

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д212.217.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18.10.2019 г.

протокол № 5

О присуждении Грызуновой Наталье Николаевне гражданке Российской Федерации ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Механизмы формирования и способы получения медных пентагональных кристаллов и икосаэдрических частиц с дефектной структурой, развитой поверхностью и высокой каталитической активностью» по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния принята к защите 26 апреля 2019 г., протокол № 2 диссертационным советом Д212.217.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Грызунова Наталья Николаевна, 1969 года рождения, в 1991 году окончила Уральский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. А.М. Горького. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук защитила в 2008 году по специальности 01.04.01 - Приборы и методы экспериментальной физики в диссертационном совете Д 212.264.03, созданном на базе ГОУ ВПО «Тольяттинский государственный университет». В 2011 г. присвоено ученое звание доцента по кафедре нанотехнологий и новых материалов. Работает на кафедре «Нанотехнологии, материаловедение и механика» в должности доцента, а также в Научно-исследовательском институте прогрессивных технологий, НИО-3 «Нанокатализаторы и функциональные материалы» в должности ведущего научного сотрудника федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении «Тольяттинский государственный университет» Минобрнауки РФ на базе НИО-3 «Нанокатализаторы и функциональные материалы» Научно-исследовательского института прогрессивных технологий. Научный консультант – доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный работник Высшей школы, Викарчук Анатолий Алексеевич, профессор кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика», начальник НИО-3 «Нанокатализаторы и функциональные материалы» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Назаров Айрат Ахметович, доктор физико-математических наук, зам. директора по научной работе ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук» (ИПСМ РАН), г. Уфа;

Волков Александр Евгеньевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теории упругости ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ), г. Санкт-Петербург;

Перевезенцев Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, руководитель научного направления «Проблемы машиностроения» ФГБУН «Институт проблем машиностроения РАН» – филиала ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН» (ИПМ РАН), г. Нижний Новгород, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина" (ФГБОУ ВО ТГУ им. Г.Р.Державина), г. Тамбов в своем положительном заключении, подписанном профессором кафедры теоретической и экспериментальной физики, д.ф.-м.н., профессором, заслуженным деятелем науки РФ Федоровым Виктором Александровичем и утвержденном ректором, к.ю.н. Стромовым Владимиром Юрьевичем, указала, что диссертационная работа является завершенным научным 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.

Соискатель имеет 150 научных работ, в том числе по теме диссертации – 79 работ из которых 32 в журналах входящих в перечень рецензируемых научных изданий рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ и изданий, входящих в международные реферативные базы данных систем цитирования Scopus и Web of Science.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. 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. С. 1093-1097.

2. N.N. Gryzunova, A.G. Denisova, I.S. Yasnikovz, A.A. Vikarchuk 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, No. 12, pp. 1176–1179.

3. A.A. Vikarchuk, N.N. Gryzunova, M.V. Dorogov, A.N. Priezzheva, A.E. Romanov Functional Metallic Materials with Fragmented Structure and Developed Surface // Metal Science and Heat Treatment. 2016, Volume 58, Issue 1, pp. 12-18.

4. N.N. Gryzunova, A.A. Vikarchuk, M.N. Tyur'kov Synthesis and Study of Electrolytic Materials with a High-Energy Defect Structure and a Developed Surface// Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2016, No. 10, pp. 934–939.

5. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, А.М. Грызунов, А.В. Мальцев, В.В. Бекин Энергоемкие дефектные структуры, полученные методом электроосаждения ГЦК-металлов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13. №4. С.444-448.

6. N.N. Gryzunova, A.A. Vikarchuk, A.M. Gryzunov, A.G. Denisova Effect of the Mechanical Activation of a Cathode on the Structure of Electrolytic Copper Single Crystals // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2017, No. 10, pp. 785–788.

7. A.A. Vikarchuk, N.N. Gryzunova, M.Yu. Gutkin, A.E. Romanov Copper pentagonal micropyrramids grown by mechanically activated electrodeposition // Reviewson Advanced Materials Science. 2018. T.55. №1. pp. 78-81.

