

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию **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 ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации. Диссертация посвящена изучению закономерностей формирования структур частиц электроосажденной меди, которые широко используются в промышленности в качестве катализаторов ряда химических реакций. Получение структур, обладающих высокой каталитической активностью по отношению к той или иной химической реакции, путем подбора режимов электроосаждения сулит значительный экономический эффект. Обширный обзор публикаций, представленный в диссертации, показывает, какое большое количество исследователей работают над данной проблемой, изучая получаемые структуры и их каталитическую активность. Таким образом, актуальность исследования, предпринятого в настоящей диссертации, несомненна.

Практическая значимость диссертации очевидна: разработка подхода для целенаправленного получения каталитически активных структур позволяет эффективно создавать каталитически активные покрытия, давать научно обоснованные рекомендации по выбору условий и параметров процесса электроосаждения. Даны рекомендации по использованию полученных катализаторов, в частности, установлены температурные ограничения и отмечена нецелесообразность выращивания усов из оксида меди для катализа реакции разложения муравьиной кислоты и реакции синтеза анилина. О высокой практической значимости свидетельствует получение пяти патентов РФ, посвященных способам совершенствования технологии получения каталитически активных поверхностей.

Фундаментально-научное значение. Данное диссертационное исследование выявляет причины и факторы, приводящие к высокой каталитической активности электроосажденной меди, а также устанавливает закономерности формирования структур, обуславливающих такую активность. В частности, рассмотрены процессы роста икосаэдрических частиц, пирамидальных и конусообразных выступов, усов (вискеров), а также частиц, имеющих ту или иную кристаллографическую огранку, и содержащих деформационные дефекты типа дисклинаций и границ двойников.

Научная новизна. В диссертации получен ряд новых важных результатов. В первую очередь следует отметить исследование роли механической активации растущих частиц посредством воздействия на них частицами абразива. Впервые четко показана роль деформационных дефектов и внутренних напряжений в формировании каталитической активности медных покрытий. Установлено, каким образом можно, меняя параметры процесса

электрокаталитического осаждения, управлять формированием частиц с заданной структурой, выращивать кристаллы с пентагональной симметрией и требуемой кристаллографической огранкой. Показано, что именно механоактивация способствует ускоренному росту частиц и формированию их пентагональной симметрии. Предложен и обоснован дисклинационный механизм эволюции сферических наночастиц в усеченные икосаэдры, а затем – в совершенные икосаэдры.

Диссертация представляет собой масштабное исследование. Выполнен колоссальный объем работы по совершенствованию методики получения покрытий с заданной структурой, анализу эволюции этой структуры при воздействии повышенной температуры и агрессивной среды. Затем была реализована сложная методика подготовки образцов для электронномикроскопических исследований и получены изображения необычных частиц меди. По изложению материала очевидно, что большую часть этой работы выполнена непосредственно автором диссертации.

Среди многих важных результатов следует отдельно отметить следующие.

Предложен способ управляемой механоактивации частиц посредством постепенного уменьшения количества участвующих в процессе абразивных частиц. Стоит отметить, что это достигнуто посредством истинно изобретательского решения, при котором такое уменьшение при надлежащем подборе концентрации активатора происходит автоматически, просто за счет осаждения этих частиц на дно. Найден оптимальный материал и оптимальные размеры абразивных частиц. Выполнен подробный анализ существующих моделей и механизмов роста кристаллов в процессе электроосаждения, отмечены условия, при которых формируются кристаллы с пентагональной симметрией, в частности, призматические кристаллы, пентагональные пирамиды, совершенные и усеченные икосаэдры. Для всех этих структур, а также усов из оксида меди получены электронномикроскопические изображения.

Достоверность результатов, полученных в диссертации, обеспечена тщательным соблюдением условий электрокристаллизации, использованием современных приборов для подготовки образцов и получения электронномикроскопических изображений. тщательным анализом литературных данных и использованием адекватных моделей, описывающих дисклинационные дефекты кристаллической решетки; аккуратностью обработки результатов измерений. Диссертация содержит **подробный обзор** теоретических и экспериментальных работ, посвященных закономерностям роста и эволюции формы электроосажденных кристаллов.

Апробация. Результаты исследования доложены на большинстве авторитетных всероссийских научных конференций и всероссийских конференций с международным участием. Все результаты опубликованы в большом количестве статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Автореферат дает четкое представление о диссертации и в полной мере отражает ее содержание. Сама диссертация хорошо оформлена, написана понятным языком и содержит достаточное количество красивых и понятных иллюстраций.

Замечания. По тексту диссертации отсутствуют замечания, носящие сколь-нибудь принципиальный характер. В качестве вопросов, пожеланий и мелких замечаний можно отметить следующее.

1. В диссертации говорится (с.60), что для получения высокоэнергетичных и развитых структур необходимо создать условия, отклоняющиеся от условий термодинамического равновесия. Именно это положение является основным в синергетике. Но никаких попыток использования синергетических методов в диссертации не предпринято.
2. Не исследован вопрос, осаждение каких металлов должно приводить к появлению кристаллов с пентагональной симметрией. Имеется ли какая-нибудь связь со строением электронных оболочек атомов металлов.
3. На с. 143 говорится, что абразивная частица движется в окружном и в вертикальном направлении. При этом не обсуждается возможность ее движения в радиальном направлении под действием центробежной силы. Затем на с.146 говорится, что после столкновения частица теряет скорость и больше в процессе создания дефектов не участвует. Однако, частица может снова приобрести скорость движения в окружном направлении под действием вязкости вращающейся жидкости.
4. Мелкие замечания по использованию терминов, оформлению и стилю изложения.
 - (а) на с.20 говорится, что дисклинации введены Вольтером. На самом деле – В.Вольтеррой.
 - (б) по тексту изложения неясно, что понимается под текстурой и можно подумать, что кристаллографическую огранку.
 - (в) по всей видимости, допущена ошибка в разъяснении обозначений в формуле (4.4) на с. 180.
 - (г) на с. 155 площадь поверхности определена с излишней точностью.
 - (д) на с. 158 говорится, что по истечении примерно 20 секунд от начала электрокристаллизации на микросетке формируются отдельные кристаллы с ярко выраженной огранкой, и сразу же дальше на с. 159, что по истечении 30 секунд, размеры кристаллов увеличиваются и при достижении размеров 1,5 мкм и выше, они начинают приобретать огранку. Так когда же появляется огранка.
 - (е) пояснения на рис. 6.19 даны на английском языке.

Сделанные замечания относятся, в основном, к оформлению работы и не изменяют общую положительную оценку диссертации, которая является законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне, которое открывает новое направление по созданию

методики механоактивации растущих пентагональных кристаллов частицами абразива. Результаты представляют несомненный интерес для создания и использования катализаторов химических реакций в промышленности, а также имеют фундаментальное значение для раскрытия механизмов формирования и эволюции различных структур при электрокристаллизации. Проблемы, решению которых посвящена данная работа, актуальны, полученные результаты достоверны. Все полученные результаты являются новыми. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Полученные результаты достаточно полно описаны в публикациях автора. Таким образом, работа удовлетворяет требованиям ВАК (п.9 – 14 раздела II "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, а ее автор Грызунова Наталья Николаевна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Профессор кафедры теории упругости
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
Санкт-Петербургский Государственный Университет
д.ф.-м.н.

Волков Александр Евгеньевич

199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7-9
a.volkov@spbu.ru Тел. +7 (812) 4287079

Личную подпись заверяю
начальник отдела кадров №3

Н. И. Маштев 20.10.2019



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей