержащие высокую концентрацию высокоэнергетичных дефектов ростового происхождения, которые в свою являются причиной большой запасенной в таких фольгах очередь, внутренней энергии, релаксация которой интенсивно протекает при

повышенных температурах, как в кислородосодержащей, так и в инертной (азот) средах. В главе также приведены экспериментальные доказательства релаксации упругой энергии от дисклинаций в ИЧ при их химическом травлении.

### 6.1 Эволюция икосаэдрических частици порошков из них в температурных полях

Для того, чтобы провести сравнительный анализ и выяснить влияет ли внутренняя структура и морфология поверхности частиц на особенности их поведения в температурных полях были исследованы образцы порошков, состоящих из пентагональных частиц, имеющих примерно одинаковый средний размер частиц. Для сравнения был дополнительно получен методом электроосаждения порошок, состоящий из частиц имеющих примерно такой же средний размер, что и ИЧ (см. раздел 3 п.3.1), но без пентагональной симметрии. Частицы порошка получали при перенапряжении 120 мВ в течение 20 минут и температуре электролита 20-25°С. Рентгеноструктурные исследования и анализ микрофотографий такого порошка и гистограмма распределения по размерам (рисунок 6.1 б) показали, что данные медные образцы состоят на 100% из ГЦК агрегатов (рисунок 6.1 а), и имеют средний размер 15-20 мкм. Сами кристаллы имеют гофрированный рельеф поверхности без явно выраженной огранки (рисунок 6.1 в, г). Назовем этот порошок в данной главе образцом №1. Поликристаллические агрегаты имеют сферическую форму (рисунок 6.1 а).

Второй порошок (образец №2) был получен по методике, описанной в третьей главе, и состоял примерно на 80-90% из частиц с пентагональной симметрией, в частности, в виде совершенных икосаэдров (рисунок 3.4 а, б), средний размер частиц в порошке также составлял 15-20 мкм (рисунок 3.4 б).

Анализ микрофотографий третьего порошка (образец №3) показал, что он состоит примерно на 75-85% из частиц с пентагональной симметрией в виде звездчатых икосаэдров (ЗПЧ) (рисунок 3.4 в) с размером частиц 15-20

мкм (рисунок 3.4 г). Несколько слов о математических особенностях построения такой формы звездчатого икосаэдра. Совершенные икосаэдры (СИ) должны иметь 20 граней, 30 ребер и 12 вершин. Грани же ЗПЧ представляют шестиугольник с вращательной симметрией третьего порядка (рисунок 5.8 д). У нее два типа вершин по конфигурации: первый — по 3 грани, второй — по 5 с чередованием. Такая ЗПЧ (рисунок 6.2 в (левый верхний угол)) имеет 32 вершины, 60 граней и 90 ребер из которых 60 «коротких» и 30 «длинных» расположенных так же, как и ребра икосаэдра.



Рисунок 6.1 – Порошок из ГЦК агрегатов сферической формы (а), распределение по размерам (б), морфология поверхности (в, г)

Сравнительный анализ внутреннего строения частиц всех трех видов порошков показал, что ГЦК агрегаты в первом образце (рисунок 6.2 а) представляют собой поликристаллические агрегаты размером 15-20 мкм, состоящие из кристаллитов размером 3-5 мкм выросших в процессе электрокристаллизации из отдельных зародышей. Они содержат малоугловые дислокационные границы и двойниковые прослойки ростового происхождения. В то время как ИЧ меди различных морфологических форм представляют собой кристалл, выращенный из одного зародыша.

Как уже говорилось в пятой главе, в икосаэдрических частицах (СИ и ЗПЧ) преобладающими дефектами кристаллического строения являются частичные дисклинации, двойниковые границы, двойниковые прослойки и вставки. ИЧ, в виде совершенных икосаэдров, разделены двойниковыми границами на 20 секторов, имеющих ГЦК решетку (рисунок 6.2 б). СИ (рисунок 5.1 а, б) огранены только 20-ю кристаллографическими плоскостями типа {111} [2,25,26].



Рисунок 6.2 – Термограммы для трех порошков: а - образец 1, б - образец 2, в – образец 3

Анализ микроскопических исследований и гистограмм распределения частиц порошков по размерам показал, что при равном среднем размере, частицы порошков имеют значительные различия, как в морфологии поверхности, так и во внутренней структуре. Все это, по нашему мнению, должно отражаться в их поведении при нагревании в различных средах.

Температурные исследования порошков одинаковой массы проводились на дифференциальном сканирующем калориметре при их нагреве в кислороде от 25 °Сдо 700 °С. Скорость нагрева устанавливалась 10 °С/мин. Калориметрические исследования позволили получить термограммы для всех трех порошков при одинаковых условиях эксперимента и показали существенные различия в изменении энтальпии (рисунок 6.2).

Графики показали (рисунок 6.2), что активные процессы в медных порошках всех трех морфологических форм начинаются при температурах выше 100 °C. Однако, существенные преобразования в частицах происходят при температурах соответствующих экзотермическим пикам. Поэтому, опираясь на результаты ДСК исследований (рисунок 6.2), условно выделим три области температур: 200-300°C, 400-550°C, 600-700°C.

На графиках ДСК для порошков, которые состояли из обычных ГЦКкристаллов, отличались внутренней структурой и морфологией поверхности, первый экзотермический пик наблюдался в интервале температур 200-300 °C. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, этот пик может быть связан с процессом спекания частиц меди и потерей огранки (рисунок 6.3). Замечено, что спекание ИЧ меди происходит более интенсивно при более низких температурах (порядка 210-230°С) (рисунок 6.3 а), чем для обычных ГЦК кристаллов (рисунок 6.3 б).

Стоит также отметить наличие ярко выраженного экзотермического пика на графике для порошка из СИ (образца №2) в диапазоне температур 210-230°С, что говорит о значительном количестве накопленной энергии и более высокой его активности в этом интервале температур по сравнению с другими образцами.

Для более детального определения температур, при которых начинается процесс потери огранки медных ИЧ, был проведен отжиг частиц на воздухе. Отжиг образцов проводился в муфельной печи (ПМ-700п) в диапазоне температур 190...210°С в течение10-60 минут.



Рисунок 6.3 – Частицы медных порошков после нагрева до 210°С в кислородосодержащей среде: а) образец №2, б) образец №1

Исследование морфологии частиц с помощью сканирующего электронного микроскопа показал, что при выбранных режимах отжига огранка частиц еще не исчезла (рисунок 6.4), но при этом поверхность граней приобрела "гофрированный" рельеф, который явно указывает на начало интенсивных окислительных процессов на поверхности частиц.

Далее на термограмме первого порошка наблюдаются два ярко выраженных экзотермических пика при температурах 480 и 630°С (рисунок 6.2 а), а на термограммах для порошков из ИЧ (образцы №2 и №3) только один мощный пик но в разных температурных интервалах. Для СИ в интервале 300-600°С (рисунок 6.2 б), а для звездчатых многогранников (ЗПЧ), в интервале 450-600°С (рисунок 6.2 в).



Рисунок 6.4 - Слой частиц меди с икосаэдрической морфологией (а) до термообработки (б, в) после отжига при температуре 200°С в течении 30 минут

Пики тепловыделения для медных порошков из ГЦК-кристаллов (рисунок 6.1 а) при температурах порядка 450 - 480°С, по нашему мнению, связаны с процессами, протекающими как внутри, так и на поверхности

222

частиц порошка. В частности, с окислением поверхности меди в кислороде, образованием вискеров на поверхности, частичной рекристаллизацией, упорядочиванием дислокационных образований и др.

Исследования изменения морфологии поверхности медных ГЦКкристаллов и ИЧ выявили, что уже при достижении температуры в 400°С, кроме вискерных образований на поверхности частиц, особенно порошков из пентагональных частиц, внутри начинают образоваться полости (рисунок 6.5). Эти результаты не противоречат работам других авторов [20-23,246,247]. Однако, интенсивность роста вискеров, их количество, а так же скорость формирования и размер образовавшейся полости в ИЧ меди существенно выше, чем для ГЦК-кристаллов при одинаковых режимах термообработки.

Следующий экзотермический пик для образца №1 при температуре 630 °С может быть связан с исчезновением вискеров и образованием нанопор на поверхности кристаллов, концентрация которых может достигать 10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup> [25,26,29] рекристаллизацией, а также дальнейшим формированием больших внутренних полостей в кристаллах (рисунок 6.6).



Рисунок 6.5 – Микрофотографии частиц медного порошка для трех образцов после отжига при T=400°C: а - образец №1, б - образец №2, в – образец №3

Для порошка из СИ на термограмме при этих же температурах наблюдается один мощный экзотермический пик. Частицы также окисляются, на поверхности наблюдаются поры, а внутри образовавшиеся большие полости [25,26,29] открытого или закрытого типа (рисунок 6.5 б, 6.6 б). Изменение энтальпии (согласно графикам) для порошка из СИ примерно в 9 раз больше (рисунок 6.2 б), чем для порошка из ГЦК агрегатов сферической формы (рисунок 6.2 а). Это может быть связано с тем, что СИ содержат высокоэнергетичные дефекты дисклинационного типа и поэтому обладают большой запасенной внутренней энергией [246]. Это интенсифицирует релаксационные процессы в СИ, снижает температуры, при которых они реализуются.



Рисунок 6.6 – Микрофотографии частиц медного порошка для трех образцов после отжига при T=600°C: а - образец 1, б - образец 2, в – образец 3

Для порошка из ЗПЧ наблюдается схожее поведение частиц под воздействием температурных полей: окисление с образованием вискеров и пор на поверхности частиц, а также полостей внутри частиц и других релаксационных процессов. Однако, на графике для этого порошка (рисунок 6.2 в) наблюдается изменение формы экзотермического пика при высоких температурах. Это может быть связано с особенностями строения их поверхности, в частности наличием релаксационных впадин на гранях их поверхности, которые образовались в процессе роста частиц и, по мнению авторов [248], являются одним из способов релаксации внутренней энергии.

Такое различие в экзотермических пиках при температурах выше 400°С для медных порошков примерно равного среднего размера связано в основном различиями внутренней морфологии с ИХ структуры И поверхности. Данные термограмм И результаты микроскопических исследований говорят о том, что, наименьшим количеством запасенной энергии обладает порошок из обычных ГЦК-кристаллов, а наибольшим порошок из совершенных икосаэдров. Звездчатые многогранники (ЗПЧ) занимают промежуточное место между этими морфологическими типами частиц.

Для подтверждения фазовых превращений происходящих в частицах порошков при нагревании, образцы дополнительно отжигались в муфельной печи на воздухе при температурах 200°С, 400°С и 600°С. После отжига порошков был проведен их рентгенофазовый анализ (рисунок 6.7). При нагревании медных частиц на воздухе произошло их активное окисление. В частности, при отжиге в печи при температуре 400°С рентгенофазовый анализ показал во всех образцах наличие трех фаз: Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO (рисунок 6.7 a), работами [25-29,248-250] ЧТО хорошо согласуется с ДЛЯ икосаэдрических частиц закрепленных на носителе.

Однако уже при этой температуре количество медной фазы незначительно и преобладают фазы закиси меди и оксида меди. При повышении температуры отжига до 600°С наблюдается полное окисление меди для всех трех порошков (рисунок 6.7 б).



Рисунок 6.7 - Дифрактограмма медных порошков после отжига на воздухе: а) при 400°С; б) при 600°С

### Выводы по разделу 6.1

Таким образом, результаты исследований, изложенные в данном разделе, показали, что электролитические порошки, из частиц, обладающими разными морфологическими формами и внутренней структурой, но с одинаковым средним размером претерпевают одинаковые фазовые изменения при их отжиге в кислородосодержащей среде. Во всех частицах происходят качественно одинаковые релаксационные процессы в виде окисления образования на их поверхности вискерных структур, нанопор, а внутри большой полости. Однако существенные различия в изменении энтальпии в процессе нагрева порошков, позволяют говорить о том, что наличие в частицах с пентагональной симметрией частичных дисклинаций способствует большему выделению запасенной энергии иинтенсивному протеканию в них релаксационных процессов. Вероятно, с этим связано повышение каталитической активности таких порошков при более низких температурах каталитических реакций.

# 6.2 Релаксация запасенной упругой энергии икосаэдрических частиц в агрессивных средах

В предыдущем разделе главы мы рассмотрели особенности поведения ИЧ меди в температурных полях. Показали, что наличие в них ростовых дисклинаций приводит к ускоренным процессам релаксации запасенной энергии, которые реализуются разными способами.

В разделе, предложены экспериментов, данном результаты напряжений подтверждающие влияние внутренних В медных обусловленных электролитических материалах, наличием В них высокоэнергетических дефектов ростового происхождения, на интенсивность протекания реакционных процессов, в частности на образование и концентрацию вискерных структур на поверхности меди при термообработке на воздухе. С этой целью икосаэдрические частицы отжигались на воздухе после их предварительного химического травления.

Ранее в ряде работ [2,20-23] было показано, что в икосаэдрических медных частицах электролитического происхождения, находятся дисклинации, наличие которых может приводить к образованию в частицах в процессе их роста полости, вскрытие которой возможно методом химического травления поверхности самой частицы [2,20-23]. Однако,

проведенные детальные исследования исходных икосаэдрических частиц микронных размеров при резке ионным пучком в колонне электронного микроскопа не показали наличия в электроосажденных ИЧ таких полостей. Они появлялись после отжига в воздушной атмосфере.

Нами была разработана методика химического травления ИЧ меди [17] с целью дополнительных подтверждений дисклинационной природы строения ИЧ.

При электроосаждении меди на микросетку из стандартного сернокислого электролита при перенапряжениях 30...100 мВ был получен слой, состоящий из частиц меди икосаэдрического габитуса (рисунок 6.8), причем отдельные частицы достигали размеров 15 мкм.





Рисунок 6.8 - Частицы меди икосаэдрического габитуса

Химическое травление ИЧ проводилось в растворе, состоящем из 110 мл соляной кислоты (HCl), 100 мл дистиллированной воды H<sub>2</sub>O и 5 г хлорида железа (FeCl<sub>3</sub>). Микросетка с частицами располагалась в растворе горизонтально, время травления варьировалось от 10 до 250 с.

Морфология икосаэдрических частиц после химического травления их поверхности в течение различных интервалов времени представлена на рисунке 6.9. При травлении в течение 30 секунд (рисунок 6.9 а) морфология поверхности частиц практически не меняется, однако в местах максимальной концентрации упругих напряжений, а именно в вершинах икосаэдра, в местах выхода дефекта дисклинационного типа на поверхность ИЧ, наблюдается появление ямок травления [17] (рисунок 6.9 а). Увеличение времени травления до 90 сек (рисунок 6.9 б, в) приводит к дальнейшему растравливанию мест максимальной концентрации упругих напряжений. При этом в вершинах икосаэдра ямки травления приобретают пятиугольную форму, а вдоль ребер икосаэдра (в местах выхода двойниковых границ на поверхность частицы) наблюдается формоизменение габитуса, и появляются входящие клиновидные фасетки вдоль плоскости двойникования [17].



Рисунок 6.9 - Морфология икосаэдрических медных частиц после химического травления поверхности в течение времени: а) 30 сек; б – в) 90 сек; г) 190 сек;

д-е) 220 сек [17]

Дальнейшее увеличение времени травления до 190 секунд приводит к образованию внутренней полости в частицах (рисунок 6.9 г), а травление в течение 220 секунд (рисунок 6.9 д, е) приводит к увеличению размеров пентагональных ямок в вершинах икосаэдра и в определенной степени потере внешней формы ИЧ. Внешняя поверхность ИЧ приобретает «рыхлый» рельеф. Икосаэдрические частицы больше растравливались внутри, чем с поверхности.

После химического травления ИЧ проводился их отжиг в муфельной печи на воздухе. На рисунке 6.10 а представлена микрофотография частицы, после химического травления в течение 170 секунд. Этот образец был помещен в муфельную печь, нагрет до 400°С и выдержан 4 часа. Результаты

микроскопических исследований показали, что нановискеры на частицах после химического травления практически не образовались (рисунок 6.10 б).



Рисунок 6.10 – СЭМ изображения ИЧ после химического травления (а) и морфология ее поверхности после отжига при температуре 400°С (б)

Проведенные эксперименты подтверждают идею о том, что рост вискеров на поверхности медных кристаллов в значительной степени обусловлен наличием в них запасенной энергии, связывают с дефектами ростового происхождения. Таким образом, если ИЧ меди подвергнуть предварительному химическому травлению, то в частице произойдет релаксация запасенной внутренней упругой энергии. Поэтому, если провести последующий отжиг при режимах, которые в химически не обработанных частицах давали значительное количество вискеров, то образование вискерных структур на растравленных частицах практически не происходит.

По количеству вискеров, образующихся при отжиге в воздушной атмосфере, на поверхности кристаллов меди можно косвенно судить об их реакционной способности. Эксперименты показали, что особенно интенсивный рост вискеров из оксида меди наблюдается при отжиге икосаэдрических частиц меди и слоев из них при температурах порядка 400°C. Рентгеноструктурный анализ исходных медных икосаэдрических частиц и отожжённых на воздухе при 400°C в течение 4 часов (рисунок 6.7), показал, что происходит окисление меди. Поверхность окисляется до Cu<sub>2</sub>O, а на ней образуются вискеры из CuO, причем их плотность достигает  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

Если икосаэдрические частицы и слои из них предварительно химически протравить (рисунок 6.10 а), а затем отжечь (рисунок 6.10 б), то

вискеры не образуются Анализ колориметрических кривых от исходных слоев, состоящих из икосаэдрических частиц и химически протравленных при одинаковой их массе, показал существенное уменьшение выделяемой энергии у последних образцов.

### Выводы по разделу 6.2

Из проведенных экспериментов, следует ряд важных выводов:

1. Наличие в ИЧ высокоэнергетичных ДДТ обеспечивает им высокую реакционную активность, способствует формированию у них в процессе роста специфической огранки из высокоэнергетичных атомных плоскостей.

2. Высокие реакционная способность и каталитическая активность икосаэдрических частиц обусловлена наличием в них большой запасенной в объеме упругой энергии. Предварительное химическое травление этих объектов резко увеличивает их удельную поверхность (на два порядка), но снижает запасенную в объеме упругую энергию и превращает каталитически активный материал в пассивный.

3. Рост вискеров из CuO на поверхности меди при отжиге в воздушной среде интенсивно протекает лишь в напряженных образцах, обладающих запасом упругой энергии.

### 6.3 Поведение пентагональных пирамид (ПП), покрытий и фольг из них в температурных полях

Для проведения калориметрических исследований фольги со специфическими морфологическими особенностями в виде ПП получали методом электроосаждения меди по авторской методике, описанной в третьей главе [208-215]. Электроосаждение проводилось на пластины из нержавеющей стали с применением механической активации растущих на катоде кристаллов абразивными микрочастицами активатора [208-215]. Активирование осуществлялось на начальных этапах электрокристаллизации (для получения покрытий из пентагональных пирамид). Как отмечалось ранее (глава 3), целью активирования поверхности кристаллов было создание

условий, при которых В процессе электрокристаллизации, В них образовывались бы преимущественно высокоэнергетичные дефекты, формировалась энергоемкая фрагментированная структура (глава 4), а сами приобретали бы развитую поверхность особые кристаллы И морфологические признаки (пентагональную симметрию, специфическую огранку, многоатомные ступени роста и др.).

С проведения сравнительного анализа образцов, были целью дополнительно подготовлены фольги, выращенные при точно таких же режимах электроосаждения, но без применения механической активации (рисунок 6.11 а). Электронно-микроскопические исследования медной фольги, выращенной без применения механической активации, показали, что такие образцы имеют сравнительно гладкую поверхность, состоят из обычных кристаллов или кристаллов с блочной субструктурой (рисунок 6.11 б), не имеют морфологических признаков в виде пентагональной симметрии, определенной огранки, высоких ступеней роста. Для таких фольг самыми ростовыми дефектами являются блочные распространенными дислокационные границы и двойниковые прослойки деформационного типа {111}<112> (рисунок 6.11 б, в). В связи с тем, что дислокационные границы 6.11 (рисунок б). как правило, формируются В процессе электрокристаллизации при комнатных температурах (в условиях, когда переползание дислокаций ограничено) они являются неравновесными и создают в фольгах дальнодействующие поля напряжений [218,227].

В свою очередь, фольги (полученные с применением механической активации во время электроосаждения) состоят преимущественно ИЗ дефектных имеющих пентагональную кристаллов, симметрию, фрагментированную структуру и многоатомные ступени роста (рисунок 4.8) б, в, е, 4.14, 4.16, 4.18) обладают большой запасенной упругой энергией (глава 4) которая, по нашему мнению, должна релаксировать В температурных полях.

231



Рисунок 6.11 - Морфология поверхности (а) и электронно-микроскопические картины меди, осажденной без механической активации (б, в)

Согласно [251] кристаллы, растущие на подложке во время электроосаждения (как с механической активацией, так и без нее) могут считаться открытой системой, т.к. обмениваются энергией и веществом с электролитом. Когда кристалл вырос и его объем уже не меняется, а внешние напряжения отсутствуют, то внутренние напряжения, связанные с дефектами структуры, будут являться движущей силой возврата системы к равновесию.

В температурном поле во время отжига (T<sub>отж</sub>) будут самопроизвольно реализоваться релаксационные процессы, при которых энергия, уходящая из открытой системы (кристалла) должна быть максимальной:

$$\Delta Q = T_{\text{otm}} \Delta S_{\text{ctp}}, \Delta Q \to max \tag{6.1}$$

где  $\Delta S_{crp}$  - структурная энтропия, являющаяся мерой неравновесности открытых систем, связанная с наличием внутренних напряжений от дефектов кристаллического строения [251]:

$$\sigma_{\rm BH} = (DT_0/\mu)\Delta S_{\rm crp}, \tag{6.2}$$

где D – плотность, µ - молярная масса, T<sub>0</sub> - температура электрокристаллизации.

Структурную энтропию можно определить по энергии, выделяющейся при отжиге дефектных кристаллов (6.1) [251]. Тогда внутренние напряжения от дефектов кристаллического строения будут (при одних и тех же температурах отжига) зависеть только от энергии, выделяющейся при отжиге дефектных кристаллов (6.3), которая может быть определена при помощи дифференциального сканирующего калориметра (ДСК).

$$\sigma_{\rm BH} = (DT_0/\mu) \frac{\Delta Q}{T_{\rm oTW}} \tag{6.3}$$

Таким образом, по выделяющейся теплоте Δ*Q* можно оценить внутренние напряжения (при отжиге в инертной атмосфере).

Для проверки этой идеи, мы провели термообработку в дифференциальном сканирующем калориметре медных фольг двух видов: выращенных без применения механической активации (рисунок 6.11 a) и выращенных с применением механической активации на начальном этапе электроосаждения (рисунок 6.14 a), которые состоят в основном из пентагональных, дефектных кристаллов, имеющих развитую поверхность и энергоемкую дислокационно-дисклинационную структуру.

Калориметрические исследования проводились на ДСК в интервале температур от 25 до 700°С при скорости нагрева образцов 10 град/мин и скорости подачи газа 50 мл/мин [252-254]. Для этого из электроосажденных медных фольг вырезали диски диаметром равным внутреннему диаметру алюминиевых или керамических тиглей, в которых непосредственно осуществлялся нагрев образцов в калориметре. Масса исследуемых образцов была примерно одинаковой и составляла 6,0 мг. Было исследовано по 10 образцов для каждого вида фольг. Температурные исследования проводились как в окислительной (кислород), так и в инертной (азот) среде [252-254].

Калориметрические исследования в кислороде (на рисунке 6.12 представлены графики одного из калориметрических испытаний, графики остальных испытаний не имели принципиальных отличий) показали, что на термограмме для фольги, полученной без механической активации (рисунок 6.11 a) можно наблюдать два дискретно расположенных экзотермических пика (рисунок 6.12 а).

Первый, четко выраженный пик появился при температурах примерно от 350 до 413°C, второй слабый пик – при температурах 500 - 580°C (рисунок 6.12 а). Для фольги, полученной с механической активацией (рисунок 6.12 б), наблюдается размытый экзотермический пик, который начинается уже при температуре 220°C и заканчивается примерно при температуре 360°С (рисунок 6.12 б), второй, более значительный пик, примерно при тех же температурах (500-580°С), что и для фольги без механической активации.



Рисунок 6.12 - Термограммы после нагрева медных фольг в кислороде: а) фольга, электроосажденная без механической активации; б) фольга, выращенная с механической активацией [252-254]

Рентгенофазовые исследования и термограммы образцов свидетельствуют о том, что в том и другом образце, поверхность меди претерпевает два последовательных фазовых превращения в процессе окисления: сначала медь окисляется в оксид меди (I) (Cu<sub>2</sub>O), затем в оксид

меди (II) (CuO) (рисунок 6.13). Процессы окисления меди протекают неравномерно, их скорость возрастает в определенных температурных интервалах и сопровождается выделением теплоты (рисунок 6.12).



Рисунок 6.13 - Рентгенограммы от медных фольг, нагретых в ДСК в кислороде до температуры 300°С (а), до температуры 400°С (б) и до температуры 600°С (в)

Однако изменение энтальпии ( $\Delta$ H) определенное по кривым ДСК (рисунок 6.12), для разных фольг оказалось различным. Для фольги, выращенной без применения механической активации изменение энтальпии

при температурах 350°С-413°С и 500-580°С составляет 12,9 кДж/кг и 5,65 кДж/кг соответственно [252-254].

Для другой фольги, выращенной с применением механической активации значительное изменение энтальпии (ΔH) проявляется при более низких температурах 220°C-360°C и составляет 15,6 кДж/кг, а при температурах таких же как и у первого образца (500-580°C) – 10,8 кДж/кг. Причем при температурах примерно 0,5T<sub>пл</sub> меди, у фольги, состоящей из микрокристаллов с пентагональной симметрией и высокими ступенями роста, изменение энтальпии было больше примерно в два раза.

Различие в изменении энтальпии для двух образцов и смещение пиков (рисунок 6.12) свидетельствует о том, что кроме интенсивного окисления в процессе нагревания медных фольг реализуются еще и релаксационные процессы, вероятно связанные с наличием в них высокой концентрации различных типов дефектов кристаллического строения, имеющих ростовое происхождение. Причем эти релаксационные процессы начинают интенсивно протекать при температурах 250°С (рисунок 6.12).

Смещение пиков в область более высоких температур для фольги без механической активации, может свидетельствовать о том, что в ней количество высокоэнергетичных дефектов ростового происхождения значительно меньше и тепловыделение в процессе отжига (при этих температурах) вызвано в основном интенсивными окислительными процессами в меди.

Для проверки этой гипотезы, нами было детально исследовано изменение морфологии поверхности фольг, полученных с механической активацией до и после калориметрических исследований. На рисунке 6.14 а, в, д представлены микрофотографии исходной поверхности медной фольги, а на рисунке 6.14 б, г, е после нагрева до 600°C в кислороде.

Микроскопический анализ поверхности фольги и кристаллов в ней показал, что в процессе окисления меди при ее нагревании (до температуры 600°С) на ее поверхности можно одновременно наблюдать остаточные вискерные образования и значительную концентрацию поверхностных пор

236

(рисунок 6.14 г). Анализ изменения морфологии поверхности пентагональных пирамид, имеющих высокие ступени роста (рисунок 6.14 в), позволил обнаружить, частичное сглаживание ступеней пирамид (рисунок 6.14 г, е), причем тем заметнее, чем меньше была глубина и высота ступеней.



Рисунок 6.14 - Микрофотографии (СЭМ) поверхности меди, полученной с механической активацией: а, в) исходные; б, г) после нагрева до 600°С в кислороде

Согласно литературным данным [20-23], и нашим исследованиям [30,246,247], связанным с икосаэдрическими частицами, релаксация дальнодействующих напряжений OT частичных дисклинаций В пентагональных частицах, находящихся температурных В полях И

кислородосодержащих средах может осуществляться путем образования в интервале 350-400°C на их поверхности нановискеров, а в интервале 500-600°C нанопор и внутренних полостей (рисунок 6.14 г, е).

В нашем случае в дефектных кристаллах в процессе отжига также образовывается полость. Однако замечено, что в ряде случаев она выходит на поверхность в вершине конуса или в вершинах ребер. Эти эксперименты позволили экспериментально подтвердить идею Somorjai G.A. [58] о том, что атомы металла, образующие ступеньку, отличаются координацией и характером связей с соседними атомами. Это сказывается на характере их взаимодействия с атомами кислорода.

В нашем случае на ступенях, в вершинах ребер и других местах на поверхности кристаллов изменяется характер взаимодействия меди с кислородом и как следствие, изменяется скорость окислительной реакции, что приводит к утонению оксидного слоя и частичному раскрытию внутренней полости.

Поэтому при детальном рассмотрении микрофотографий пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с высокими ступенями роста после отжига в кислороде, можно наблюдать в вершинах пирамид и конусов, на ребрах и ступенях наличие выходящих на поверхность внутренних полостей (рисунок 6.15).

Таким образом, экзоэффекты фиксируемые ДСК-термограммами (рисунок 6.13) свидетельствуют о наложении нескольких процессов, одновременно протекающих в температурном интервале 250-600°С, причем в медных электролитических фольгах, помещенных в температурное поле и кислородосодержащую среду реализуются процессы, которые не могут протекать в вакууме или инертной атмосфере: фазовые изменения, в частности связанные с образованием оксидов меди Сu<sub>2</sub>O и CuO, ростом вискеров из оксидов меди и формированием на поверхности кристаллов нанопор (рисунок 6.15). Кроме того, наблюдается оплавление ступеней роста (рисунок 6.15), образование крупных внутренних полостей, уход из кристаллов дефектов кристаллического строения, эволюция исходных

дислокационных и дисклинационно-фрагментированных структур сформировавшихся при электрокристаллизации меди.



Рисунок 6.15 - Морфология поверхности медных пентагональных пирамид (а) и конусов (б) после отжига в кислороде (при 600-700°С) [260]

Калориметрические исследования, проведенные в инертной среде (в азоте), также позволили обнаружить на термограммах ДСК наличие экзотермических пиков (рисунок 6.16). В отличие от исследований в кислороде, для фольг без механической активации на термограмме наблюдается один незначительный пик при температурах 300°C - 400°C (рисунок 6.16 а), а для фольг с механической активацией два ярко выраженных экзотермических пика, значительно разведенных друг от друга по температуре (рисунок 6.16 б). Причем, оба пика на термограмме сопровождаются существенным изменением энтальпии (рисунок 6.16 б), которое не связано с окислительными процессами в меди.

По-нашему мнению, в процессе нагрева в калориметре произошел отжиг низкоэнергетических дефектов ростового происхождения (рисунок 6.11), трансформация ячеистой дислокационной структуры в блочную, что и вызвало в образце появление первого из экзотермических пиков на кривых нагрева (рисунок 6.16). Температура пика зависит от концентрации и видов дефектов. В образцах медных фольг, полученных как без механической активации (рисунок 6.11 а), так и с активацией (рисунок. 6.14 а) при электрокристаллизации формируются низкоэнергетические дефекты (рисунок 6.11), которые легко трансформируются в температурном интервале 250°С - 450°С (первый пик рисунок 6.16). В этом же интервале происходит «оплывание» ступеней роста на кристаллах, имеющих развитую поверхность, причём как в кислороде, так и в азоте (рисунок 6.12, 6.14, 6.15, 6.17).



Рисунок 6.16 - Термограммы от медных фольг отожженных в азоте до 700°С: а) без механической активации; б) с механической активацией

Вероятно, это может быть обусловлено не только увеличением подвижности поверхностных атомов в температурных полях, но и высокими внутренними напряжениями, сконцентрированными в вершинах и ребрах кристаллов (рисунок 6.15), кроме того при этих же температурах в меди начинается распад неравновесных дислокационных субструктур [157,217], уменьшается количество структурных дефектов, сформировавшихся при электрокристаллизации, меняется субзеренная структура и трансформируется поверхность фольг (рисунок 6.14 a, 6.17 a).

Наличие второго экзотермического пика на термограмме (рисунок 6.16 б) в случае отжига в азоте кристаллов с фрагментированной структурой, связано с релаксацией дальнодействующих напряжений от вероятно, дефектов дисклинационного стабилизацией типа И не равновесных энергоемких структур, а также формоизменением кристаллов. Оценка внутренних напряжений по формуле (6.2) и выделяющейся в процессе релаксации теплоте (рисунок 6.17 б), используя методику, предложенную в работе [251], дает значение порядка 400 МПа, что близко к пределу текучести нанокристаллической меди [255].



Рисунок 6.17 - Морфология поверхности медных кристаллов, покрытий и фольг из них, полученных с механической активацией после калориметрических исследований в азоте

Из рисунка 6.17 следует, что нагрев медных покрытий, состоящих из пентагональных кристаллов с развитой поверхностью, до температуры порядка 600°C в инертной среде устраняет все морфологические особенности, характерные для исходных электроосажденных покрытий. Вероятно, это должно сказаться на их каталитической активности, т.к. вряд ли из таких кристаллов можно создать высокотемпературные катализаторы.

Суммируя калориметрические данные, полученные при исследовании медных поликристаллических фольг при термообработке в разных средах, а также данные рентгенофазового анализа и микроскопии, можно с достаточной уверенностью говорить о том, что в медных материалах, полученных методом электроосаждения с механической активацией образуются высокоэнергетичные дефекты дисклинационного типа, которые создают дальнодействующие поля упругих напряжений и как следствие, значительную запасенную в объеме упругую энергию, релаксация которой осуществляется как в инертной среде, так и в кислороде. Однако релаксационные механизмы оказываются различными, что и определяет конечную структуру и сказывается на морфологии поверхности фольг после отжига.

#### Выводы по разделу 6.3

Таким образом, результаты исследований позволяют говорить о том, что полученные с применением механической активации медные фольги и состоящие из кристаллов, которые содержат дефекты дисклинационного типа, обладают большой запасенной в объеме упругой энергией. Поэтому каталитических процессах обладать более высокой они должны В активностью, по сравнению с медными покрытиями И фольгами, полученными без применения механической активации, т.е. вступать в реакцию при более низких температурах и ускорять процесс катализа за счет дефектов наличия активных центров виде структуры В И кристаллографических особенностей поверхности.

Если медные покрытия, состоящие из икосаэдрических частиц или пентагональных пирамид предварительно химически протравить (избавиться от внутренних напряжений и запасенной в объеме упругой энергии, но увеличить при этом их удельную поверхность), то материал станет менее реакционно способным. Это подтверждается тем, что при отжиге такого материала при 400°C в воздушной среде вискеры на его поверхности не образуется.

Таким образом, чтобы материал обладал высокой реакционной способностью или был каталитически активным, необходимо, чтобы он обладал значительным запасом упругой энергии, например, содержал дефекты дисклинационного типа. Развитая поверхность (например, у

химически протравленного металла) еще не делает его каталитически активным.

# 6.4 Разрушение нановискерных структур на поверхности пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов в агрессивных средах

Развитую поверхность материалов из массива нановискеров оксида меди создавали в два этапа [256]. На первом этапе получали три вида



Рисунок 6.18 - Электронно-микроскопическая картина (СЭМ) поверхности микросеток после электроосажденияна них медных покрытий (образец I) (а) и слоев из дефектных кристаллов, полученных с применением механической активации растущих кристаллов (образец II) (б), после химического травления (в)

1. Покрытие из мелкокристаллической меди (размер зерна 0,5 мкм). Условия электроосаждения образца №1: перенапряжение 160 мВ, время осаждения – 25 мин, удельная поверхность – 0,02 м<sup>2</sup>/г, которую определяли порозиметром Thermo Scientific Surfer по методике описанной во второй главе.