8. A.A. Vikarchuk, N.N. Gryzunova, A.M. Glezer, S.V. Stepanov Technological control over the structure, surface morphology, and properties of electrolytic copper // Russian Physics Journal, Vol. 61, No. 6, 2018. P. 1024-1028.

9. А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, Т.А. Боргардт Эволюция икосаэдрических частиц меди в процессе их роста при электрокристаллизации // Письма о материалах. 2019. Т. 9. № 1. С. 124-129.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Опубликованные работы отражают все основные положения диссертации.

На диссертацию и автореферат поступило 13 отзывов. Все отзывы положительные. В отзывах с замечаниями отмечено, что указанные недостатки не снижают научную и практическую значимость результатов и не влияют на общую положительную оценку работы. Отмечается, что диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, соответствует требованиям, 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. Тема диссертационной работы и ее содержание полностью соответствуют паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, а ее автор Грызунова Наталья Николаевна, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора физико-математических наук, по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

1. В положительном отзыве ведущей организации приведены следующие замечания: 1. Нигде четко не выделено в чем различие между обычными и пентагональными кристаллами, пентагональными и квазикристаллами. 2. Не представлены результаты исследований при использовании только мелких или только крупных частиц. 3. Во многих работах показано, что обнаружить дисклинации методами электронной микроскопии сложно, а вы утверждаете, что во всех пентагональных кристаллах, в том числе усеченных икосаэдрах содержатся дисклинации. Как вы 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.

2. В положительном отзыве официального оппонента д.ф.-м.н. Назарова Айрата Ахметовича приведены следующие замечания: 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 ... 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.

3. В положительном отзыве официального оппонента д.ф.-м.н., профессора Волкова Александра Евгеньевича приведены следующие замечания: 1. В диссертации говорится, что для получения высокоэнергетичных и развитых структур необходимо создать условия, отклоняющиеся от условий термодинамического равновесия... 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 стр. 143 говорится, что абразивная частица движется в окружном и вертикальном направлении. При этом не обсуждается возможность ее движения в радиальном направлении под действием центробежной силы. Затем на стр.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. а) на стр. 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) допущена ошибка в разьяснении обозначений в формуле (4.4) на стр. 180; г) на стр. 155 площадь поверхности определена с

излишней точностью; д) на стр. 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.

4. В положительном отзыве официального оппонента д.ф.-м.н., проф., заслуженного деятеля науки РФ, Перевезенцева Владимира Николаевича приведены следующие замечания: 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... Однако автор диссертации не объясняет, как именно происходит трансформация кинетической энергии абразивной частицы, переданной кристаллу в результате соударения, в энергию оборванной ростовой двойниковой границы... 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 (≈ 3 м/с) способны сформировать в растущем медном кристалле дефект дисклинационного типа в виде оборванной ростовой двойниковой границы», однако в четвёртой главе диссертации (стр. 182) утверждается, что формирование этого дефекта может происходить и при меньшей скорости абразивной частицы (0,3 м/с)...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.

5. Отзыв председателя диссертационного совета Д212.004.01 ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (г. Барнаул), д.ф.-м.н., проф., заслуженного деятеля науки РФ Старостенкова Михаила Дмитриевича. Замечаний нет.

6. Отзыв зав. кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Воронежский государственный педагогический университет» (г. Воронеж), д.ф.-м.н., профессора Хоника Виталия Александровича. Замечания: 1. Отсутствие данных о скоростях нагрева на термограммах ДСК (рис. 19, 22, 24). Эта информация необходима, поскольку обсуждаемые автором релаксационные процессы будут очевидным образом зависеть от скорости нагрева. 2. Отмечается значительное количество пунктуационных ошибок и отсутствие единообразия в оформлении списка публикаций.

7. Отзыв зав. кафедрой естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» (г. Новокузнецк), д.ф.-м.н., профессора, заслуженного деятеля науки РФ Громова Виктора Евгеньевича и доцента той же кафедры, к.т.н. Невского Сергея Андреевича. Замечаний нет.

