

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Грызуновой Натальи Николаевны «Механизмы формирования и способы получения медных пентагональных кристаллов и икосаэдрических частиц с дефектной структурой, развитой поверхностью и высокой каталитической активностью», представленную на соискание степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07. – Физика конденсированного состояния

Актуальность работы

Одной из важнейших научно-технических задач, имеющих большое значение для повышения эффективности химического производства и решения экологических проблем, является разработка катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью и длительным сроком службы. В качестве перспективных каталитических материалов рассматриваются металлические материалы, состоящие из малых частиц. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования выявили целый особый класс таких материалов – пентагональные частицы, обладающие симметрией пятого порядка. Одним из методов выращивания таких материалов в больших количествах является метод электроосаждения. Однако механизмы роста частиц того или иного вида, зависимости их морфологии и дефектной структуры от режимов осаждения, стабильности и каталитической активности от особенностей строения не были достаточно изучены, что препятствует внедрению этих материалов в производство. В связи с этим, диссертация Н.Н. Грызуновой, посвященная разработке технологических режимов осаждения, исследованию микроструктуры и механизмов роста, стабильности в температурных полях и каталитической активности пентагональных частиц меди различной морфологии, представляет собой актуальное научное исследование.

Структура и содержание диссертации

В Главе 1 сделан обзор литературы по методам создания материалов с развитой поверхностью и активации поверхности при электроосаждении. На основе анализа литературных данных показано, что для повышения каталитической активности материалов важнейшим фактором является не столько повышение удельной поверхности, сколько создание возможно большей плотности центров повышенной реакционной активности, каковыми являются дефекты кристаллического строения (дислокации, дисклинации), определенные кристаллографические плоскости огранки, ребра, вершины частиц и т.д., и повышение запасенной в частицах упругой энергии. Показано, что до постановки задач диссертационного исследования механическая активация поверхности материала при электролитическом осаждении никогда не рассматривалась с точки зрения возможности использования для выращивания кристаллов, содержащих определенные типы дефектов и имеющих определенную морфологию (симметрию, кристаллографические типа граней, вершин, степени роста и т.д.). На основе обзора литературы сформулированы основные задачи исследования.

В главе 2 диссертации описаны основные методы получения и исследования материалов и соответствующее оборудование: электролитическое осаждение,

рентгенофазный анализ, лазерная конфокальная микроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, порозиметрия, гранулометрия, газохроматографический анализ и т.д. Для исследуемых материалов чрезвычайно важным является щадящий метод подготовки образцов для электронно-микроскопических исследований. Для этой цели использован современный электронно-ионный микроскоп, который позволяет и получить, и исследовать (без извлечения) поперечные сечения фольг.

Глава 3 посвящена обоснованию и реализации методов получения выбранных для исследования материалов – икосаэдрических частиц (ИЧ), пентагональных пирамид (ПП), конусообразных кристаллов (КК) с дефектной структурой. Для получения икосаэдрических частиц в трех модификациях – совершенных икосаэдров (СИ), усеченных икосаэдров (УИ), звездчатых пентагональных частиц (ЗПЧ) оказалось достаточным менять режимы электроосаждения без активации поверхности. Для получения ПП и КК потребовалось разработать способ выращивания, основанный на механической активации поверхности катода и растущих кристаллов абразивными частицами, введенными в электролит. Рассмотрена механика процесса перемешивания при наличии абразивных частиц, рассчитано и сопоставлено с количеством выросших кристаллов количество соударений абразивных частиц с поверхностью катода, исследовано влияние вида порошка-активатора, размеров их части на размеры и морфологию вырастающих частиц. Показано, что именно соударение абразивных частиц при перемешивании электролита в начальной стадии осаждения создает ювенильную поверхность с дефектом (точнее, прекурсором дефекта) дисклинационного типа – двойниковой границей. Показано, что только при определенном размере абразивных частиц и определенной их скорости возможно создание дисклинационных дефектов в растущих кристаллах. Более того, путем варьирования режимов перемешивания, в том числе с использованием периодического перемешивания в процессе осаждения оказалось возможным изменять морфологию частиц со ступеньками роста. Таким образом, авторская методика выращивания кристаллов, основанная на механической активации, дает богатейшие возможности получения материалов с пентагональной симметрией различной морфологии и размеров.