2. Слои из дефектных кристаллов в виде пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов, полученные путем электроосаждения с использованием механической активации. Методика получения образца два детально описана в главе 2. Средний размер кристаллов примерно 15 мкм, время осаждения 15 минут. Удельная поверхность 0,9 м<sup>2</sup>/г.

3. Медные покрытия из ПП и КК (образец 3), предварительно прошедшие химическое травление. Методика химического травления описана в пункте 6.2. Время травления 90 сек.

Масса электролитической меди на всех трех образцах была примерно одинакова.

На втором этапе - сетки с нанесенным микрокристаллическим покрытием (рисунок 6.18 а), слоями из дефектных микрокристаллов меди (рисунок 6.18 б) и из кристаллов прошедших химическое травление, подвергались отжигу в воздушной среде (при 400°С в течение 4 часов) [25,256,257]. После отжига на первых двух покрытиях (рисунок 6.18) формировались слои, состоящие из оксидов меди (рисунок 6.19). Третье покрытие из пентагональных пирамид предварительно перед отжигом подвергалось химическому травлению, на нем вискеры из оксидов меди не росли.

Ионная резка покрытий, рентгеноструктурный и локальный рентгеноспектральный анализы, сканирующая электронная микроскопия позволили провести детальную характеристику слоистых областей покрытий (рисунок 6.19), сформировавшихся в процессе отжига медных осадков на сетчатом носителе:

- верхний слой состоял из нановискеров (рисунки 6.19, 6.20), химический состав которых соответствовал CuO. Вискеры имели диаметр от 30 до 100 нм и длину от 5 до 15 мкм. Их плотность на поверхности покрытий достигала 10<sup>9</sup>см<sup>-2</sup>.

- следующий, темный слой (рисунок 6.19), из которого росли вискеры, имел толщину 1,5 - 2 мкм, содержал 49% меди и 51% кислорода, то есть, по своему химическому составу являлся также оксидом меди CuO;

третий, светло серый слой толщиной 2-3 мкм (рисунок 6.19) содержал
 67% меди и 33% кислорода и идентифицировался как слой закиси меди Cu<sub>2</sub>O (рисунок 6.19);

- четвертый слой, толщиной 6-7 мкм – это слой чистой меди (рисунок 6.19);

244



- последний слой – это подложка из стали 12X18H10T.

Рисунок 6.19 - Электронно-микроскопическая картина от среза медного покрытия, нанесенного на стальной сетчатый носитель и прошедшего отжиг при 400°С в течение 4

#### часов

Таким образом, в результате отжига на воздухе на поверхности первых двух образцов образовались вискеры (рисунок 6.20), состоящие из оксида концентрация ИХ поверхности меди, однако на покрытия ИЗ микрокристаллической меди (образец I) из-за мелких зерен была значительно выше, чем на поверхности из дефектных микрокристаллов (образец II). За счет этого, удельная поверхность образцов перед испытаниями в реакциях каталитического окисления стала примерно одинаковой и составила порядка 10 м<sup>2</sup>/г. На поверхности третьего образца, предварительно химически протравленного вискеры не образовались, поэтому он в дальнейших экспериментах не использовался.

Таким образом, используя метод электроосаждения, варьируя условия электролиза, применяя механическую активацию поверхности растущих кристаллов меди, можно в широком диапазоне менять размер кристаллов на 2-3 порядка, можно создавать кристаллы со специфической огранкой (например, ограненные только атомными плоскостями {111}), формировать особую морфологию в виде многоатомных ступеней роста большой концентрации вершин и ребер и высокой удельной поверхностью, формировать кристаллы дефектной структурой, пентагональной с симметрией, обладающих большой запасенной в объеме упругой энергией. Последующая задача химическое травление ИЛИ последующая термообработка дефектных кристаллов резко увеличивает их удельную поверхность, но неоднозначно влияет на их каталитическую активность, в частности отжиг медных дефектных кристаллов и покрытий из них в воздушной атмосфере при 400°С активирует окислительные процессы, способствует образованию на их поверхности нановискеров оксидов меди. Рассмотрим это явление подробнее.





Рисунок 6.20 - Морфология поверхности образцов катализаторов из нановискеров CuO до реакции окисления: нановискерные структуры, сформировавшиеся на поверхности микрокристаллического покрытия – образец I (а); нановискерные структуры, образовавшиеся на поверхности слоев из дефектных пентагональных микрокристаллов – образец II (б)

В качестве модельных реакций были выбраны реакции каталитического окисления окиси углерода II (6.4) и метилового спирта (6.5).

$$CO \xrightarrow{O_2} CO_2$$
 (6.4)

$$CH_{3}OH \xrightarrow{O_{2}} CO_{2} + 2H_{2}O$$
(6.5)

Испытания образцов I и II производили в кварцевой трубке с внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 см, помещенной в трубчатую печь СУОЛ-0,25.1/12-И1. В трубку предварительно загружали 50 мг образцов с массивами нановискеров CuO в случае окисления углерода II (CO) или 200 мг для реакции окисления метилового спирта (метанола). Исходную смесь в составе 2 % об CO или метанола в воздухе подавали со скоростью 10 мл/мин. Для окисления CO устанавливали максимальную температуру нагрева образцов в смеси 250°C, для окисления метанола – 320 °C.

Состав исходной и реакционной смеси определялся газовым хроматографом Кристаллюкс 4000М с детектором по теплопроводности (ДТП). Концентрацию соединений определяли по методике, описанной во второй главе. Регенерацию образцов I и II проводили при температуре 400°С в течение 1 часа в потоке воздуха 10 мл/мин без их извлечения из реактора. Затем проводили повторное испытание образцов. Восстановление образцов проводили в смеси водород – воздух (2% объем водорода) при температуре 300 °С в течение 5 часов со скоростью подачи смеси 10 мл/мин.

Результаты испытаний образцов, имеющих на поверхности кристаллов вискеры из оксида меди CuO (рисунок 6.20) и примерно одинаковую удельную поверхность, в реакциях каталитического окисления CO и метанола, приведены на рисунке 6.21. По данным рисунка 6.21 видно, что вискеры оксида меди, выросшие как на микрокристаллическом покрытии (образец I), так и на дефектных микрокристаллах (образец II), показывают высокую каталитическую активность в реакциях окисления CO и метанола, однако образец I вступает в реакцию значительно раньше, чем образец II. Это, по нашему мнению, связано с тем, что при одинаковой удельной поверхности у образца I, диаметр вискеров меньше, а их плотность больше (согласно СЭМ изображениям, рисунок 6.20). Именно за счет меньших размеров и более высокой концентрации вискеров на поверхности, образец I начинает проявлять активность значительно раньше (рисунок 6.21 а).

При длительных испытаниях исследуемых образцов в агрессивных средах и при высоких температурах их активность снижается. На графиках видно (рисунок 6.21 б), что у образца I в реакции окисления СО примерно через 150 минут конверсия падает в 2 раза, а спустя 5 часов конверсия не

247

превышает 15 %. Образец II также претерпевает значительное снижение каталитической активности, но с меньшей скоростью реакции.

По-разному проявляют себя образцы так же в реакции окисления метанола. Так, образец I показывает резкий спад активности (за пять часов примерно на 85%). Снижение каталитической активности для образца II происходит гораздо медленнее и за 5 часов эксперимента разница между наибольшим и наименьшим значениями конверсии не превысила 18 %.



Рисунок 6.21 – а) графики зависимости степени окисления СО (а) и метанола (b) от температуры для образца I и образца II;

б) графики окисления СО (а) и метанола (b) при Т=300°С, для образца I и образца II

Снижение активности обоих образцов, по нашему мнению, связано с разрушением вискеров в результате реакции (рисунок 6.22). Более медленное снижение активности образца II, может быть обусловлено тем, что в реакциях каталитического окисления участвуют не только вискеры, состоящие из оксида меди, но и поверхностный слой образца, который (по данным предварительных исследований, рисунок 6.19) также состоит из CuO, имеет исходную более развитую поверхность за счет дефектных но кристаллов, образовавшихся при электрокристаллизации меди во время механической активации растущих на катоде кристаллов. То есть при одинаковой удельной поверхности (плотности вискеров) более высокую каталитическую активность обеспечивают ДДТ во втором образце.

После испытания образцов в температурных полях и агрессивных средах наблюдается разрушение вискерных структур (рисунок 6.22 б). По данным, полученным при помощи сканирующей электронной микроскопии, средняя длина вискеров при этом уменьшается на 40-50%. На них наблюдается образование утолщений (рисунок 6.22 б), особенно много их на изгибах и концах вискеров. Это, по нашему мнению, вызвано большим валентности количеством циклов изменения меди И перестроением кристаллической решетки Cu  $\rightarrow$  CuO  $\rightarrow$  Cu<sub>2</sub>O, причем в наиболее дефектных, а, следовательно, более каталитически активных частях вискера. Большая разница в удельных объемах меди Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O [25,248,257] приводит к тому, что структура вискеров, в результате большого количества циклов восстановления и окисления меди разрушается. Наиболее «рыхлой» является кристаллическая решетка Cu<sub>2</sub>O (молярный объем Cu<sub>2</sub>O больше молярного объема Си в несколько раз), именно поэтому при термообработке меди в слое Cu<sub>2</sub>O появляются трещины (рисунок 6.19).



Рисунок 6.22 - Внешний вид нановискеров: до испытания (а); после реакции окисления (б)

Для уточнения причин разрушения вискеров нами были проведены термические испытания в вакууме в условиях, аналогичных испытаниям на каталитическую активность. В вакууме видимых разрушений вискеров не наблюдается вплоть до 700°C, что позволяет сделать предположение о том, что разрушение вискеров связано не столько с их нагревом до высоких температур, сколько с окислительно-восстановительными процессами (CuO  $+ H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ ).

Таким образом, по нашему мнению, уменьшение каталитической активности образцов вызвано уменьшением площади их поверхности за счет разрушения вискеров в условиях воздействия на них агрессивной среды.

#### Выводы по разделу 6.4

По результатам экспериментов описанных в данном разделе главы можно сделать следующие выводы:

- применение вискерных структур, полученных на поверхности металлического носителя и состоящих полностью из оксида меди, в агрессивных средах, в частности, в реакции каталитического окисления СО и метанола не целесообразно из-за их разрушения;

- разрушение вискеров в процессе реакции связано с их окислением и восстановлением, а не термическим или физическим воздействием. При окислении и восстановлении оксидов меди происходит периодическое перестроение кристаллической решетки, из-за большой разницы в удельных объемах Cu, CuO и Cu<sub>2</sub>O происходит ее разрушение;

- вискеры и нановискерные структуры из оксида меди целесообразно использовать в каталитических реакциях, протекающих при сравнительно низких температурах (меньших 200°С), например, в качестве фотокатализаторов, активных в видимом диапазоне электромагнитного излучения [260,261] и предназначенных для очистки от токсических загрязнений;

- вискерные структуры из оксида меди могут использоваться и при более высоких температурах (до 500 °C), но в инертных средах и в вакууме.

### Выводы по шестой главе

1. Простое увеличение удельной поверхности кристаллов на несколько порядков существенно не влияет на их каталитическую активность (например, увеличение удельной поверхности металла путем его

химического травления даже уменьшает его каталитическую активность и увеличивает расход ценных металлов).

2. Каталитическая активность металлов в ряде реакций сильно зависит от специфической огранки кристаллов (атомных плоскостей выходящих на боковые грани конусообразных кристаллов), особенностей морфологии (наличия многоатомных ступеней и террас, вершин, ребер), от дефектной структуры кристаллов (дефектов, их концентрации и от запасенной в объеме упругой энергии).

3. В температурных полях специфическая огранка медных кристаллов теряется, запасенная энергия, обусловленная дефектами дисклинационного типа, релаксирует, поэтому такие кристаллы могут использоваться лишь при низких температурах.

4. Выращивание на дефектных кристаллах, в процессе их отжига в кислородосодержащей среде вискерных структур резко увеличивает их удельную поверхность. Однако эксперименты показывают, что вискеры в агрессивных средах разрушаются и их проблематично использовать в окислительно-восстановительных реакциях.

# Глава 7 Создание из каталитически активных металлических материалов образцов цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначенияи их испытания

В главе приведены результаты исследования каталитической активности пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с многоатомными ступенями роста и образцов катализаторов из них в реакции разложения муравьиной кислоты и синтезе анилина. Сформулированы рекомендации по реализации результатов исследования.

## 7.1 Получение и исследование образцов цельнометаллических катализаторов предназначенных для очистки воды от органических загрязнений

Проблема управления реакционной способностью функциональных материалов и повышения их каталитической активности является одной из важных задач в современной науке. Значительное число работ [60-65] посвящено способам изменения реакционной способности материалов, а в работах [39,45,60-62] обнаружена связь между высокой концентрацией дефектов в материале и увеличением его реакционной или каталитической активности. Однако оставался дискуссионным вопрос о том, увеличение какого именно типа дефектов в функциональных материалах может привести к увеличению их каталитической активности и как эти дефекты стабильно создавать.

В данном разделе нами описаны результаты исследований и показано, что наряду с дефектами кристаллического строения (в частности дефектами дисклинационного типа) значительную роль в химических процессах (например, в процессе разложения метановой кислоты (муравьиной кислоты) И синтезе анилина) играют особенности морфологии поверхности функциональных металлических материалов (кристаллографические грани, пентагональная симметрия, ступени роста), которые мы целенаправленно методом электроосаждения с применением механической создавали

252
активации растущих кристаллов. Такие кристаллы имеет смысл использовать только для создания низкотемпературных катализаторов, эффективно влияющих на скорость реакции лишь при низких температурах.

Решающая роль террас и ступеней роста у кристаллов меди, состоящих из активных высокоэнергетичных атомных плоскостей {110} и {111}, была подтверждена нами в оригинальных экспериментах.

В качестве модельных экспериментов позволяющих определить каталитическую активность материалов исследовался процесс каталитического разложения метановой кислоты (муравьиной кислоты). Каталитическое разложение метановой кислоты (НСООН) привлекает значительное внимание, так как она является основным побочным продуктом реформирования биомассы, многообещающим носителем водорода, а также потенциальным низкотемпературным топливом. Несмотря на обилие экспериментальных исследований для парофазного разложения НСООН на катализаторах, медных механизм реакции И его структурная чувствительность обсуждается в большом количестве научных работ посвященных моделированию процесса [258-264]. Кратко остановимся лишь на последних [262-264].

HCOOH B работе [263] разложение было исследовано с использованием самосогласованных периодических расчетов DFT на трех модельных поверхностях меди: Си (111), Си (100) и Си (211) - путем изучения НСОО-опосредованных, так И СООН-опосредованных как маршрутов. Обнаружено, что превращение муравьиной кислоты в НСОО энергетически более благоприятен, чем в СООН на всех трех медных поверхностях. Показано, что в реальных условиях реакция разложения НСООН может быть наиболее легкой на террасах медных катализаторов, и может демонстрировать «неизменность частоты оборота» в зависимости от размера частиц меди [263]. Так же авторы показали, что реакция разложения НСООН на поверхности Си очень чувствительна к структуре на уровне атомного масштаба.

В другой работе [264] авторы подчеркивают, что в связи с широким использованием катализаторов на основе меди в промышленных химических процессах крайне желательно фундаментальное понимание взаимодействия между поверхностями меди и различными промежуточными продуктами реакции. Поэтому была изучена адсорбция как атомных (например, H, C, N, O, S), так и молекулярных частиц, в частности: NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, HCOOH и др. на поверхности Cu (111).

Были оценены энергии реакции для всех элементарных стадий с использованием рассчитанной энергии адсорбции, и для каждой реакции построены поверхности потенциальной энергии. Результаты показали, что кроме NO, механизм прямого разложения всех других видов высокоэндотермичен и, следовательно, вряд ли возможен для Cu (111). Однако «пути с помощью водорода» значительно изменяют термохимию реакции и делают общие процессы намного более термодинамически благоприятными [264].

Поэтому, как уже отмечалось выше, В качестве модельных экспериментов определить позволяющих каталитическую активность материалов исследовался процесс каталитического разложения метановой кислоты в процессе дегидрирования с получением водорода (H<sub>2</sub>) и углекислого газа (СО<sub>2</sub>) (рисунок 7.1 а). В работах [261-264] подтверждается, что данная реакция может рассматриваться как структурно-чувствительная и скорость разложения должна зависеть от морфологии используемых медных образцов каталитически активных материалов.

Для этого по методике, описанной в третьей главе, были получены два медных образца с разной морфологией поверхности и примерно одинаковой величиной удельной поверхности (рисунок 7.1 б, в), и одинаковой массы меди в покрытии. Исследования морфологии медной поверхности первого образца полученного с применением механической активации растущих кристаллов (рисунок 7.1 б) позволили выявить наличие в покрытии кристаллов преимущественно в виде пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста.



Рисунок 7.1 - Формирование связи молекулы муравьиной кислоты на меди [263] (a); СЭМ изображения морфологии поверхности образцов медных цельнометаллических катализаторов: б) состоящих из пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста, в) состоящих из конусообразных кристаллов без ступеней роста

Структурный и кристаллографический анализ показал (см. пп. 3.2 и 4.1), что пентагональные пирамиды (рисунок 4.8 б, в) содержат дефекты дисклинационного типа (частичные дисклинации и оборванные границы), растут преимущественно в направлении <110>, при этом образуются ступени, ограненные кристаллографическими плоскостями типа {111} и {110} (глава 4). Покрытие электроосажденной меди второго образца, состояло из обычных конусообразных кристаллов, не имеющих выше перечисленных, морфологических особенностей (рисунок 7.1 в). Детально пирамид, дефекты структуры пентагональных содержащих ДДТ И конусообразных кристаллов, состоящих из двойниковых прослоек, описаны в главе 4. Рельеф поверхности пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов существенно отличался. Те и другие росли в направлении (110), однако на поверхность первых выходило много атомных плоскостей типа {111}, а на поверхности конусообразных кристаллов преобладали менее активные [264] атомные плоскости типа {110} и {100}. Далее при одинаковых технологических условиях определялась их каталитическая активность по разложению муравьиной кислоты, находящейся в гелии.

Испытания образцов катализаторов проводили в кварцевой трубке с внутренним диаметром 6 мм и длиной 40 см, помещенной в трубчатую печь СУОЛ-0,25.1/12-И1 (рисунок 7.2). Для этого микросетки с осажденной медью нарезались дисками диаметром по 6 мм и укладывались в реактор по 10 штук параллельно друг другу. Исходная смесь состояла из 2 % муравьиной кислоты в гелии. Скорость подачи 10 мл/мин. Состав исходной и реакционной смеси определяли на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000M с ДТП. Концентрацию НСООН и продуктов её разложения (СО/СО<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) определяли на колонке Нуа Sep Q длиной 2м, методом абсолютной градуировки (глава 2).

Влияние внутреннего строения кристаллов и особенностей морфологии поверхности на каталитическую активность дефектных кристаллов меди с развитой поверхностью в процессе разложения муравьиной кислоты показана на рисунке 7.3.



Рисунок 7.2 – Установка для каталитического разложения метановой кислоты: а – трубка из кварцевого стекла с образцами медных катализаторов, б – трубчатая печь СУОЛ-0,25.1/12И1, в – система подвода и отвода реакционного и отработанного газа к хроматографу

Разложения муравьиной кислоты на медных покрытиях, имеющих разные морфологические особенности, показали различную активность (рисунок 7.3). При температуре 210 – 280°С, покрытие состоящее из пентагональных пирамид с высокими ступенями роста из атомных плоскостей {111}, показало более высокую конверсию, а при температурах

выше 280 °C разложение муравьиной кислоты на обоих образцах становится сопоставимой. Испытание других партий образцов катализаторов показали аналогичные результаты.



Рисунок 7.3 - Каталитическая активность медных катализаторов в реакции разложения муравьиной кислоты: 1 - кристаллы с гладкой боковой поверхностью, 2 - ПП с развитой поверхностью, 3 - те же ПП после первичной реакции

По нашему мнению, это связано с наличием у пирамид определенных кристаллографических граней, ребер, ступеней роста (рисунок 4.8). Особенно эффект заметен при сравнительно низких температурах испытания (до 250°С). Анализ микрофотографий образцов после работы в лабораторном каталитическом реакторе при температурах 280 - 290°С показал (рисунок 7.4 а), что происходит интенсивное оплывание ступеней роста у пирамид и конусов, они теряют огранку, за счет этого уменьшается количество активных центров катализа и поэтому относительная каталитическая активность образца с механической активацией (график 1 рисунок 7.3) уменьшается, и конверсия муравьиной кислоты, на обоих медных образцах, постепенно выравнивается.

Рентгеноспектральный анализ образцов после реакции показали, что при данных условиях проведения реакции существенного изменения их фазового состава не происходит (рисунок 7.4 б).

Для того, чтобы подтвердить решающую роль ступеней роста и террас, мы образец, у которого после нагрева в реакторе оплыли ступени, повторно использовали для каталитического разложения муравьиной кислоты при прежних условиях. Результаты конверсии на нем представлены на графике (кривая 3 рисунок 7.3). При повторных экспериментах (кривая 3) активность образца снизилась и стала сравнима с активностью образца, не имеющего в исходном состоянии ступеней роста из определенных кристаллографических граней, не содержащих дефекты ДДТ.





Рисунок 7.4 - СЭМ изображение морфологии поверхности (a) и результаты РФА (a) медного катализатора полученного с применением механической активацией после проведения реакции

Таким образом, установлена решающая роль террас и ступеней роста, состоящих из активных атомных плоскостей {110} и {111} кристаллов меди, в каталитической реакции разложения муравьиной кислоты. А механическая активация абразивными частицами кристаллов меди, растущих при электрокристаллизации, способствует образованию них дефектов В дисклинационного которые типа, В свою очередь стимулируют

формирование развитой поверхности кристаллов в виде ступеней из кристаллографических плоскостей типа {111} и {110}. Наличие у кристаллов специфической огранки ИЗ активных атомных плоскостей, высокой концентрации ребер И вершин, поверхностных дефектов (выхода дисклинаций) обеспечивает материалу повышенную каталитическую активность.

Результаты проведенных исследований по разложению муравьиной кислоты на медных энергоемких дефектных структурах хорошо согласуются с результатами моделирования, описанными в работе [260].

# 7.2 Получение и испытания образцов цельнометаллических катализаторов для синтеза анилина

Согласно литературным данным, наиболее широко применяемыми методами синтеза анилина из нитробензола на данный момент являются:

- Газофазный синтез
- Жидкофазный синтез
- Псевдоожиженный слой

Для проведения лабораторных испытаний нами были изготовлены медные катализаторы в виде микросетки с размером ячеек 90х90 мкм<sup>2</sup> или 40х40 мкм<sup>2</sup> с нанесенным на нее покрытием из микрокристаллов меди с дефектной структурой, по методике, описанной в п.3.2. В качестве носителя катализатора использовали микросетки из нержавеющей стали или никеля.

Для подготовленных образцов катализаторов (рисунок 7.5) была определена их каталитическая активность в двух методах: в жидкофазном и газофазном методе синтеза анилина.

Как уже отмечалось, в промышленности для получения анилина используют реакцию восстановления нитробензола. Принципиальная схема проведения всех стадий экспериментов по синтезу анилина от получения образцов катализаторов до получения конечного продукта представлена на рисунке 7.6. После каждой операции проводились микроскопические исследования поверхности образцов катализаторов.



Рисунок 7.5 - Морфология поверхности образца медного катализатора для синтеза анилина



Рисунок 7.6 - Схема технологической цепочки всех операций проведенных экспериментов по синтезу анилина

<u>Жидкофазный синтез анилина</u> проводился в лабораторной установке, представленной на рисунке 7.6. В одногорловую (круглодонную) колбу объёмом 50 мл (рисунок 7.7 а), загружали боргидрид натрия массой 227 мг, затем добавляли 16 мл 50% этанола и 0,2 мл нитробензола. В полученную смесь загружали 50 мг микросеток с катализатором, затем смесь с катализатором кипятили в течение 1 часа. После окончания реакции раствор охлаждался до температуры 23-25 °C. Полученную реакционную смесь экстрагировали, тремя порциями по 3 мл диэтилового эфира. Экстракты, полученные экстрагированием, объединяли и анализировали в газохроматографическом анализаторе. Использовали капиллярную колонку ZB-1 длиной 50 м, температура испарителя 300°C, температура детектора 320°C. Начальная температура термостата колонок составляла 50°C, конечная температура 300°С, скорость нагрева 10°С в минуту. Время анализа составляло 35 минут.



Рисунок 7.7 - Схема реактора (а) и фотография (б) лабораторной установки для жидкофазного синтеза анилина

Холостой эксперимент (без катализатора), при данных условиях синтеза, показал низкую степень конверсии нитробензола (таблица 7.1), при этом образование анилина практически не наблюдалось (селективность составила 3,6%).

Таблица 7.1 - Каталитическая активность цельнометаллического медного катализатора при жидкофазном синтезе анилина

Растворитель	Катализатор / носитель	Конверсия нитробензола, %	Селективность по анилину, %
* THF /H <sub>2</sub> O 1:2	Порошок из наночастиц меди	95,00	нет информации
EtOH/H <sub>2</sub> O 1:1	Cu на микросетке из нержавеющей стали	99,62	99,4
EtOH/H <sub>2</sub> O 1:1	Си на Ni микросетке	99,98	99,7

\*Аналог описанный в работе Duan Zhongyu, Ma Guoli, Zhang Wenjun //Bulletin of the Korean Chemical Society. vol. 33, № 12. (2012), p. 4003-4006.

Проведённые испытания полученных образцов медных катализаторов (рисунок 7.5) на нержавеющей и никелевой микросетках, показали высокую

активность как по степени конверсии нитробензола (более 99%), так и высокую селективность образования анилина (более 99%). Полученные данные (таблица 7.1) свидетельствуют о том, что состав носителя (микросетки) не оказывает существенного влияния на результаты конверсии. Поэтому, применять более дорогую никелевую микросетку в качестве носителя катализатора для синтеза анилина не целесообразно.

При жидкофазном синтезе анилина (типичная хроматограмма приведена на рисунке 7.8) помимо исходного нитробензола и анилина наблюдается образование еще двух побочных продуктов.



Рисунок 7.8 – Типичнаяхроматограмма реакционной смеси жидкофазного синтеза анилина

Установление структуры побочных продуктов было произведено методом хромато-масс-спектрометрии (глава 2). Анализ осуществлялся при температуре испарителя 300°С и температуре термостата колонок 50°С. Нагрев со скоростью 10°/мин происходил за 2 минуты до 300°С. Температура переходной линии 250°С, температура источника ионов 200°С. В качестве газа-носителя использовался гелий, который подавался со скоростью 1,5 мл/мин. Делитель потока от 1/100, дозируемый объем пробы 2.10<sup>-4</sup> мл. Диапазон измеряемых масс 50-400Да.

Первым побочным продуктом согласно хронограмме (рисунок 7.8) по базе данных NIST является азобензол (рисунок 7.9). Вторым побочным продуктом (рисунок 7.10) является азоксибензол.



При этом следует отметить, что азобензол и азоксибензол относятся к промежуточным продуктам восстановления нитробензола и при достижении больших степеней конверсии переходят в целевой продукт анилин (рисунок 7.11).



Рисунок 7.11 - Механизм восстановления нитробензола до анилина

Кроме того, при жидкофазном синтезе анилина мы исследовали и другие катализаторы (рисунок 7.12) - катализаторы из оксида меди.



Рисунок 7.12 - Схема реакции на медных и СиО катализаторах

Для этого первоначально изготовленные цельнометаллические катализаторы из дефектных кристаллов, по методике описанной в начале данного раздела, мы ожигали на воздухе в муфельной печи при температуре  $400^{\circ}$ C в течение 4 часов. В этом случае на поверхности катализаторов образовывались вискеры из оксида меди (рисунок 7.13), а удельная поверхность увеличилась, по сравнению с катализатором из меди (рисунок 7.5) в сотни раз (с 0,02 до 10 м<sup>2</sup>/г).





Рисунок 7.13 - Нановискерные структуры из оксида меди на поверхности медного катализатора, нанесенного на металлический сетчатый носитель

Такой катализатор (при жидкофазном синтезе анилина) (рисунок 7.12) так же показал высокую каталитическую активность (таблица 7.2), однако продолжительность работы таких катализаторов была меньше. Поэтому, на наш взгляд не целесообразно в жидкофазном синтезе анилина применять катализаторы на основе вискерных структур.

<u>Газофазный синтез анилина</u> осуществлялся в лабораторной установке, представленной на рисунке 7.14. На рисунке 7.15 а представлена принципиальная схема лабораторной установки газофазного синтеза

264

анилина, которая состоит из: двух емкостей (Е1 и Е2), конденсатора (КН1), насоса (Н1), двух расходометров (Р1 и Р2), реактора (Р3) и смесителя (С1). На рисунке 7.15 б схема реакторного блока, состоящего из трубчатой печи (1), кварцевого реактора (2), термопары для определения температуры нагрева (3) и катализатора (4), помещенного в трубчатую печь. Синтез анилина проводили в трубчатом кварцевом реакторе (рисунок 7.14, 7.15) диаметром 10 мм, давление в реакторе 1 атм.

Растворитель	Время реакции, ч	Конверсия нитробензола, %	Селективность по анилину, %
H <sub>2</sub> O	2	66,8	99,3
H <sub>2</sub> O	3	83,0	99,2
H <sub>2</sub> O	4	90,6	99,2
$T\Gamma \Phi/H_2O$	2	86,9	99,3

Таблица 7.2 - Каталитическая активность катализатора CuO



Рисунок 7.14 - Внешний вид лабораторной установки для газофазного синтеза анилина: 1трубчатая печь; 2- кварцевый реактор; 3- термопара; 4- стеклянный холодильник; 5пробоотборник; 6-перистальтический насос

Медный катализатор массой 1,0 г (рисунок 7.5) фиксировался в реакторе силанизированной ватой. Нитробензол подавался в жидком виде перистальтическим насосом через иглу в верхнюю часть реактора со

скоростью 15 мкл/мин. Реактор продувался смесью 30% водорода в гелии со скоростью 40 мл/мин. Продукты реакции после конденсации в стеклянном холодильнике анализировали газо-хроматографическим методом.



Рисунок 7.15 - Принципиальная схема лабораторной установки газофазного синтеза анилина (а), схема реакторного блока газофазного синтеза анилина (б)

Результаты газового восстановления нитробензола до анилина приведены в таблице 7.3. Начало восстановления нитробензола (конверсия 0,06%) наблюдается уже при температурах в 250°С, селективность процесса составила 50,3%. Постепенное увеличение температуры в реакторе приводит к возрастанию конверсии нитробензола до 3,44%. В свою очередь селективность выхода анилина имеет максимальное значение 73,7% при температуре в 300°С.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что разработанные нами цельнометаллические медные катализаторы, состоящие

из дефектных медных кристаллов, показали высокую конверсию нитробензола и селективность по анилину при жидкофазном синтезе анилина (таблица 7.1), а использование этих катализаторов при газофазном синтезе не целесообразно (таблица 7.3).

Таблица 7.3 - Каталитическая активность цельнометаллического медного катализатора на микросетке из нержавеющей стали при газовом восстановлении нитробензола до анилина

Температура, С <sup>о</sup>	Конверсия нитробензола, %	Селективность по анилину, %
250	0,06	50,3
300	0,38	73,7
350	1,33	64,7
400	3,44	57,8

# 7.3 Предложения по реализации научных результатов

На сегодняшний день, анилин – это исходный материал для производства широкого спектра химических веществ, он является важным промежуточным продуктом для полимерной промышленности. Анилин является необходимым полупродуктом органического синтеза, который находит многочисленные применения не только в виде сырья в производстве антиоксидантов, стабилизаторов красителей, каучуков, но И фармацевтических препаратов и других продуктов органического синтеза [265,266]. Анилин используется в обувной, мебельной промышленности, при производстве добавок к автомобильному и ракетному топливу и присадок к топливным маслам, а также при изготовлении взрывчатых веществ.

Мировое потребление анилина в 2012 году превысило 5 млн. тонн и оно ежегодно растет примерно на 10 %. Лидером по импортным поставкам в 2015 году была Бельгия (более 67%), ведущий поставщик анилина - LAT FAST LOGISTICS LTD (30,3%) [267-269].

В России анилин выпускают на ОА «Волжский оргсинтез» более 80% всего объема, а АО «Химпро» г. Новочеркасск, АО «Бератон» г. Березняки, АО «Анилинокрасочный завод» г. Кемерово. Причем производители анилина являются одновременно его потребителями, поэтому в свободную продажу его поступает не более 10% от всего объёма выпуска. Сложившийся дефицит анилина на российском рынке покрывается за счет его закупки из-за рубежа.

Цены на анилин на российском рынке на протяжении последних лет устойчиво росли. Тем не менее, дальнейшая перспектива развития производства и рынка анилина в России экспертам [270-274] видится как достаточно неопределенная, что связано с некоторым дефицитом в стране сырья — бензола, возможным запретом на использование монометиланилина в производстве бензинов, а также тем, что структура потребления анилина в России радикально отличается от мировой. Российский рынок анилина в последние годы показывает отрицательный тренд. На протяжении последних трех лет в России наблюдается спад производства анилина, что не может не беспокоить в условиях экономических санкций.

Анализ научной литературы по существующим методам синтеза анилина и катализаторам, используемым для него, позволил сформулировать существующие проблемы, обобщить результаты исследований и предложить пути их решения.

В настоящее время в России производство анилина осуществляется восстановлением нитробензола водородом в газовой фазе на стационарном слое катализатора в вертикальных кожухотрубных реакторах. При этом используются катализаторы НТК-4 (медь, хром, цинк, алюминий); АОК-71-22 (медь, хром, цинк); ЛОК-4 (никель, свинец, алюминий); РК-303 (никель, ванадий, медь) и др. Как правило, носителем для них являются окись алюминия или кремния в виде миллиметровых гранул.

Каталитическое восстановление нитробензола на стационарном слое катализатора является в промышленности основным технологическим процессом синтеза анилина. Этот процесс отличается высокой скоростью, чистотой получаемых продуктов, простой технологией и возможностью автоматизации техпроцессов. Однако проблемным местом является катализатор.

268

Процесс восстановления нитробензола до анилина сопровождается выделением большого количества тепла (548 кДж/моль). Реакционное тепло отводится реагентами или теплоносителем, находящимся в межтрубном пространстве. Серьезным недостатком трубчатого реактора со стационарным слоем катализатора является то, что в нем невозможно обеспечить высокую производительность из-за большого градиента температур по сечению трубы. Рост температуры в локальных областях приводит к перегреву, спеканию и отравлению катализатора и как следствие, сокращению срока его эксплуатации (четыре месяца, вместо четырех лет).

Таким образом, согласно литературным данным [270-274], основными недостатками технологии производства анилина являются:

1. Не эффективный съем тепла, в трубчатом реакторе приводит к тому, что температура в отдельных слоях катализатора увеличивается, и появляются места перегрева. В результате происходит спекание катализатора в некоторых трубках реактора. Это ведет к перераспределению нитробензола на другие трубки реактора, расход его увеличивается, нитробензол не успевает прореагировать и увеличивается его проскок.

2. Конверсия нитробензола на используемых в производстве анилина катализаторах составляет 98%, а технологический выход анилина не превышал 97%.

