

УТВЕРЖДАЮ:

Ректор Тамбовского

государственного

университета им. Г.Р. Державина

В.Ю. Стромов

2019 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина» 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 к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

В последнее время значительный интерес вызывает весьма перспективный класс материалов, которые по своему строению и свойствам занимают промежуточное положение между кристаллами и нанокристаллическими материалами. Это материалы, состоящие из частиц и кристаллов с осями симметрии пятого порядка. Ведущими зарубежными и российскими научными школами было предложено теоретическое описание, объясняющее вероятность существования частиц и кристаллов с пентагональной симметрией и предсказывающее их возможные свойства. Однако в мировой практике металлические материалы с ГЦК решеткой из частиц и кристаллов микронных размеров и с пентагональной симметрией до сегодняшнего дня не имели широкого практического применения. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, отсутствовали простые и эффективные способы получения металлических покрытий и фольг состоящих из кристаллов и частиц преимущественно с пентагональной симметрией. Во-вторых, была необходимость детального изучения их физическо-механических и (или) химических свойств.

Диссертационная работа Грызуновой Н.Н. направлена на разработку простых и эффективных способов получения покрытий, фольг и порошков из частиц и кристаллов с пентагональной симметрией, разработку механизмов их формирования, а также на разработку и получение каталитически активных металлических материалов (на основе меди). Экспериментально показано, что 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 может быть эффективно применен на практике.

Тема диссертационной работы Грызуновой Н.Н. является **актуальной**, представляет несомненный научный интерес, а результаты исследований могут быть рекомендованы к использованию для внедрения.

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, выносимые на защиту, отражены научная новизна и практическая значимость работы. Представлены сведения об апробации и достоверности научных результатов работы.

В первой главе автор анализирует современное состояние проблемы. Приведены общие сведения о существующих подходах к созданию материалов с развитой поверхностью и применяемых на практике способах активации поверхности металлических покрытий. Показано, что наиболее простым и удобным методом является метод электроосаждения металлов из растворов электролитов, позволяющий одновременно управлять структурой, морфологией и геометрией получаемых материалов.

Во второй главе автором рассмотрены методики исследования структуры и свойств частиц, кристаллов, покрытий и фольг.

Третья глава посвящена разработанным технологии и авторскому способу получения методом электроосаждения пентагональных пирамид, конусообразных кристаллов с дефектной структурой, развитой поверхностью и икосаэдрических

частиц меди. Исследованию влияния параметров электроосаждения и режимов механической активации на структуру и морфологию растущих медных кристаллов и покрытий из них.

В четвертой главе рассмотрены особенности строения объектов исследования в виде пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с многоатомными ступенями роста и предложены механизмы их формирования в процессе электрокристаллизации меди с механической активацией.

В пятой главе исследовались икосаэдрические частицы микронных размеров в виде усеченных икосаэдров, представлены экспериментальные данные об эволюции усеченных икосаэдров в совершенные икосаэдрические частицы и предложен механизм их роста.

В шестой главе проведены калориметрические исследования порошков из икосаэдрических частиц и фольг из пентагональных пирамид. Показано, что в медных материалах, полученных методом электроосаждения с механической активацией, образуются высокоэнергетические 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.

В седьмой главе представлены результаты исследования каталитических свойств полученных материалов. Показано, что не только дефекты кристаллического строения, в частности дефекты дисклинационного типа оказывают существенное влияние на результаты каталитического разложения, но и особенности морфологии поверхности металлических материалов (кристаллографические грани, пентагональная симметрия, ступени роста). Сформулированы рекомендации по реализации научных результатов.

Научная новизна состоит в том, что

- 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, ограниченные 32-мя атомными плоскостями типа $\{110\}$ и $\{111\}$. Показано, что в процессе роста они трансформируются в совершенные икосаэдры, ограниченные 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 варьируя концентрацией и типом высокоэнергетических дефектов в растущих кристаллах, меняя технологические параметры 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 представленной диссертации:

- 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.

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 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 в процессе электрокристаллизации кристаллов, 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 подтверждается использованием современных методик исследования, 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 паспорту специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния», п. 1, 6, 7, прошла достаточную апробацию

на международных конференциях, семинарах и симпозиумах. Результаты работы достаточно полно опубликованы, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и в журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Замечаниям по диссертационной работе:

1. В работе объектами исследования являются пентагональные кристаллы, но нигде четко не выделено в чем различие между обычными и пентагональными кристаллами, пентагональными и квазикристаллами.

2. В диссертации отмечается, что мелкие частицы активатора влияют на образование двойников, а крупные на формирование дефектов дисклинационного типа, но не представлены результаты исследований при использовании только мелких или только крупных частиц.

3. Во многих работах показано, что обнаружить дисклинации методами электронной микроскопии сложно, но в работе утверждается, что во всех пентагональных кристаллах, в том числе усеченных икосаэдрах содержатся дисклинации. Как их определили?

4. На странице 182 написано что «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» тогда как энергия частицы при такой скорости будет на два порядка ниже.

5. В диссертации отмечается, что активаторы играют роль абразива, однако каолин нельзя назвать твердым материалом.

6. В работе приводятся данные касающиеся в основном меди, но нигде не отмечено, насколько полученные результаты могут быть применены для других металлов.

Указанные замечания не снижают высокую научную ценность и практическую значимость представленной диссертации, являющейся завершенным научно-квалификационным исследованием, в котором решена научная проблема, имеющая важное хозяйственное значение - создание принципиально новых материалов на основе меди с дефектами дисклинационного типа, обладающих высокой каталитической активностью.

На основании вышеизложенного, можно сделать заключение, что работа Грызуновой Н.Н. по актуальности, научной новизне и практической значимости

удовлетворяет всем требованиям и критериям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (в том числе пункта 9, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842.), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на научном семинаре кафедры теоретической и экспериментальной физики «Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина», где получила одобрение (протокол № 2 от «18» сентября 2019 г.)

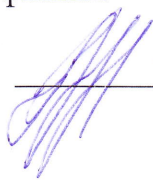
Отзыв подготовил:

Заслуженный деятель науки РФ,
д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры
теоретической и экспериментальной физики,
(научная специальность 01.04.07 -
физика конденсированного состояния)



Федоров Виктор Александрович

Ученый секретарь, к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры
теоретической и экспериментальной физики



Плужникова Татьяна Николаевна

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина»
392000, Центральный федеральный округ, Тамбовская область, г. Тамбов,
ул. Интернациональная, 33
Контактные телефоны: 8 (4752) 72-34-34, доб. 2018. E-mail: post@tsutmb.ru