Глава 4 посвящена исследованию морфологии и внутренней структуры КК и ПП, вырастающих при электроосаждении с механической активацией. Анализ начальной стадии роста кристаллов показал, что в течение первых 1.5 минут осаждения вырастают КК, а после электроосаждения в течение 2 минут и более – ПП с многоатомными ступенями роста и конусы со слоистой-ступенчатой структурой. Кроме того, обнаружен рост также ПП с расщепленной вершиной. Подробно изучены механизмы роста кристаллов всех трех форм. Рост КК со слоисто-ступенчатой структурой объяснен образованием при воздействии на пленку адсорбата абразивной частицы двойниковой ростовой границы, пронизывающей всю растущую частицу и образующей в последующем двойниковую прослойку. Рост ПП происходит на пентагональных кристаллах, которые содержат пять двойниковых границ, в стыке которых находится дисклинация, образованная из-за воздействия абразивной частицы, более крупных, чем необходимо для создания оборванных ростовых прослоек, приводящих к росту КК. Модель формирования ПП дает также объяснение факту образования многоатомных ступенек на боковых поверхностях растущих кристаллов.

В главе 5 диссертации детально изучены последовательность роста, строение и механизмы превращений в процессе роста икосаэдрических частиц. По сравнению с другими методами получения ИЧ, при электроосаждении вплоть до размеров около 1 мкм частицы сохраняют сферическую форму без огранки, далее вырастают усеченные икосаэдры, постепенно трансформирующиеся в СИ. При этом образование УИ наблюдалось автором впервые. Проведены электронномикроскопические исследования, убедительно раскрывающие внутреннюю структуру УИ, показано, что они состоят из конусообразных (точнее было бы сказать – пирамидальных) фрагментов, опирающихся на пяти- и шестиугольные грани УИ. С учетом вклада энергии внешних граней, внутренних поверхностей раздела и дисклинаций проведен расчет суммарной энергии частиц трех модификаций (наночастицы с икосаэдральным расположением атомов, УИ и СИ), который показал, что на стадии появления огранки формирование УИ и СИ одинаково вероятно, но УИ энергетически менее выгодны, поэтому при дальнейшем росте и по энергетическим причинам, и кинетически (из-за более быстрого роста пятиугольных граней) трансформируются в СИ.

Глава 6 диссертации посвящена изучению эволюции икосаэдрических частиц при отжиге и химическом травлении. При отжиге за счет окисления меди на поверхностях частиц образуются висцерные структуры. Химическое травление ИЧ приводит к увеличению удельной поверхности, а каталитическая активность снижается. На основе этого результата сделан вывод, что более важным фактором для высокой реакционной активности является дефектная структура частиц. Поскольку при высоких температурах также происходит релаксация дефектов, такие частицы рекомендуется использовать как катализаторы при относительно низких температурах.

В главе 7 приведены результаты исследования каталитической активности выращенных разработанными методами металлических катализаторов в реакциях разложения муравьиной кислоты и синтеза анилина. Установлена решающая роль террас, степеней роста на кристаллах в этих реакциях. Сформулированы конкретные предложения по внедрению разработанных катализаторов, получен патент.

Научная ценность и практическая значимость работы

Диссертация представляет собой цельное и законченное научное исследование, в которой на основе выявления физических механизмов роста частиц меди при различных режимах электроосаждения, исследования их микроструктуры, термической стабильности и реакционной активности разработаны технологические приемы получения практически важных материалов – эффективных катализаторов, позволяющие производить их в количествах, достаточных для применения в промышленности. Новизной работы является использование механической активации поверхности подложки и растущих кристаллов движущимися в электролите абразивными частицами для целенаправленного создания дефектной структуры частиц меди, что значительно расширило спектр пентаногальных кристаллов, выращиваемых методом электроосаждения. Впервые получены частицы в виде усеченных икосаэдров, что позволило определить механизмы последовательной трансформации структур ИЧ при росте. Работа представляет собой пример

фундаментального научного исследования, доведенного до стадии возможности практического применения.

Достоверность полученных результатов

В работе использован широкий спектр современных методов и приборов структурного и химического анализа. Основные утверждения, как, например, утверждение о роли ступеней роста, дефектов дисклинационного типа в активности частиц, основаны на исследованиях поведения материалов в различных процессах. Выполненные в работе теоретические расчеты согласуются с экспериментальными результатами. Все это позволяет считать, что результаты обладают высокой степенью достоверности.

Полнота изложения результатов в публикациях, апробация результатов, соответствие содержания диссертации и автореферата

Результаты работы изложены в 32 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК (в том числе 19 в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и/или Web of Science), общий список публикаций состоит из 85 наименований, среди них – 6 патентов. Результаты также обсуждены на многочисленных всероссийских и международных конференциях, семинарах. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Замечания к диссертации

Замечания к работе в основном относятся к стилю изложения, к некоторым формулировкам и к оформлению.

1. На стр. 74 нарушена последовательность расположения рисунков и ссылок на них (рис. 1.21-1.24).

2. В написании формулы (4.6) содержится ошибка, это видно даже из соображений размерности.

3. На некоторых рисунках не сразу понятно соответствие между их деталями и излагаемыми в тексте особенностями. В частности, на рис. 4.15 г и д следовало бы обозначить, какая из границ является исходной границей ростового типа. На стр. 4.13е направление оси $\langle 112 \rangle$ указано неправильно, вместо стрелки следовало бы указать направление, нормальное к плоскости рисунка, крестиком или точкой в кружочке. На рис. 5.6в следовало бы указать соответствие наблюдаемых областей фрагментам, изображенным на рис. 5.6б, поскольку визуально отличить их трудно.

4. Окончание разд. 5.3 несколько скомканное. Следовало бы по окончании расчетов и сравнения энергий анализируемых структур дать пояснение, почему из сферических частиц появляются усеченные икосаэдры: на этой стадии, ввиду близости их энергии с энергией совершенных икосаэдров, при том, что обе ниже энергии сферических частиц, примерно с равной вероятностью могут образоваться и совершенные, и усеченные икосаэдры. В дальнейшем усеченные икосаэдры, обладая метастабильной конфигурацией, а также из-за кинетических причин (более быстрый рост пятиугольных граней) в конце концов

трансформируются в совершенные. Тогда возникает вопрос: наблюдаются ли при одних и тех же временах осаждения одновременно с усеченными и совершенные икосаэдры? Если нет, следовало бы объяснить, почему все-таки усеченные икосаэдры являются промежуточным звеном, т.е. сразу из сферических частиц совершенные икосаэдры не образуются, хотя они энергетически более выгодны.

Приведенные замечания не умаляют достоинств диссертации и не влияют на положительное заключение о ее научной ценности.

Общее заключение

Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой в области физики конденсированного состояния, в которой содержится решение важных задач разработки методов получения, выяснения механизмов формирования, возможностей применения новых каталитических материалов на основе малых частиц меди, имеющих фундаментальное и практическое значение для физики материалов.

Диссертационная работа «Механизмы формирования и способы получения медных пентагональных кристаллов и икосаэдрических частиц с дефектной структурой, развитой поверхностью и высокой каталитической активностью» по актуальности, научной значимости, практической ценности и другим показателям соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор, Грызунова Наталья Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент
заместитель директора
по научной работе
Института проблем сверхпластичности
металлов РАН,
доктор физико-математических наук
26 сентября 2019 г.



А.А. Назаров

Адрес: 450001, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов РАН
Тел. +7 (347) 282-37-50
e-mail: aanazarov@imsp.ru

Подпись и контактные данные А.А. Назарова удостоверяю.

Ученый секретарь ИПСМ РАН



И.М. Сафаров