На сегодняшний день первая проблема решается следующими способами:

- снижением температуры в зоне реакции;

- добавлением холостых участков в слой катализатора (разбавление катализатора не активными веществами);

- уменьшением диаметра и увеличение количества труб реактора;

- снижением исходной концентрации реагента;

- увеличением расхода реагента;

- понижением температуры теплоносителя.

А вторая – поиском и разработкой эффективных катализаторов.

*Наши предложения*. Чтобы производство анилина из нитробензола стало рентабельным, нужны принципиально новые отечественные эффективные катализаторы, удовлетворяющие следующим требованиям:

- высокая теплопроводность катализатора и носителя, обеспечивающая эффективный съем и отвод реакционного тепла;

- высокая прочность и коррозионная стойкость катализатора и носителя;

- развитая поверхность и высокая каталитическая активность зерен катализатора;

- термическая стабильность и стойкость катализатора к отравлению;

- низкая температура восстановления нитробензола до анилина (порядка 100°С);

-высокая конверсия и селективность (99%);

малое количество катализатора на один моль нитробензола (порядка 10%);

 кроме того катализатор должен иметь характеристики, регулируемые и контролируемые по высоте и сечению труб (активность, массу, порозность и др.).

Мы предлагаем, для синтеза анилина использовать гетерогенные цельнометаллические медные катализаторы, состоящие из дефектных кристаллов, нанесенных методом электроосаждения на металлический сетчатый носитель. Образцы таких катализаторов разработаны на основе физико-металловедческого, в основе которого лежит положение утверждающее, что каталитическая активность металлических материалов определяется не только удельной поверхностью, но и сильно зависит от дефектной структуры и особенностей морфологии поверхности материала.

Эти катализаторы хорошо закреплены на сетчатом носителе, чтобы не уносились потоками технологических жидкостей или газов. Особая сетчатая структура носителя, развитая поверхность кристаллов на нем обеспечивает хорошие условия массотеплообмена И более эффективное для поверхности использование катализатора при протекании синтеза.

Разработка технологии, получение, исследование и внедрение, предлагаемых микрокатализаторов, позволит увеличить размеры реакционных труб, уменьшить стоимость загрузки катализатора, повысить селективность и конверсию до 99,9% и частично решить проблему импортозамещения в химической отрасли.

## Выводы по седьмой главе

По результатам получения и испытания образцов цельнометаллических катализаторов на основе меди было установлено что:

1. Методом электроосаждения металла с механической активацией можно создавать цельнометаллические катализаторы, состоящие дефектных из кристаллов, которые имеют развитую поверхность в виде ступеней и террас из активных, кристаллографических плоскостей типа {111} и {110}.

2. Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что у таких цельнометаллических катализаторов, каталитическая активность кристаллов сильно зависит от особенностей их огранки, наличия и общей площади каталитически активных атомных плоскостей, наличия и концентрации ребер, вершин и поверхностных дефектов, являющимися активными центрами катализа, а также от дефектной структуры кристаллов и запасенной в объеме упругой энергии.

3. Установлена решающая роль террас и ступеней роста, состоящих из активных атомных плоскостей {110} и {111} у кристаллов меди, в каталитической реакции разложения муравьиной кислоты и синтезе анилина из нитробензола;

4. Медные кристаллы с развитой поверхностью, состоящей из многоатомных ступней роста и обладающие повышенной каталитической активностью, из-за термической нестабильности рекомендуется использовать в качестве катализаторов в каталитических реакциях, протекающих при сравнительно низких температурах не превышающих 200-250°C. Например,

при синтезе анилина (100°С), при очистке сточных вод от токсических загрязнений (25°С).

5. Сформулированы предложения по реализации научных исследований в реальный сектор экономики. Предложен способ получения из нитробензола анилина и катализатор для него, позволяющий получать высокую конверсию нитробензола и селективность по анилину. Способ запатентован. Патент на изобретение № 2674761 «Способ получения анилина и катализатор для него» [275].

#### Заключение

Настоящее исследование, посвящено проблеме создания принципиально новых металлических материалов из дефектных кристаллов ГЦК - металлов с повышенной каталитической активностью и разработке нового физико-металловедческого подхода к созданию на их основе цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначения.

В соответствие с задачами исследования, прежде всего, необходимо было разработать способ, который бы позволил стабильно получать металлические материалы в неограниченном количестве, состоящие из кристаллов с пентагональной симметрией, многоатомными медных ступенями роста, высокоэнергетичными гранями и дефектной структурой, т.е. материалы, которые имели бы значительную концентрацию активных центров катализа. Такой способ был разработан, запатентован и реализован. Суть способа заключается в том, чтобы во время процесса электроосаждения меди на начальном этапе ее электрокристаллизации воздействовать с электролите абразивных помощью движущихся В микрочастиц на кристаллов, способствовать поверхность растущих тем самым формированию в них дефектов дисклинационного типа. Наличие в кристаллах дефектов дисклинационного типа способствует формированию у них пентагональной симметрии, особой текстуры, специфической огранки из высокоэнергетичных атомных плоскостей и особой морфологии поверхности в виде многоатомных ступеней роста.

При разработке способа и его теоретическом обосновании было установлено:

1. Для образования, в растущем медном нано- или микрокристалле, дефекта дисклинационного типа необходимо, чтобы энергия движущейся в электролите абразивной микрочастицы была больше энергии образования дефекта. 2. Активация поверхности растущих кристаллов должна проводиться лишь на начальных стадиях электрокристаллизации.

3. Для формирования в кристаллах дефектов и развитой поверхности необходимо бимодальное распределение частиц активатора по размерам: крупные частицы способствуют образованию дефектов дисклинационного типа (ДДТ), мелкие способствуют образованию двойников.

5. Все формирующиеся кристаллы имеют сходства: конусообразную форму, преимущественный роста в направлении <110>, развитую поверхность в виде многоатомных ступеней роста, содержат высокую концентрацию двойниковых прослоек, особую огранку.

6. Конусообразная форма кристаллов обусловлена особенностями поставки ионов к поверхности кристалла. Многоатомные ступени на поверхности конусообразных кристаллов обусловлены наличием в них двойниковых прослоек выходящих на поверхность кристалла, высота ступеней коррелируется с шириной двойниковых прослоек. Пентагональная симметрия и многоатомные ступени в ПП связаны с наличием в них частичных дисклинаций.

При решении других исследовательских задач впервые были обнаружены и исследованы фулереноподобные (по внешним признакам) медные частицы (усеченные икосаэдры (УИ)) микронных размеров и их преобразование В процессе дальнейшего роста совершенные В икосаэдрические Электронно-микроскопическим частицы. И металлографическим методами показано, что медные микрочастицы в виде усеченного икосаэдра на поверхности огранены 12 атомными плоскостями {110} и 20 атомными плоскостями {111}, состоят из 32-х объемных структурных элементов в виде пентагональных и шестигранных пирамид. Пентагональные структурными пирамиды окружены шестигранными объектами и отделены от них неравновесными дислокационными границами, а шестигранные кристаллические пирамиды отделены друг от друга двойниковыми границами типа <112> и {111}. 12 пентагональных объемных структурных элементов имеют крайне дефектную структуру, содержат

частичные дисклинации, они необходимы для того, чтобы частица сохраняла форму и кристаллическое состояние. Совершенные икосаэдры огранены только 20-ю плоскостями типа {111}. Микрочастицы меди с икосаэдрическим габитусом содержат частичные дисклинации, двойниковые границы, двойниковые прослойки и дислокации. В рамках исследования, была объяснена, исходя из дисклинационных представлений, возможность преобразования В процессе роста при электрокристаллизации меди, сферической наночастицы в УИ, а затем в СИ. Разработан и обоснован механизм преобразования УИ в СИ. Показано, что энергетически это выгодно.

При исследовании каталитических свойств образцов медных цельнометаллических катализаторов была установлена решающая роль террас и ступеней роста, состоящих из активных атомных плоскостей {110} и {111} кристаллов меди, в каталитической реакции разложения муравьиной кислоты и в синтезе анилина. Разработан способ получения анилина и катализатора для него. Этот способ запатентован и получен патент № 2674761 «Способ получения анилина и катализатор для него».

Проведенные эксперименты позволяют сделать заключение о том, что у таких цельнометаллических катализаторов, каталитическая активность сильно зависит от особенностей их огранки, наличия и общей площади каталитически активных атомных плоскостей, наличия и концентрации ребер, вершин и поверхностных дефектов, являющимися активными центрами катализа. Однако медные кристаллы с развитой поверхностью, изза термической нестабильности рекомендуется использовать в качестве катализаторов в каталитических реакциях, протекающих при сравнительно низких температурах не превышающих 200-250<sup>0</sup>С.

Таким образом, при разработке физико-металловедческого подхода к созданию цельнометаллических материалов впервые была установлена и обоснована роль дефектов дисклинационного типа в повышении каталитической активности цельнометаллических катализаторов.

#### Основные выводы

1. Теоретически обоснован и экспериментально реализован способ получения на металлической подложке медных кристаллов, обладающих крайне дефектной дисклинационно-дислокационной структурой, специфической огранкой в виде пентагональной симметрии и многоатомных ступеней роста, с особой морфологией поверхности из каталитически активных кристаллографических плоскостей, вершин и ребер.

2. Исследовано влияние режимов механической активации во время электроосаждения металла, концентрации активатора на структуру и морфологию растущих кристаллов. Показано, медных что способ электрокристаллизации с механической активацией растущих на катоде кристаллов, оказался мощным инструментом, позволяющим не только получать объекты, обладающие конусообразной формой, сравнительно большими размерами, текстурой в направлении <110>, но и создавать в них Эти высокоэнергетичные дефекты дисклинационного типа. дефекты являются источниками больших напряжений в кристаллах и способствуют формированию дефектной структуры дисклинаций, двойниковых ИЗ дислокаций, образованию у кристаллов пентагональной прослоек и симметрии и поверхности с морфологическими особенностями в виде многоатомных ступеней роста, специфической огранки из определенных кристаллографических плоскостей.

3. В данной диссертационной работе впервые были выращены и исследованы сравнительно крупные медные частицы в форме усеченного икосаэдра. Показано, что они вырастают из сферических наночастиц имеющих икосаэдрическое расположение атомов, являются не стабильной морфологической формой, которая в процессе роста трансформируется в совершенные икосаэдрические микрочастицы. Это преобразование энергетически оправдано и наблюдается в экспериментах.

4. В результате диссертационных исследований была разработана технология и получены медные порошки из икосаэдрических частиц.

276

5. В диссертации детально разработаны и обоснованы дисклинационные механизмы формирования при электрокристаллизации меди пентагональных микропирамид с многоатомными ступенями роста и микрочастиц с икосаэдрическим габитусом.

6. Установлено, что наличие в медных кристаллах дефектов дисклинационного типа, высокой свободной объемной и поверхностной энергии, особенностей морфологии поверхности в виде многоатомных ступеней роста из высокоэнергетичных атомных плоскостей, способствует увеличению их каталитической активности.

7. Используя предложенный физико-металловедческий подход и авторский способ, получены металлические материалы с повышенной каталитической активностью. Показано, что медные кристаллы в виде пентагональных пирамид и икосаэдрические микрочастицы могут успешно использоваться в качестве активного металла при создании эффективных цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначения. В частности, на их основе созданы и успешно апробированы образцы цельнометаллических катализаторов, предназначенные для синтеза анилина из нитробензола и для очистки сточных вод от органических загрязнений.

8. Сформулированы рекомендации по внедрению созданных каталитически активных материалов, изделий из них в реальный сектор экономики. Объекты исследования медные пентагональные пирамиды и икосаэдрические частицы весьма активны и рекомендуется их использовать лишь при низких температурах. При высоких температурах медные кристаллы с развитой поверхностью, специфической огранкой и дефектной структурой свои высокие каталитические свойства теряют, их использование становится не эффективным.

## Благодарности

Автор диссертации выражает огромную благодарность доктору профессору, НИО-3 физико-математических наук, начальнику «Нанокатализаторы и функциональные материалы», профессору кафедры материаловедение Тольяттинского «Нанотехнологии, И механика» государственного университета Викарчуку Анатолию Алексеевичу, за неоценимую помощь в работе над диссертацией, в обсуждении результатов исследований, за многочисленные полезные советы, терпение и переданный бесценный А так всему научному коллективу НИО-3 опыт. же «Нанокатализаторы функциональные материалы» Тольяттинского И государственного университета за помощь В проведении научных исследований, моральную и психологическую поддержку.

## Список литературы

- Гамбург Ю.Д. Теория и практика электроосаждения металлов / Ю.Д. Гамбург, Дж. Зангари; пер. с англ. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 438 с.
- Викарчук, А.А. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов / А.А.Викарчук, И.С. Ясников. Тольятти: ТГУ, 2006. 206 с.: ил.
- Владимиров В.И. Дисклинации в кристаллах / В.И. Владимиров, А.Е. Романов. - Ленинград: Наука, 1986. - 224 с.
- Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции: Учебное пособие. / В.В. Бочкарев. Томск: Томский политехнический университет, 2005. 118 с.
- Боресков Г.К. Гетерогенный катализ / Г.К. Боресков М.: Наука, 1986. -304 с.
- Крылов О.В. Гетерогенный катализ. / О.В. Крылов М.: Академкнига, 2004. - 680 с.
- СафроновА.П., Адамова Л.В. Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности наноразмерных материалов с помощью автоматического газо- адсорбционного анализатора Tristar 3020. Руководство к лабораторной работе. 2008. [Электронный ресурс]. Режим доступа свободный:

http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/1472/5/1334892\_guide.pdf. (Дата обраще ния 01.02.2018).

- Современные проблемы физической химии Т.Ш. / Под ред. Н.А. Коробцова/Изд-во Московского университета М.: 1968.С. 63.
- Кутепов А.М. Общая химическая технология: учеб.для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – С. 235-248.

- Патент РФ № №2438976 Способ получения оксида магния с развитой удельной поверхностью [Текст] / Сабанов В.Х., Дзараева Л.Б. -№ 2010126415/05; заяв. 10.01.2012. бюл. №1.
- Патент РФ № 2461519 Способ получения магнетита с развитой поверхностью [Текст] / Мухарбекович И.А. и др. № 2009109561/05; заяв. 16.03.2009, опубл. 20.09.2012.бюл. № 27.
- Патент РФ № 2475896 Способ получения никелевой волоконной электродной основы с развитой поверхностью волокон для химических источников тока и полученная этим способом никелевая волоконная основа электрода [Текст] / Морозов М.В., Гильмутдинов А.Х., № 2011118218/07. Заявл. 05.05.2011, опубл. 20.02.2013.бюл. № 31.
- Патент РФ № 2400851 Способ катодной фольги и катодная фольга электролитических конденсаторов [Текст] / Юркевич И.Н. и др. № 2009136974/07. Заявл. 07.10.2009, опубл. 27.09.2010.бюл. № 27
- Патент РФ № 2012125214 Способ изготовления планарного конденсатора повышенной емкости [Текст] / Громов Д.Г. и др., № 2012125214/07. Заявл. 19.06.2012, опубл. 27.12.2013.бюл. № 36.
- 15. И.М. Создание Неклюдов И др. И исследования платиновых наноструктурированных катализаторов для топливных элементов / И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, А.Г. Гугля, Р.Л. Василенко // Водородная обработка экономика И водородная материалов. Труды V Международной конференции «ВОМ-2007», Донецк. - 2007. - Т.1. - С. 398-402.
- Патент РФ № 2574629 Способ получения медьсодержащего материала в виде металлической подложки с нанесенными на нее микрочастицами меди [Текст] / Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. и др., № 2014130527/02. Заявл. 23.07.2014, опубл. 10.02.2016. бюл. № 4.
- Gryzunova N.N., Denisova A.G., Yasnikov I.S. VikarchukA.A. Preparation of Materials with a Developed Surface by Thermal Treatment and Chemical Etching of Electrodeposited Icosahedral Small Copper Particles // Russian

Journal of Electrochemistry. - 2015.- Vol. 51.-№ 12.- pp. 1176–1179.

- Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Denisova D.A., Gryzunova N.N., Tsybuskina I.I. Electrodeposition of nanostructure objects with pentagonal symmetry // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. -2007. -T. 52. - № 10. -C. 1328-1331.
- Патент РФ № 2356607 Мембранно-сорбционный фильтр и способ его изготовления [Текст] / Викарчук А.А., Ясников И.С., Криштал М.М., Денисова Д.А., Колобов Ю.Р., № 2007138481/15. Заявл. 16.10.2007, опубл. 27.05.2009.бюл. № 15.
- 20. Викарчук А.А., Дорогов М.В., Кривов В.С., Сарафанова В.А. Механизм формирования нанопор в икосаэдрических малых частицах меди в процессе отжига // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. - 2012. - № 4 (22). - С. 37-40.
- 21. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. Alternative method of the opening of cavities in small icosahedral electrolytic-metalparticles // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters). 2007. Vol.86. № 9. pp. 612-614.
- 22. Ясников И.С., Викарчук А.А. Образование полостей в икосаэдрических малых частицах, формирующихся в процессе электрокристаллизации металла // Письма в Журнал технической физики. 2007. Т. 33. № 19. С. 24-31.
- 23. Ясников И.С., Викарчук А.А. К вопросу о существовании полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2006. - Т. 83. - № 1-2. - С. 46-49.
- 24. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В. Комбинированная методика получения нанопористого материала на основе металла // Материаловедение. - 2011. - № 8. - С. 48-51.
- 25. Абрамова А.Н., и др. Нановискеры оксида меди: методика получения, особенности структуры и механические свойства / А.Н. Абрамова, М.В.

Дорогов, S. Vlassov, I. Kink, Л.М. Дорогин, R.Lõhmus, A.E. Романов, A.A. Викарчук // Materials Physics and Mechanics. - 2014. Vol. 19. - № 1. - pp. 88-95.

