

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Грызуновой Натальи Николаевны на тему  
**«Механизмы формирования и способы получения медных  
пентагональных кристаллов и икосаэдрических частиц с дефектной  
структурой, развитой поверхностью и высокой каталитической  
активностью»**,

представленную на соискание ученой степени доктора физико-  
математических наук по специальности 01.04.07 - «Физика  
конденсированного состояния»

Развитие современных технологий, как правило, требует разработки новых функциональных материалов с улучшенными свойствами. К их числу относятся и исследуемые в диссертационной работе металлические материалы, состоящие из микрокристаллов с пентагональной симметрией. Металлические пентагональные частицы и кристаллы, полученные методом электроосаждения, имеют одну или шесть осей симметрии пятого порядка, микронные размеры, вырастают из одного центра кристаллизации, разделены двойниковыми границами на кристаллические фрагменты, имеют специфическую огранку, содержат частичные дисклинации и обладают большой запасенной упругой энергией. Особенности строения таких частиц обуславливают уникальность их физико-химических свойств, проявляющихся, в частности, в их необычайно высокой каталитической активности. Это создаёт широкие перспективы применения сформированных из них материалов в качестве эффективных целенаправленных катализаторов промышленного и экологического назначения. Исходя из сказанного ясно, что тема диссертационной работы Грызуновой Н.Н., посвящённой исследованию закономерностей эволюции морфологии и дефектной структуры пентагональных кристаллов и частиц в процессе их формирования при электрокристаллизации меди и разработке новых технологий, позволяющих целенаправленно изменять структуру и функциональные свойства получаемых материалов, является несомненно актуальной.

Диссертационная работа изложена на 308 листах, содержит 149 рисунков, 13 таблиц, состоит из введения, семи глав, заключения, библиографического списка из 275 наименований.

**Во введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и основные положения, отражены научная новизна и практическая ценность работы. Представлены сведения об апробации и достоверности научных результатов работы.

**В первой главе** проведён обзор научных работ по тематике диссертационной работы и рассмотрено современное состояние проблемы.

Проанализированы способы получения кристаллов с пентагональной симметрией. Детально проанализированы работы, в которых пентагональные микрообъекты получали методом электроосаждения, а также ранее разработанные для некоторых морфологических форм механизмы образования и роста пентагональных кристаллов микронных размеров. На основании проведённого анализа сформулированы цели и задачи диссертационной работы

**Во второй главе** приведены основные характеристики приборов и описаны применяемые в работе методы исследования структуры и свойств частиц, кристаллов, покрытий и фольг. Детально описаны методики подготовки фольг поперечного среза частиц и кристаллов для исследования их микроструктуры при помощи просвечивающей и сканирующей микроскопии.

**В третьей главе** описана технология получения медных икосаэдрических частиц и порошков из них. Раскрыта суть авторского способа электроосаждения с механической активацией растущих на катоде металлических кристаллов. Показано, что абразивные частицы активатора, сталкиваясь с растущими кристаллами, способны сформировать в них дефекты дисклинационного типа. Являясь источниками высоких упругих напряжений, они способствуют формированию в кристалле частичных дисклинаций и двойниковых прослоек, образованию у кристаллов пентагональной симметрии и поверхности с морфологическими особенностями в виде многоатомных ступеней роста, специфической огранки из определенных кристаллографических плоскостей. Теоретически обосновано положение о том, что только в дефектных кристаллах можно создать развитую поверхность в виде многоатомных ступеней роста.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования эволюции 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 особенностей строения кристаллов, формирующихся в процессе электроосаждения при разных условиях электролиза (с применением механической активации и без нее). Исследовано влияние режимов механической активации на структуру и морфологию растущих медных кристаллов. Предложены механизмы роста пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов в процессе электрокристаллизации под действием механической активации их поверхности.

**В пятой главе** исследовались впервые полученные методом электроосаждения медные частицы микронных размеров в виде усеченных икосаэдров. Экспериментально показано, что такие усеченные икосаэдры

являются промежуточной морфологической формой совершенных икосаэдров. С привлечением современных дисклинационных представлений предложен механизм преобразования усеченных икосаэдров в процессе роста кристаллов в совершенные икосаэдры.

**В шестой главе** проведены исследования эволюции структуры и морфологии поверхности электролитических медных порошков, состоящих из икосаэдрических частиц разных морфологических форм и внутреннего строения в температурных полях и окислительной среде. Показано, что активирование поверхности растущих на катоде медных кристаллов во время электроосаждения, позволяет выращивать фольги, содержащие высокую концентрацию высокоэнергетичных дефектов ростового происхождения. При повышенных температурах, как в кислородосодержащей, так и в инертной (азот) средах в таких фольгах интенсивно протекают процессы перестройки структуры, приводящие к релаксации запасённой в кристаллах внутренней энергии. В главе также приведены экспериментальные доказательства релаксации упругой энергии от дисклинаций в икосаэдрических частицах при их химическом травлении.

**В седьмой главе** установлено, что наличие в медных кристаллах дефектов дисклинационного типа, особенностей морфологии поверхности кристаллов в виде многоатомных ступеней роста из высокоэнергетичных атомных плоскостей, способствует увеличению их каталитической активности. 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.

#### **Научная новизна диссертации:**

- Впервые разработан и реализован на практике оригинальный способ выращивания медных кристаллов, содержащих высокоэнергетические 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 что, меняя технологические параметры и режимы электроосаждения, можно целенаправленно управлять формирующейся структурой и выращивать кристаллы с пентагональной симметрией, специфической огранкой, создавать покрытия и фольги из них с развитой поверхностью и высокой 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.

### **Практическая значимость диссертации:**

- в работе теоретически обоснован, экспериментально подтвержден и реализован на практике новый 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 дефекты дисклинационного типа, можно создать развитую поверхность в виде многоатомных ступеней роста.

Разработан способ получения медных кристаллов, имеющих высокоэнергетическую дефектную структуру, развитую поверхность и высокую каталитическую активность.

Предложенный в работе способ получения дефектных кристаллов, а также 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 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 образцов медных цельнометаллических катализаторов для синтеза анилина (патент на изобретение № 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 кристаллов в процессе

электрокристаллизации, использованы на практике при создании эффективных катализаторов промышленного и экологического назначения, а так же в качестве учебного материала в лекционных курсах по физике конденсированного состояния и физического материаловедения.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается применением современных методов исследования с использованием сертифицированного исследовательского оборудования, статистической обработкой экспериментальных данных и широкой апробацией результатов исследований. Предложенные решения научной проблемы не противоречат известным положениям физики конденсированного состояния и физического материаловедения.

Диссертационная работа соответствует специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния», прошла достаточную апробацию на международных и всероссийских научных конференциях, семинарах и симпозиумах. Её основные результаты опубликованы в рецензируемых научных журналах и хорошо известны научной общественности.

Принципиальных замечаний к работе, ставящих под сомнение достоверность полученных при её выполнении результатов и сделанных выводов нет. Диссертационная работа хорошо оформлена, написана хорошим литературным языком. Тем не менее, некоторые замечания по работе всё же имеются:

1. В работе развиты теоретические представления позволяющие объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности эволюции морфологии поверхности, дефектной структуры и роста пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов в процессе электроосаждения меди с механической активацией. В их основе лежит предположение о том, что в процессе соударения частицы абразива с растущим на начальной стадии электрокристаллизации кристаллом в нём образуется дефект дисклинационного типа в виде оборванной ростовой двойниковой границы. Однако автор диссертации не объясняет, как именно происходит трансформация кинетической энергии абразивной частицы, переданной кристаллу в результате соударения, в энергию оборванной ростовой двойниковой границы. Иными словами, остаётся неясным механизм её формирования.
2. В выводах по третьей главе (стр. 157) указано, что «только частицы активатора, имеющие определенный размер (порядка 20 мкм) и движущиеся в электролите с определенной скоростью ( $\approx 3$  м/с) способны сформировать в растущем медном кристалле дефект дисклинационного типа в виде оборванной ростовой двойниковой границы», однако в четвертой главе диссертации (стр. 182) утверждается, что формирование этого дефекта может происходить и при меньшей скорости абразивной частицы (0,3 м/с). При этом из

текста диссертации неясно какой именно «наш случай» рассматривается.

3. В пятой главе диссертации при расчете энергии усеченного икосаэдра учитывается, что он содержит малоугловые дислокационные границы и двойниковые границы. Однако экспериментальных данных, свидетельствующих о наличии малоугловых дислокационных границ, не приводится.
4. При записи выражения (4.6), описывающего координатную зависимость поля упругих напряжений дисклинации, очевидно допущена неточность (размерности величин справа и слева не совпадают). Не указано как выбрана используемая при этом декартова система координат.
5. Формула (5.3) на стр.211 диссертации и сопровождающий её текст дублируют ранее приведённую в главе 4 (стр.180) формулу (4.4) и сопровождающий её текст.
6. На стр.183 диссертации имеется ссылка на рис.11а, но рисунок с такой нумерацией в тексте диссертации отсутствует;

Сделанные замечания несколько не снижают высокую научную и практическую ценность представленной диссертации. Диссертация представляет собой завершённое научное исследование, выполненное автором самостоятельно и на высоком уровне, в котором решена научная проблема, имеющая важное хозяйственное значение - создание медных материалов с дефектами дисклинационного типа, обладающих повышенной каталитической активностью.

Автореферат диссертации и публикации по работе в полной мере отражают содержание диссертации.

**Заключение.** Диссертационная работа Грызуновой Н.Н. «Механизмы формирования и способы получения медных пентагональных кристаллов и икосаэдрических частиц с дефектной структурой, развитой поверхностью и высокой каталитической активностью» соответствует предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени доктора наук требованиям п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г., а соискатель заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - «Физика конденсированного состояния».