- 26. Викарчук А.А., Дорогов М.В., Чернохаева Е.Ю., Довженко О.А. Физические основы технологии получения из икосаэдрических малых частиц металлов нано и микрообъектов с развитой поверхностью // Наноинженерия. - 2013.- № 4 (22). - С. 3-8.
- 27. Викарчук А.А., Власенкова Е.Ю., Грызунова Н.Н. Получение металлических нанообъектов методом термической обработки пентагональных частиц и трубок // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2008. - Выпуск S6. - С. 44-49.
- 28. Романов A.E. Викарчук А.А., Физические основы получения принципиально новых нанокатализаторов на основе меди Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2014. -T. 11. - № 1.- C. 87-98.
- 29. Vikarchuk, A.A., Dorogov, M.V. Features of the evolution of the structure and morphology of the surface of icosahedral copper particles in the annealing process // JETP Letters. 2013. Vol. 97. Iss. 10. pp. 594-598.
- Овечкина Т.А., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Физические основы получения сферических микрочастиц с полостью внутри на основе меди // Научный вестник. - 2016. - № 1(7). - С. 168-173.
- Грызунова Н.Н., Викарчук А.А. К вопросу об увеличении удельной поверхности металлических катализаторов и носителей для них // Новости материаловедения. Наука и техника. - 2015. - № 1. -С. 6-10.
- 32. Chen-zhongYao, Bo-hui Wei, Li-xinMeng, Xiao-hua Hu, Ji-huan Yao, and Ke-yong Cui Template-Free Electrochemical Deposition and Characterization of Ni Nano/Microrod Arrays // Journal of the Electrochemical Society. -2012. -№.159 (7).- pp. 425-430.
- 33. HangT., NaraH., YokoshimaT., MommaT., OsakaT. Silicon composite thick film electrodeposited on a nickel micro-nanocones hierarchical structured

current collector for lithium batteries // Journal of Power Sources. -2013. –  $N_{2} 222 - pp. 503-509$ .

- 34. HangT., LiM., Fei Q., Mao D. Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template // Nanotechnology. –2008. № 19. P. 035201 (5pp.).
- Денисова А.Г., Грызунова Н.Н. Альтернативный способ получения вискерных структур меди // Научный альманах. - 2015. - № 6 (8). -С. 120-124.
- 36. Rahimi E., Davoodi A., Rashid A.R.K., Characterization of screw dislocation-driven growth in nickel micro-nanostructure electrodeposition process by AFM // Materials Letters. – 2018. - № 210. –pp. 341-344.
- LeeaJ., JungaK., Leeb S., Koa J.One-step fabrication of nickel nanocones by electrodeposition using CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O as capping reagent // Applied Surface Science. –2016. – № 369. -pp. 163–169.
- LeeJ., KukK., KoJ. Effect of NaCl in a nickel electrodeposition on the formation of nickel nanostructure // Journal of Materials Science. – 2016. – Vol. 51. – Iss. 6. – pp. 3036-3044.
- Болдырев В.В. Управление химическими реакциями в твердой фазе // Соросовский образовательный журнал. - 1996. - № 5. - С. 49-55.
- Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Каталитическая химия. Часть 1. Основы катализа: конспект лекций / И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин. М.: МГУ, 2014. 112 с.: ил.
- 41. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика: Научное издание / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010. 504 с.
- 42. Taylor H. S.//Journal Physics Chemical. 1926. -Vol. 30. pp. 145-171.
- Полторак О.М. Лекции по теории гетерогенного катализа / О.М. Полторак. - М.: Изд-во Московского университета, 1968. - 155с.
- 44. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник для

вузов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. - М.: Высш.школа, 1980. - 472 с.: ил.

- 45. Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций / Перевод с английского Л.О. Апельбаума, М.М. Сахарова, И.И. Третьякова. Под ред. А.А. Баландина, А.М. Рубинштейна / Москва.: Изд-во Иностранной литературы, 1959. - 368 с.
- 46. Xin Chen, Lihua Jia [et. al.]. Solvo the rmalsynthesis of copper (I) chloride microcrystals with different morphologies as copper-based catalysts for dimethyldichlorosilane synthesis // Journal of Colloid and Interface Science.
  2013. Vol. 404. P. 16-23.
- Мишаков И.В. Введение в катализ / И.В. Мишаков, В.А. Лихолобов.-Новосибирск, Из-во НГУ. 2015.- 67с.
- 48. ВикарчукА.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В., Романов А.Е. Перспективные материалы с развитой поверхностью, предназначенные для очистки сточных вод промышленных предприятий // Материаловедение. 2017. № 9(246). С. 13-18.
- 49. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях /
   С.З. Рогинский.- М.- Л.: Изд-во АН СССР, 1948.–644 с.
- Boudart M. Catalysis by Supported Metals // Advances in Catalysis. 1969. -Vol. 20. - pp. 153-166.
- Слинкин А.А. Структура и каталитические свойства гетерогенных катализаторов. Кинетика. Т.1. / А.А. Слинкин. М.: ВИНИТИ, 1971. с. 463.
- 52. Дзисько В.А. Удельная активность металлических катализаторов //Успехи химии. - 1974.- Т. 43. - № 6. -С. 977-1005.
- 53. Боресков Г.К. Научные основы предвидения каталитического действия
   // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 1. С. 5-21.
- 54. Boudart M., Aldag A.W., Ptak L.D., Benson J.E. On the selectivity of platinum catalysts // Journal Catalysis. -1968. Vol.11. № 1. pp. 35-45.
- 55. Leidheiser H.J., Gwathmey A.T. // Journal American Chemical Society. -

1948. - Vol. 70, № 3. - pp. 1200-1206.

- 56. Савченко В.И., Дадаян К.А., Иванов В.П., Боресков Г.К. Изучение хемосорбции и взаимодействия кислорода и водорода на никеле // Проблемы кинетики и катализа. 1978. №17. С. 115.
- 57. Иванов В.П. Фундаментальные аспекты применения ВИМС и ТПД для исследования состава и структуры поверхности и адсорбционных свойств катализаторов // Дис. на соиск. уч. ст. д.х.н. Новосибирск, 2001. 279 с.
- Somorjai G.A. // The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis.— N. Y.: Plenum-Press, 1975. - pp. 395 - 410.
- Ertl G., Koch J. // Catalysis: Proc. Fifth. Intern. Congr. on Catalysis.-Amsterdam etc.- 1973.- Vol. 2. - pp. 969-979.
- Boldyrev V.V. The Control of the Reactivity of Solids. / M. Bulens, B. Delmon, V.V. Boldyrev. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1979. 226 p.
- Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ / Дж. Томас, У. Томас. М.: Издательство «МИР», 1969. – 452 с.
- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е изд., перераб. и доп. / Е.Г.Аввакумов Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
- Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. Учебное пособие.- 2-е изд., перераб. и доп. / Е.Т. Денисов. М.: Высшая школа, 1988. 392 с.: ил.
- 64. Баранов А.В., Вагнер В.А., Тарасевич С.В., Галышкин Н.В. Трибохимические процессы при трении металлов [Электронный pecypc]// Ползуновский альманах. 2011. № 4. -С. 137-141. Режим доступа: http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pa2011\_4/pdf/137baranov.pdf.
- 65. Heinicke, G. Tribochemistry / G. Heinicke.- Berlin, 1984.- 495 c.
- Fink, M. Wear Oxidetion a New Component of Wear / M. Fink //Trens. Amtr. Soc. For Stil Trting, 1930.-Vol.18.-pp. 1026-1034.

- Schrader R., Stadter W., Octtel H. Untersuchungen an mechanisch aktiverten Kontakten. XIII. Festkörperstruktur und Katalytisches Ver4halten von Nickelpulver. – Z. Phys. Chem., 1972, Bd 219, S. 87-100.
- 68. Thiessen P.A., Meyer K., Heinieke G. Grundlagen der Tribochemie. –
  Berlin: Akad. Verl., 1966, № 1. -194 s.
- 69. Heinieke G., Harenz H., Richter-Menday I. Tribomechanis cheakrivierung der nickel carbonyl bildung durcherzeug un genergetis chang eregterfeslkorperzu stande. – Krist. UndTechu., 1969, Bd 4, S. 105-115.
- 70. Гутыря В.С. Каталитические процессы в нефтепереработке и нефтехимии: Избр. тр./В.С. Гутыря. Киев: Наукова думка, 1988. 376 с.
- 71. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа / А.А.Баландин-М.: Московский государственный университет, 1963. 103 с.
- 72. Бакуменко Т.Т. [и др.] Каталитические свойства веществ: справочник / Т.Т. Бакуменко, А.А. Белая, В.Я. Вольфсон, Г.И. Голодец [и др.] Киев: Наукова думка, 1968. 1464 с.
- 73. Somorjai G.A., Li Y.Introduction to Surface Chemistry and Catalysis (2<sup>nd</sup> Edition) // Wiley. 2000. 800 p.
- 74. Шехтман, С.Р. Технология получения наноструктурированных защитных покрытий [Текст] / С.Р. Шехтман // Вестник УГАТУ. Уфа: 2006. -Т. 7., №1 (14). С. 188 191.
- 75. Гологан В.Ф., и др. Особенности влияния индуктивно-емкостного устройства на начальную стадию кристаллизации электролитических покрытий меди / В.Ф.Гологан, Ж.И.Бобанова, Э.В.Монайко, В.А.Мазур, С.Х. Ивашку, Е. Кирияк // Электронная обработка материалов 2010. № 1. С. 12-18.
- 76. Патент РФ № 582336 Устройство электрического питания гальванической ванны [Текст] / Гарнов В.К. Пак Ир-сан, Пальмский В.Г., Рябинин Г.И. № 2190778/22-02. Заявл. 17.11.1975, опубл. 30.11.1977. бюл. 44(45).
- 77. Афонасенко Т.Н., Булавченко О.А., Княжева О.А., [и др.]. Влияние

механической активации смеси MNCO<sub>3</sub>·MMN(OH)<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>O и ALOOHMNO<sub>X</sub>-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на его фазовый состав и каталитическую активность в реакции окисления CO // Кинетика и катализ. - 2015. - Т.56. - № 3. - С.359-360.

- Корчагин М.А., Дудина Д.В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокомпозитов // Физика горения и взрыва. - 2007. - Т.43. -№2. - С.58-71.
- 79. Патент РФ № 2518899 Активация катода [Текст] / Росвалль М. и др., № 2011149773/04. Заявл. 23.04.2010, опубл. 10.06.2014.бюл. 16.
- 80. Патент РФ № 2138583 Способ осаждения композиционных электрохимических покрытий [Текст] / Зяблицев В.В., Великолуг А.М., Зяблицева О.В. № 98110483/02. Заявл. 01.06.1998, опубл. 27.09.1999. бюл. 10.
- 81. Патент РФ № 2541237 Способ электролитического получения меди [Текст]/ Шигин Е.С., Гаврилов С.А. и др. № 2013149962/02. Заявл. 08.11.2013, опубл. 10.02.2015.бюл. 4.
- 82. Патент РФ № 2010101482 Устройство для нанесения покрытий [Текст]/ Юдин В.М., Вихарев М.Н. и др. № 2010101482/02. Заявл. 20.01.2010, опубл. 27.07.2011.бюл. 21.
- 83. Беляев В.Н., Лобунец А.В., Батаев В.А., Гонтаренко А.С. Влияние режимов механоактивации катода на структуру и свойства электрохимических покрытий // Обработка металлов. -2011. №3 (52). С 85-87.
- 84. Беляев В.Н., Лобунец А.В. Исследование влияния механоактивации детали-катода на структуру и свойства электрохимических покрытий // Инновации в машиностроении. Сб. трудов 2-ой Международной научно-практической конференции. Под ред. В.Ю. Блюменштейна. Кемерово, 2011. - С. 302-305.
- 85. Ильиных К.Ф., Беляев В.Н., Жаков А.С. и др. Влияние

ультрадисперсных алмазов на структуру и свойства никелевых электрохимических покрытий // Ползуновский вестник. –2012. - 1/1. - С. 109-112.

- 86. Захаров Ю.А., Спицын И.А., Ремзин Е.В., Мусатов Г.А.Устройство для гальваномеханического осаждения покрытий на внутренние цилиндрические поверхности деталей автомобилей [Электронный ресурс] // Электронный научный журнал Инженерный вестник Дона, 2014 - №4. Режим доступа: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2676.
- 87. Вантеев А.Н. Электроосаждение сплава цинк-никель на нестационарных режимах электролиза: дис. канд. тех. наук. – Пенза 2005. – 205с.
- 88. Патент РФ № 2349686 Способ осаждения сплавом кобальт никель [Текст] / Виноградов С.Н. Таранцев К.В., Виноградов О.С., Вантеев А.Н., Наумов Л.В. № 2007122883/02. Заявл. 18.06.2007, опубл. 20.03.2009.бюл. 8.
- 89. Наумов Л.В. Закономерности электроосаждения сплава кобальт-никель при различных режимах электролиза // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. - 2013. - № 1(25). -С. 76-84.
- 90. Захаров Ю.А., Спицын И.А., Мусатов Г.А. Теоретическое обоснование повышения производительности гальванического осаждения покрытий на восстанавливаемые поверхности деталей автомобилей [Электронный ресурс] // Инженерный вестник Дона, 2015, №2 ч.2. Режим доступа: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/2814.
- 91. Патент РФ № 2209852 Способ обработки поверхностей металлических изделий [Текст] / Пустовой И.Ф., Червоненко Ю.А., Колесник В.П.№ 2002103747/02. Заявл. 18.02.2002, опубл. 10.08.2003. бюл. 22.
- 92. Lee J.M., LeeS.H., Kimand Y.J., KoJ.S. Effect of the Diffusion Rate of the Copper Ions on the Co-electrodeposition of Copper and Nickel // International journal of precision engineering and manufacturing. 2013. -
Vol. 14. -No. 11. -pp. 2009-2014.

- 93. Воленко А.П. Физические основы формирования кристаллов с дисклинационными дефектами и пентагональной симметрией в процессе электрокристаллизации меди // Дис. на соиск. уч. ст. д.ф.-м.н. Самара, 2004. - 287 с.: ил.
- 94. Довженко О.А. Структура и механизмы формирования нитевидных пентагональных кристаллов при электрокристаллизации меди // Дис. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н. Самара, 2006. - 192 с.: ил.
- 95. Тюрьков М.Н. Особенности строения и механизмы роста пентагональных частиц и кристаллов при электрокристаллизации ГЦКметаллов // Автореф. на соиск. уч. ст. к.т.н. Тольятти, 2007. - 27 с.: ил.
- 96. Ясников И.С. Структурообразование в малых частицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов // Дис. на соиск. уч. ст. д.ф.-м.н. Тольятти, 2007. - 315 с.: ил.
- 97. Грызунова Н.Н. Исследование процессов формирования специфических нитевидных кристаллов предназначенных для микроэлектроники и приборостроения // Дис. на соиск. уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Тольятти: ТГУ, 2008. - 228 с.: ил.
- 98. Hermann C. Die Symme triegruppen deramorphenundmesomorphen Phasen
  // Zeitschriftfür Kristallographie. 1931. V. 79. P. 186.
- 99. Segall R.L. Unusual Twinning in Annealed Copper // Journal of Metals. –
  1957. Vol. 9. P. 50.
- 100. Melmed A. J., Hayward D. O. On the Occurrence of Fivefold Rotational Symmetry in Metal Whiskers // Journal of Chemical Physics. – 1959. – Vol. 31. – P. 545 – 546.
- 101. Gedwill M.A., Altstetter C.J., Wayman C.M. External Symmetry of Cobalt Particles Produced by Hydrogen Reduction of CoBr<sub>2</sub> // Journal of Applied Physics. - 1964. - Vol. 35, №. 7. - pp. 2266 – 2267.
- 102. De Blois R.W. Ferromagnetic Domains in Thin Single-Crystal Nickel

Platelets // Journal of Applied Physics. – 1965. – Vol. 36, №. 5. - pp. 1647 – 1658.

- 103. Dahmen U., Westmacott K. H. Observations of Pentagonally Twinned Precipitate Needles of Germanium in Aluminum // Science. – 1986. – Vol. 233. №. 4766. - pp. 875-876.
- Millers T.N., Kuzjukevics A.A. Micromonocrystals of refractory compounds: composition, structure and properties. // Progr. Crystal. Growth &Charact. -1988. – vol. 16. –pp. 367-438.
- 105. Schlötterer H. // Proceedings 5th International Congress On Electron Microscopy. – Edited by S. S. Breese Jr., New York, Academic Press, 1962.
  - Vol. 1. - p. 556.
- 106. Digard C., Maurin M., Robert J. // Met. Corros. Ind. 1976. № 51. P. 255.
- 107. Rigano P.M., Mayer C., Chierchie T. Structural investigation of the initial stages of copper electrodeposition on polycrystalline and single crystal palladium electrodes // Electrochemica Acta .- 1990.-Vol.35 -№ 7.- P.1189-1194.
- 108. Banerjee B.C., Goswami A. // Journal of The Electrochemical Society. 1959. Vol. 106. № 1. P. 20.
- 109. Maurin G., Froment M. Sur le role des plans de macledans la crois-eance de depots electraljptignespais de nickel daxe de fibre 211. // Compt. Rend.Acad.Sci. (Proceedings of Academy of Sciences). 1966. - Vol. 263. pp.981-984.
- Amblard J., Froment M., Maurin G., SpyrellisN. // Journal Microsc.
   Spectrosc. Electron. 1981. Vol. 6. P. 311.
- 111. Amblard J., Froment M., Maurin G., Spyrellis N., Trevisan-Souteryrand E.
   Nickel electrocrystallization from nucleation to textures //Electrochimica Acta. - 1983. - Vol. 28. -Iss. 7. - pp. 909-915.
- 112. Винченцо А., Кавалотти П.Л. Структурное и кинетическое исследование электроосажденного никеля // Электрохимия. 2008 Т.44. № 6. С. 771-783.

- 113. Павлатоу Э.А., Спиреллис Н. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чистого никеля и никелевых композитов // Электрохимия. - 2008. - Т.44. - № 6. - С. 802-811.
- 114. Головин Ю.И., Столяров Р.А., Шуклинов А.В. Мрфология и кинетика роста наночастиц никеля на поверхности многостенных углеродных нанотрубок при гальваническом электроосаждении // Журнал технической физики. – 2013. - Т.83. -вып. 8. - С.105-109.
- 115. Головин Ю.И., Головин Д.Ю., Ткачев А.Г., и др. Рост никелевых кристаллов на поверхности углеродных нанотрубок // Вестник ТГУ. -2010. - Т.15. - вып.3. - С.1036-1037.
- 116. Vikarchuk A.A., Volenko A.P. Pentagonal copper crystals, the variety of their growth forms and features of the internal structure // Physics of the Solid State. – 2005. –Vol. 47. –№ 2. – pp. 352-356.
- 117. Викарчук А.А. Нанообъекты, наноматериалы и микроизделия из них, полученные методом электроосаждения металла // Вектор науки Тольттинского государственного университета. - 2009. - № 1. - С.7-15.
- 118. Патент РФ № 2324772 Способ выращивания нитевидных металлических кристаллов [Текст] / Викарчук А.А., Ясников И.С., Довженко О.А., Денисова Д.А., Костин В.И.№ 2006115219/15; заяв. 02.05.2006. Опубл. 20.05.2008. бюл. №14.
- 119. Yasnikov I.S., Tsybuskina I.I. Morphology of silver single crystals obtained by electrodeposition // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2008. T. 53. № 11. C. 1515-1518.
- 120. Yasnikov I.S., Prokhorov P.E., Gamburg Yu.D. Peculiarities of morphology of silver microcrystals electroplated under potentiostatic conditions from ammonium solutions// Russian Journal of Electrochemistry. - 2010. - T. 46. -№ 5. -C. 524-529.
- 121. Ясников И.С. Микрокристаллы с пентагональной симметрией, формирующиеся при электроосаждении серебра // Письма о

материалах. - 2011. - Т. 1. - № 1. - С. 51-54.

- 122. Tao Hang, Huiqin Ling, Anmin Hu, and Ming Li Growth Mechanism and Field Emission Properties of Nickel Nanocones Array Fabricated by One-Step Electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. -157 (12). –pp. 624-627.
- 123. Викарчук А.А. Дефекты и структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК – металлов. / А.А. Викарчук, А.П.Воленко, И.С. Ясников. -СПб.: Политехника, 2004. - С. 59-63.
- 124. Бокрис Дж. Механизм электроосаждения металлов. Современные аспекты электрохимии. / Дж.Бокрис, А. Демьянович.- М: Мир, 1967.-С. 259-391.
- 125. Milchev A., Stoyanov S., Kaischev R. Atomistic theory of electrolytic nucleation II. //Thin Solid Films. - 1974. –Vol. 22. – pp. 255-274.
- 126. Markov I., Kashchiev D. The role of active centers in the kinetics of new phase formation. // Journal Crystal Growth. 1972. –Vol.13/14.- pp.131-134.
- 127. Каишев Р. Процессы образования новой фазы при электролитическом осаждении металлов. / Р. Каишев, С. Тошев, И. Марков.–Изв. отд. хим. наук. Болг. АН, 1969. - кн. 3.- Т.2. -С.467-477.
- 128. Горбунова К.М., Данков П.Д. Кристаллохимическая теория реального роста кристаллов при электролизе // Успехи химии. - 1948. - Т.17.-С. 710-732.
- 129. Горбунова К.М. Природа и распределение активных мест электрокристаллизации. // Труды 3-го совещания по электрохимии. / К.М. Горбунова, П.Д. Данков. - М.: АН СССР, 1953.-С.222-236.
- Markov I., Kashchiev D. The effect of substrate in homogeneity on the kinetics of heterogeneous nucleation from vapour. // This Solid Films. -1973.-Vol.15. –pp.181-189.
- 131. Shepilov M.P. Kinetics of Transformation for a Model with the Diffusion Law of Growth of New-Phase Particles Nucleated on Active Centers // Class Physics and Chemistry. – 2004. – Vol. 30. – Iss. 4. – pp. 291-299.

- 132. Ясулайтене В.В. О зависимости начальных стадий электрокристаллизации меди от плотности тока. / В.В.Ясулайтене, А.П. Джюве, Ю.Ю. Матулис. - Тольятти, 1979.-С.19-23.
- 133. Ясулайтене В.В. Характер механизма электрокристаллизации меди в зависимости от условий электролиза. // Дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Вильнюс, 1982.-186с.: ил.
- Kashchiev D. Nucleation at time dependent super saturation. // SurfaceSci., 1969.-Vol.22.-pp.319-324.
- 135. Тошев С., Милчев А., Попов К., Марков И. Электролитическая нуклеация серебра в водных растворах и расплавленных солях. // Докл. Болг.АН, 1969. - Т.22.-С.1413-1416.
- 136. Трофименко В.В., Житник В.П., Лошкарев Ю.М. Факторы, определяющие число зародышей при электрокристаллизации меди на графитовом электроде // Электрохимия. 1979. - Т.15.-С.1035-1041.
- Исаев В.А., Барабошкин А.Н. Формирование трехмерного электродного осадка // Электрохимия. - 1994. - Т.30. - С.227-229.
- Markov I., Stoycheva E. Saturation nucleus density in the electrodes. Experimental. // This Solid Films. - 1976.-Vol.35.- pp.21-35.
- Markov I. Saturation nucleus density in the electrodeposition of metals onto inert electrodes. I. Theory. //Thin Solid Films. – 1976.-Vol. 35.-pp.11-20.
- 140. Полукаров Ю.М. Зарождение и начальные стадии роста электролитических осадков меди. / Ю.М. Полукаров, А.И. Данилов //Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии. - М. 1982.-С.286-287.
- 141. Джюве А.П. Некоторые особенности начальных стадий электрокристаллизации меди из сернокислых растворов.-В кн.: Исследования в области электроосаждения металлов /А.П.Джюве, В.В. Ясулайтене, Ю.Ю. Матулис. - Вильнюс: Минтас, 1977.- С.5-10.
- 142. Markov I. Initial stages of electrolytic growth of thin metal films. In:
   Extended Abstracts 28-th Meeting / I. Markov. Varna, 1977.-Vol.1.- pp.

138-147.

- 143. Markov I., Kashchiev D. Nucleation on active centers. I. General theory // Journal of Crystal Growth. - 1972.-Vol. 16. – № 2. - pp.170-176.
- 144. Гамбург Ю.Д. Перекрытие диффузионных зон при росте кристаллических зародышей в процессе электрохимического осаждения // Электрохимия. - 2003. - Т. 39. - № 3. - С. 352-354.
- 145. Трофименко В.В. Число кристаллитов при потенциостатическом электроосождении меди / В.В. Трофименко, В.П. Житник, Ю.М. Лошкарев // В сб.: Структура и механические свойства электролитических покрытий. - Тольятти, 1979.-С.79-82.
- 146. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов./Ю.Д. Гамбург. М.: Янус-К, 1997.- 384 с.
- 147. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. / Б.Н. Кабанов. М: Наука, 1966. – 222с.
- 148. Бартон Б. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхности / Б.Бартон, Н.Кабрера, Ф.Франк. – В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. ИЛ, 1959.-С. 11-109.
- 149. Полукаров Ю.М. Образование дефектов кристаллической решетки в электроосажденных металлах. Итоги науки и техники. Электрохимия. / Ю.М. Полукаров.- М.: ВИНИТИ, 1979.- Т.15.-С.3-61.
- 150. Гамбург Ю.Д. Роль электрохимических факторов и адсорбции примесей в формировании структуры электролитических осадков // Автореф. дис. на соиск. уч. ст. д.х.н.- М., 1981.- 37 с.: ил.
- 151. Горбунова К.М., Ивановская Т.В. Толщина слоев роста на грани кристаллов по данным микроинтерферометрических измерений // Журнал физической химии, 1948. - Т.21. - №.9. -С.1039-1043.
- 152. Викарчук А.А., Воленко А.П., Юрченкова С.А. Дефекты дисклинационного типа в структуре электроосажденных ГЦК-металлов // Электрохимия. 1991. – Т. 27, № 5. - С. 589 - 596.
- 153. Gryaznov V. G., Heidenreich J., Kaprelov A. M., Nepijko S. A.,

Romanov A. E., Urban J. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles // Crystal Research and Technology. -1999. - Vol. 34, No 9. - P. 1091 - 1119.

- 154. Лихачёв В.А. Введение в теорию дисклинаций / В.А. Лихачёв,Р.Ю.Хайров. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975.- 183с.
- 155. Теоретическое и экспериментальное исследование дисклинаций // Под ред. Владимирова В.И. - Л.: Изд-во. ФТИ, 1986.- 224 с.
- 156. Gryaznov V.G., Trusov L.I. Size effect in micromechanics of nanocrystals//
   Progress in Material Science. -1993. Vol. 37. №4. pp.290—400.
- 157. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. Пентагональная симметрия и дисклинации в малых частицах // Дисклинации и ротационная деформация твердых тел. Под ред. В.И. Владимирова. - Л.: Изд-воФТИ, 1988. -С.47—83.
- 158. Romanov A.E., Vladimirov V.I. Disclinations in Crystalline Solids // Dislocations in Solids. Ed. F.R.N.Nabarro. Amsterdam, North-Holland. – 1992. - Vol. 9. -pp.191—402.
- 159. Kolesnikova A.L., KlemmV., KlimanekP., Romanov A.E. Transmission Electron Microscopy Image Contrast of Disclination Defects in Crystals (Computer Simulation) // Physica Status Solidi(A).- 2002. – Vol.191. - pp. 467-481.
- BelovA.Yu. In: Elastic Strain Fields and Dislocation Mobility / Ed. by V.L. Indenbom, J. Lothe. Elsevier. - 1992. - P.391.
- 161. Gryaznov V.G., Polonsky I.A., Romanov A.E., Trusov L.I. Size effects ofdislocation stability in nanocrystals // Physical Review B. 1991. Vol. 44. №1. pp.42—46.
- 162. De WittR. Partial disclinations // Journal of Physics C: Solid State Physics. –
  1972. Vol. 5. pp. 529 534.
- 163. Предводителев А.А. Физика кристаллов с дефектами / А.А. Предводителев, Н.А. Тяпунина, Г.М.Зиненкова, Г.В. Бушуева. М.: Изд-во МГУ, 1986. 240 с.

- 164. Колесникова А.Л., Круговые дислокационно-дисклинационные петли и их применение к решению граничных задач теории дефектов. / А.Л. Колесникова, А.Е. Романов.- Л.: ФТИ, 1986. – 62с.: ил. (Препр. АН СССР, Физ.-тех.ин-т. им. А.Ф. Иоффе; 1019).
- 165. Гуткин М.Ю. Краевые дислокации в тонких неоднородных пластинах./ М.Ю. Гуткин, А.Е. Романов.- Л.: ФТИ, 1989. – 64 с.: ил. (Препр. АН СССР, Физ.-тех.ин-т. им. А.Ф. Иоффе; 1407).
- 166. Gutkin M.Yu., Romanov A.E. Straight edge dislocations in a thin two-phase plate. I. Elastic stress fields // Physica Status Solidi (A).-1991.- Vol.125. -№ 1. -pp.107—125.
- 167. Jagannadham K., Marcinkowski M.J. Surface dislocation model of a dislocation in a two-phase medium // Journal of Materials Science. – 1980. – Vol. 15. – Iss.2. – pp. 309-326.
- 168. Kolesnikova A. L., Romanov A. E. Dislocation and disclination loops in the virtual-defect method // Physics of the Solid State. – 2003. - Vol. – 45. – Iss. 9. – pp.1706–1718.
- 169. Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С. Кластернодисклинационный механизм формирования кристаллов в электролитических покрытиях // Техника машиностроения – 2003. – № 3 (43). – С.29–33.
- 170. Викарчук А.А и др. Кластерно-дисклинационный механизм образования пентагональных кристаллов, дендритов и сферолитов при электрокристаллизации меди на индифферентных подложках / А.А. Викарчук, А.П. Воленко, С.А. Бондаренко, М.Н. Тюрьков, И.С. Ясников // Вестник Тамбовского Университета – 2003. – Т.8. - вып.4. – С. 531 – 534.
- 171. Викарчук А.А., Воленко А.П., Гамбург Ю.Д., Бондаренко С.А. О дисклинационной природе пентагональных кристаллов, формирующихся при электрокристаллизации меди // Электрохимия 2004. Т.40. №2. С. 207–214.

- 172. Викарчук А.А. и др. Пентагональные кристаллы меди электролитического происхождения: строение, модели и механизмы образования и роста / А.А. Викарчук, И.С. Ясников, О.А. Довженко, Е.А. Талалова, М.Н. Тюрьков // Вестник СамГТУ – Естественнонаучная серия. - 2016. - №3(43). - С. 51-64.
- 173. Викарчук А.А. и др. Новые металлические функциональные материалы, состоящие из пентагональных частиц, кристаллов и трубок. Ч. І. Механизмы образования и особенности строения пентагональных частиц и кристаллов / А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, Д.А. Денисова, О.А. Довженко, М.Н. Тюрьков, И.И. Цыбускина, И.С. Ясников // Журнал функциональных материалов. 2008. № 5. С. 163-174.
- 174. Викарчук А.А., Довженко О.А., Костин В.И., Ясников И.С. Пентагональные нанотрубки, формирующиеся при электрокристаллизации меди II // Материаловедение 2005. № 3 (96). С. 42 47.
- 175. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. Механизм формирования пентагональных микротрубок из стержней в процессе электроосаждения // Материаловедение. – 2009. - № 5. - С. 28-31.
- 176. Викарчук А.А. и др. Новые металлические функциональные материалы, состоящие из пентагональных частиц, кристаллов и трубок. Часть II. Механизмы образования и особенности строения нитевидных пентагональных кристаллов и трубок / А.А Викарчук, В.В. Сирота, О.А. Довженко, М.В. Дорогов, И.И. Цыбускина, И.С. Ясников // Журнал функциональных материалов. – 2008. - №6. - С. 213-224.
- 177. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А. Особенности формирования нитевидных пентагональных кристаллов на дефектах подложки, имеющих дисклинационную природу // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2009. - № 4(7). - С. 9-13.
- 178. Викарчук, А.А, Грызунова Н.Н. Спирально-дисклинационный механизм формирования нитевидных пентагональных кристаллов в процессе

электрокристаллизации // Материаловедение. – 2008. - № 6. - С.7-13.

- 179. КолесниковаА.Л., РомановА.Е. О релаксации напряжений в пентагональных нитевидных кристаллах // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т.33. -№ 20. - С. 73-79.
- 180. Romanov A.E., et. al. Voids and channels in pentagonal crystals / A.E. Romanov,I.A. Polonsky, V.G. Grysnov, S.A. Nepijko, T. Junghanns, N.V. Vitrykhovski// Journal Crystal Growth. - 1993. - Vol.- 129. Iss. 3-4.- P. 691-698.
- 181. Ясников И.С., Викарчук А.А. Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // Физика твёрдого тела. – 2006. – Т. 48, № 8. – С. 1352 – 1357.
- 182. Chen-zhongYao, Bo-hui Wei, Li-xinMeng, Xiao-hua Hu, Ji-huan Yao, and Ke-yong Cui Template-Free Electrochemical Deposition and Characterization of Ni Nano/Microrod Arrays // Journal of The Electrochemical Society. – 2012. - № 159 (7). -pp. 425-430.
- 183. Zhi-Li Xiao, Catherine Y. Han, Wai-Kwong Kwok, Hsien-HauWang, Ulrich Welp, Jian Wang, and George W. Crabtree Tuning the Architecture of Mesostructures by Electrodeposition// Journal of the American Chemical Society. – 2004. - 126 (8). - pp. 2316–2317.
- 184. Jae Min Lee, Kyung Kuk Jung, Sung Ho Lee, Jong Soo KoOne-step fabrication of nickel nanocones by electrodeposition using CaCl2·2H2O as capping reagent // Applied Surface Science. –2016. –№369. -pp.163–169.
- 185. Jin S., Bierman M.J., Morin S.A. A new twist on nanowire formation: screwdislocation-driven growth of nanowires and nanotubes // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2010. - № 1. - pp.1472–1480.
- 186. Ren Z., Gao P.X. A review of helical nanostructures: growth theories, synthesis strategies and properties //Nanoscale. – 2014. - №6. -pp.9366– 9400.
- 187. Wang N., Hang T., Shanmugam S., Li M. Preparation and characterization of nickel–cobalt alloy nanostructures array fabricated by electrodeposition

//Cryst Eng Comm. – 2014.- №16. - pp. 6937–6943.

- 188. Tao Hang, Huiqin Ling, Anmin Hu,z and Ming Li Growth Mechanism and Field Emission Properties of Nickel Nanocones Array Fabricated by One-Step Electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. -№ 157 (12). -pp. 624-627.
- 189. Kim C., et.al. Copper Nanowires with a Five-Twinned Structure Grown by Chemical Vapor Deposition / C. Kim, W. Gu, M.Briceno, M.Robertson, H. Choi, K. Kim, // Adv. Mater., 2008, №20, pp. 1859 1863. DOI:10.1002/adma.200701460.
- 190. Процессы реального кристаллообразования. / Под ред. Н.В. Белова. -М.: «Наука». – 1997. - 235с.
- 191. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Volenko A.P., Vinogradov A.Yu. Thermodynamic aspects of structural evolution during electroplating of metals // Annales de Chimie Science des Materiaux. - 2003. - Vol.28.pp.117-125.
- 192. Mackenzie R. A. D., Smith G. D. W. Focused ion beam technology: a bibliography //Nanotechnology. 1990. T. 1. №. 2. C. 163.
- 193. Приложение к свидетельству № 52359 об утверждении типа средств измерений [Электронный ресурс] – Режим доступа: allpribors.ru>docs/54913-13.pdf (Дата доступа: 18.07.2017 г.).
- 194. Chen X. Pulsed electrodeposition of Ptnanoclusters on carbon nanotubes modified carbon materials using diffusion restricting viscous electrolytes / X. Chen, N. Li, K. Eckhard, L. Stoica, W. Xia, J. Assmann, W. Schuhmann // Electrochemistry communications. – 2007. – Vol. 9. № 6. – p. 1348-1354.
- 195. Woo S. Electrochemical codeposition of Pt/graphene catalyst for improved methanol oxidation / S. Woo, J. Lee, S.k. Park, H. Kim, T.D. Chung, Y. Piao // Current Applied Physics, – 2015. – V. 15. № 3. – p. 219-225.
- 196. Gamburg Y.D. Theory and practice of metal electrodeposition / Y.D Gamburg, G. Zangari // Springer Science & Business Media. – 2011. – pp. 3-75.

- 197. Beron F. Extracting individual properties from global behaviour: First-order reversal curve method applied to magnetic nanowire arrays / F. Beron, A. Yelon, D. Menard, L.P. Carignan // INTECH Open Access Publisher. 2010. pp. 167-188.
- 198. Garsany Y. Experimental methods for quantifying the activity of platinum electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / Y. Garsany, O.A Baturina, K. E. Swider-Lyons, S.S Kocha // Analytical chemistry. 2010. V. 82. №15. p. 6321-6328.
- BicelliL L.P. Review of nanostructural aspects of metal electrodeposition /
   L.P Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D'Urzo // International Journal
   Electrochemical Science. 2008. Vol.3. № 4. pp. 356-408.
- 200. Paunovic M. Fundamentals of electrochemical deposition / M. Paunovic, M. Schlesinger // John Wiley & Sons, Inc. 2006. V. 45. p. 373.
- 201. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц/ С.А. Непийко. Киев: Наук.думка, 1985. 246 с.: ил.
- 202. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров. М.: Наука, 1986. — 368 с.
- 203. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы // Успехи физических наук.
   1992. 162 (9). С. 49–124.
- 204. Ogawa S., Ino S. Formation of multiply-twinned particles on alkali halide crystals by vacuum evaporation and their structures // Journal of Crystal Growth. – 1972. –Vol. 13/14. –pp. 48-56.
- 205. Горностырев Ю.Н., Карькин И.Н., Канцельсон М.И., Трефилов А.В. Эволюция атомной структуры металлических кластеров при нагреве и охлаждении. Компьютерное моделирование металлов с ГЦК-решеткой // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 96, №2. – С. 19-29.
- 206. Marks L.D., Peng L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics // Journal of Physics: Condensed Matter. -2016. - Vol. 28. – 48pp.
- 207. Hofmeister H. Forty Years Study of Fivefold Twinned Structures in Small Particles and Thin Films // Crystal Research and Technology. 1998. Vol.

33, №1. – pp. 3-25.

- 208. Патент РФ № 2613553 Способ создания медных покрытий с развитой поверхностью [Текст] // Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Романов А.Е. № 2015138512, Заявл. 09.09.2015, опубл. 17.03.2017. бюл. № 8.
- 209. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Bekin V.V., Romanov A.E. Creating a developed surface of copper electrolytic coatings via mechanical activation of the cathode with subsequent thermal treatment // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2015. T.79. № 9. C.1093-1097.
- 210. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Tyur'kov M.N. Synthesis and Study of Electrolytic Materials with a High-Energy Defect Structure and a Developed Surface // Russian Metallurgy (Metally).– 2016. -№. 10. -pp. 934–939.
- 211. Викарчук А.А. и др. Функциональные металлические материалы с фрагментированной структурой и развитой поверхностью / А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, М.В. Дорогов, А.Н. Приезжева, А.Е. Романов // Металловедение. Термическая обработка металлов. 2016. № 1 (727). С. 16 21.
- 212. Грызунов А.М. Влияние активации катода на эволюцию морфологии поверхности кристаллов, формирующихся в процессе электрокристаллизации меди // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. - 2016. - № 2 (36). - С. 22-28.
- 213. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Грызунов А.М., Романов А.Е. Рост металлических кристаллов в процессе электрокристаллизации с одновременной механоактивацией их поверхности // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2016. Т.21. № 3. С.730-733.
- 214. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Мальцев А.В., Бекин В.В. Энергоемкие дефектные структуры, полученные методом электроосаждения ГЦК-металлов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т.13. №4. С.444-448.

- 215. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Gryzunov A.M., Denisova A.G. Effect of the Mechanical Activation of a Cathode on the Structure of Electrolytic Copper Single Crystals // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. -№ 10. - pp. 785–788.
- 216. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. Пер. с англ. Под ред. д.ф.-м.н. Б.Я. Любова. М.: Мир. 1972. 406.
- 217. Romanov A.E., Kolesnikova A.L., Ovid'ko I.A., Aifantis E.C. Disclinations in nanocrystalline materials: Manifestation of the relay mechanism of plastic deformation // Materials Science and Engineering A. - 2009 Vol. 503 – pp. 62–67.
- 218. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. Mechanisms of relaxation of elastic stresses in the process of growth of nanoparticles and microcrystals with disclination defects in electrocrystallization of FCC metals // Metal Science and Treatment. - 2007. - T.49. - № 3-4. - C. 97-104.
- 219. Romanov A.E. et.al. Relaxation phenomena in disclinated microcrystals / Romanov A.E., Kolesnikova A.L., Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Dorogov M.V., Priezzheva A.N., Dorogin L.M., Aifantis E.C. // Reviews on Advanced Materials Science. - 2017. - Vol.48. - № 2. -pp. 170-178.
- 220. Yasnikov I.S. Elastic stress relaxation in pentagonal fine particles and crystallites of electrolytic origin // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 52. - №5 - pp. 666-667.
- 221. Ясников И.С. К вопросу о раскрытии сектора вместо двойниковой границы в пентагональных малых частицах электролитического происхождения // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013. –Т. 97. - № 9-10. – С. 513-516.
- 222. Викарчук А.А.Структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов, и их эволюция в температурных и силовых полях // Дис. на соиск. уч. ст. д. ф.-м.н. - Тольятти, 1999.- 347с.: ил.
- 223. Пангаров Н.А. Ориентация кристаллов при электроосаждении металлов / Н.А. Пангаров. // Материалы сборника «Рост кристаллов». Т.10. –

М.: Наука, 1974. – С.71-97.

- 224. Vikarchuk, A.A., Leksovskiy, A.M., Mamontov, Y.A. // Physics of Metals and Metallography. 1980. 50(2). –C. 135-141.
- 225. Мамонтов Е.А., Козлов В.М., Курбатова Л.А. Образование тонкой структуры при электрокристаллизации металлов // Поверхность: Физика, химия, механика.- 1982. – Т. 10. – С. 295-297.
- 226. Крылов А.Ю. Дефекты дисклинационного типа электроосажденных ГЦК-металлов: механизмы образования и поведение в силовых полях // Дис. насоиск. уч. ст. к. ф.-м. н.- Самара, 2002.- 135 с.: ил.
- 227. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. М.: Металлургия, 1978. 568 с.
- 228. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов / Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П. и др.; Под ред. Трефилова В.И. – Киев: Наук.думка, 1987. – 248 с.
- 229. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько; Рос.акад. наук, Ин-т проблем машиноведения. СПб.: Янус, 2001. 178 с.
- 230. Hubert H., et. al. Icosahedral packing of B12 icosahedra in boronsub oxide (B<sub>6</sub>O) / Hubert H., Devouard B., Garvie L. A. J., O'Keeffe M., Buseck P. R., Petuskey W. T., Mc Millan P. F. // Nature. -1998. №391, pp. 376–378.
- 231. MarksL.D., SmithD.J. High resolution studies of small particles of gold and silver // Journal of Crystal Growth. 1981 Vol.54. pp. 425-432.
- 232. Mariscal M.M., Velazquez-Salazar J.J. and Yacaman M.J. Growth mechanism of nanoparticles: theoreticalcalculations and experimental results // Cryst Eng Comm. – 2012. - №14. - pp. 544–549.
- 233. Многоугольники и многогранники // Энциклопедия элементарной математики. Книга 4. Геометрия/Под ред. П.С. Александрова, А.И. Маркушевича, А.Я. Хинчина. - М.: Гос. издательство физикоматематической литературы, 1963. - С. 382-447.
- 234. Ясников И.С. К вопросу о существовании однокомпонентных малых

металлических частиц с габитусом, близким к додекаэдрическому // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 9. С. 1815-1819.

- 235. В.И. Томилин, Н.П. Томилина, В.А. Бахтина. Физическое материаловедение: в 2 ч. Ч. 1. Пассивные диэлектрики: учеб.пособие. Красноярск, Сиб. федер. ун-т. - 2012. - 280 с.
- 236. Козлов Э.В., и др. Основы пластической деформации наноструктурных материалов. / Козлов Э.В., Глезер А.М., Конева Н.А., Попова Н.А., Курзина И.А. – М.: Физматлит - 2016. - 304 с.
- 237. Штремель, М. А. Прочность сплавов. Ч.1: Дефекты решетки: учеб. для вузов. / М.А. Штремель. – М.: Изд-во МИСИС, 1999. – 384 с.
- 238. Поветкин В.В. Структура электролитических покрытий. / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский. Москва: Металлургия, 1989. 136 с.
- 239. Овидько И.А., Скиба Н.В. Образование деформационных нанодвойников на границах зерен с дисклинациями в наноматериалах // Materials Physics and Mechanics. 2014. - №21. – С. 288-298.
- 240. Гуткин М.Ю., Овидько И.А., Скиба Н.В. Эмиссия частичных дислокаций границами зерен в нанокристаллических металлах //Физика твердого тела. - 2004. – Т.46. - №11. –С. 1975- 1985.
- 241. Сарафанов Г.Ф., Перевезенцев В.Н. Экранирование полей напряжения мезодефектов ансамблей движущихся дислокаций и формирование областей разориентации/ при пластической деформации металлов / Письма о материалах. – 2011.- Т.1 №1. – С. 19-24.
- 242. Кац А.Е. //Энергия, экономика, техника, экология. 2002. №3. С.25.
- 243. Dorogin L.M., et.al. Crystal mismatched layers in pentagonal nanorods and nanoparticles / L.M. Dorogin, S. Vlassov, A.L. Kolesnikova, I. Kink, R. Lohmus, and A.E. Romanov // Physica Status Solidi B. - 2010. – Vol. 247. – №.2.- pp. 288-298.
- 244. Теплообмен в химической технологии. Теория. Основы проектирования: учеб.пособие / В.В. Филиппов. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. 197 с.: ил.

- 245. Matthew D.M., Colin J.M., [et al.]. A Microscopic View of the Active Sites for Selective Dehydrogenation of Formic Acid on Cu (111) // ACS Catalysis.
   2015. Vol. 5(12) pp. 1916–1924.
- 246. Овечкина Т.А., и др. Особенности поведения электролитических медных порошков различных морфологических форм в температурных полях / Т.А. Овечкина, Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, А.М. Грызунов, А.Г. Денисова // Письма о материалах. - 2017. - Т. 7. - №2(26). - С. 120-124.
- 247. Боргардт Т.А., Грызунова Н.Н. Исследование медных порошков различных морфологических форм в температурных полях // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2017. - №4. – С. 13-19.
- 248. Priezzheva, A.N. and et. al. Phase transformations in icosahedral small copper particles during their annealing in different gas media / A.N. Priezzheva, M.V. Dorogov, M.N. Tyurkov, S. Vlassov, E. Shulga, R. Lõhmus, L.M. Dorogin, I. Kink, D.L. Merson, A.A. Vikarchuk, A.E. Romanov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2015. Vol. 9. Iss.79. -pp.1098-1100.
- 249. Love C.J., Smith J.D., Cui Y.H., Varanasi K.K. Size-dependent thermal oxidation of copper: single-step synthesis of hierarchical nanostructures // Nanoscale. - 2011. - Vol. 3. - pp. 4972–4976.
- 250. Nerle U., Rabinal M.K. Thermal Oxidation of Copper for Favorable Formation of Cupric Oxide (CuO) Semiconductor // IOSR Journal of Applied Physics. 2013. - Vol.5. - pp. 01-07.
- 251. Колбасников Н.Г. Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов. / Н.Г. Колбасников, С.Ю. Кондратьев. - М.: Наука, 2006.- 364 с.
- 252. Грызунов А.М., Викарчук А.А. Фрагментированные структуры меди в температурных полях// Вектор науки Тольяттинского государственного университета. - 2017. - № 4 (42).- С. 32-39.

- 253. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М. Металлические фрагментированные структуры: технология получения и их эволюция в температурных полях // Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т.1 / В.А. Андреев [и др.]: под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. С. 325-340.
- 254. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Gryzunov A.M., Romanov A.E. Copper crystals with fragmented structure and developed surface in temperature fields // Materials Physics and Mechanics. 2017. T. 32. № 2. C. 144-151.
- 255. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства.- М.: Академия. – 2007. – 308с.
- 256. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Bekin V.V., Firsov V.S., Gryzunov A.M. Nanowhisker structures of copper oxide under conditions of exposure to temperature fields and corrosive media // Letters on materials. – 2018. - (3)8 pp. 294-298.
- 257. Абрамова А.Н., Викарчук А.А.Эволюция структуры икосаэдрических малых частиц в температурных полях // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2013. - №3 (25). - С. 105-107.
- 258. Мамонова М.В., Мирко А.В., Бартышева М.А. Первопринципные расчеты поверхностной энергии ряда металлов с учетом межслоевой релаксации // Вестник Омского университета. – 2011. - №4. – С. 70-74.
- 259. Cheng Y.H., Lin Y.J., Xu J.P., He J, Wang T.Z., and et. al. // Applied Surface Science. – 2016. - Vol. 366. – P. 120.
- 260. ZahngQ., et. al. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications/ K.Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang// ProgressinMaterials Science. – 2014. – Vol. 60. - pp.208-307.
- 261. Hamid M.Y., Ehab A. The Adsorption and Decomposition of Formic Acid on Cu{100} and Cu{100}Pt Surfaces using Temperature Programmed Reaction Spectroscopy // Indian Journal of Science and Technology. - 2014.

Vol. 7(12). - pp. 7371–7401.

- 262. Matthew D Marcinkowski, Colin J Murphy, Melissa L. Liriano, Natalie A. Wasio, Felicia R. Lucci, and E. Charles H. Sykes. A Microscopic View of the Active Sites for Selective Dehydrogenation of Formic Acid on Cu (111) // ACS Catalysis, 2015. Vol. 5(12). pp. 1916–1924.
- 263. Li S., Scaranto J., Mavrikakis M. On the Structure Sensitivity of Formic Acid Decomposition on Cu Catalysts // Topics in Catalysis. – 2016. - №59. - pp. 1580–1588.
- 264. Xu L., Lin J., Bai Y., Mavrikakis M. Atomic and molecular on Cu(111) // Topics in Catalysis. 2018.- Vol. 61. - Iss. 9–11 - pp 736–750.
- 265. Гавриленко, В.А. Состояние и перспективы развития зарубежного рынка анилина / В.А. Гавриленко. М.: НИИТЭТИМ, 2005. 21 с.
- 266. Огрель П.Д. Анилин как исходное сырье для производства красителей и полимеров. Особенности российского рынка / П.Д. Огрель //Евраз. химический рынок. 2007. - №9. - С. 68-75.
- 267. Рынок анилина. Текущая ситуация и прогноз 2017-2021 гг. [Электронная версия] / Режим доступа: http://altogroup.ru/otchot/marketing/506-rynok-anilina-tekushhaya-situaciya-iprognoz-2015-2019-gg.html#description. (Дата обращения: 09.03.2017.)
- 268. Рынок анилина в России 2016. Показатели и прогнозы [Электронная версия] / 2017. 92 с. Режим доступа: http://tebiz.ru/mi/marketaniline.php. (Дата обращения: 10.03.2017.)
- 269. Маркетинговое исследование рынка анилина [Электронная версия] /
   2017. Режим доступа: http://maksioma.ru/shop/himicheskaia
   \_promyshlennost/rynok \_anilina/. (Дата обращения: 12.03.2017.)
- 270. Попов Ю.В., Шишкин Е.В., Волчков В.М., Латышова С.Е., Асанова Н.В. Кинетика гидрирования нитробензола в анилин // Химическая промышленность сегодня. - 2011. - № 8. - С. 33-38.
- 271. Климова Е.В. Математическое моделирование, совершенствование и аппаратурное оформление процесса синтеза анилина // Дис. на соиск.

уч. ст. кандидата технических наук.- Волжский, 2011.- 175 с.: ил.

- 272. Гадяцкая С.В., Шишкин Е.В.Совершенствование способа загрузки катализатора в промышленный реактор синтеза анилина // Научные труды SWorld. - 2011. - Т.28. - № 1. - С. 39-42.
- 273. Климова Е.В., Тишин О.А., Рудакова Т.В., Иванов В.А., Крякунов М.В. Особенности измерения температуры в трубчатом реакторе синтеза анилина // Научные труды SWorld. - 2012. - Т. 6. - № 2. - С. 79-84.
- 274. Тишин О.А., Климова Е.В., Рудакова Т.В., Иванов В.А. Моделирование промышленного процесса синтеза анилина // Известия Волгоградского государственного технического университета. - 2009. Т.2. - № 1 (49). -С. 32-35.
- 275. Патент РФ № 2674761 Способ получения анилина и катализатор для него [Текст] / Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Бекин В.В., Грызунов А.М. № 2016150594. Заявл. 21.12.2016, опубл. 13.12.2018. Бюл. № 35.