8. Отзыв зав. лабораторией прочности ФГБУН «Институт физики металлов им. М.Н. Михеева» Уральского отделения РАН, (г. Екатеринбург) д.т.н. Волкова Алексея Юрьевича. Замечания: 1. Автореферат несколько перегружен техническими деталями, а разбросанные случайным образом запятые мешают воспринимать текст (автору следовало бы внимательнее отнестись к оформлению работы). 2. Практически не раскрыто влияние особенностей структуры используемых подложек на рост и формирование частиц. Зависит ли рост и форма частиц от текстуры, размера зерна и качества поверхности подложек?

9. Отзыв зав. кафедрой высшей математики и математического моделирования ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (г. Барнаул), д.ф.-м.н., профессора, Полетаева Геннадия Михайловича без замечаний.

10. Отзыв зав. кафедрой физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова» (г. Абакан), д.ф.-м.н., Гафнера Юрия Яковлевича. Замечаний нет.

11. Отзыв проф. кафедры наноматериалов и нанотехнологий, д.ф.-м.н. Липницкого Алексея Геннадьевича и зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологий НИУ «Белгородский государственный университет» на базе

Научного центра РАН в Черноголовке, д.ф.-м.н., профессор Колобова Юрия Романовича. Замечания: Предложенный дисклинационный механизм образования и дальнейшего формирования медных икосаэдрических микрочастиц представляется дискуссионным Представленные в автореферате электронно-микроскопические исследования не достаточно полно отражают дисклинационный механизм роста пентагональных пирамид, и нельзя считать однозначно установленным наличие высокоэнергетических дефектов дисклинационного типа.

12 Отзыв проф. высшей школы механики и процессов управления Института прикладной математики и механики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (г. Санкт-Петербург), д.ф.-м.н., Гуткина Михаила Юрьевича. Замечания: В автореферате встречаются неясные места и ошибки в формулах. Например, рисунки 8(б-д) и следующий за ним абзац не дают ясного представления о модели образования двойниковых прослоек при послойном росте кристаллов из двумерных зародышей. В знаменателе дроби в формуле (8) вместо 4 должно быть 16. Формула (9) – очевидно неправильная, что видно уже по неверной размерности, да и источник этой формулы совершенно неясен. Вообще следует отметить, что теоретическая часть работы сильно уступает в убедительности ее экспериментальной части.

13 Отзыв г.н.с. лаборатории цветных сплавов, руководителя отдела электронной микроскопии, д.ф.-м.н. Пушина Владимира Григорьевича и с.н.с. лаборатории цветных сплавов, руководителя сектора электронной микроскопии, к.ф.-м.н. Курановой Натальи Николаевны ФГБУН «Институт физики металлов им. М.Н. Михеева» Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург). Замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в области физики конденсированного состояния и физического материаловедения, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан новый кристаллофизический подход к созданию металлических материалов с повышенной каталитической активностью;

предложен и обоснован дисклинационный механизм эволюции в процессе роста сферических наночастиц в усеченные икосаэдры, а последних в совершенные икосаэдрические микрочастицы;

доказана важная роль механической активации на процесс образования дефектов структуры, их симметрии и огранки;

введено понятие фуллереноподобных микрочастиц меди, имеющих специфическую огранку и икосаэдрическую симметрию.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана важная роль дефектов дисклинационного типа, образующихся в процессе электрокристаллизации металла, на структуру, морфологию и каталитическую активность медных кристаллов.

Применительно к проблеме диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы подходы, детально разработанные в теории дисклинаций, теории образования и роста реальных кристаллов, теории и практике создания гетерогенных катализаторов;

изложена и обоснована идея о том, что только у кристаллов, содержащих высокоэнергетические дефекты, можно создать развитую и активную поверхность в виде многоатомных ступеней роста и специфической огранки;

раскрыты механизмы роста пентагональных кристаллов в виде пирамид и икосаэдрических частиц;

изучена связь технологии выращивания, формирующейся структуры, морфологии поверхности с каталитическими свойствами объектов исследования;

проведена модернизация физических моделей формирования пентагональных объектов в процессе электрокристаллизации.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

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

определены оптимальные технологические режимы, обеспечивающие получение медных покрытий из пентагональных пирамид и энергоемких порошков из икосаэдрических частиц;

созданы образцы каталитически активных материалов на основе меди из пентагональных пирамид и икосаэдрических частиц, обладающих повышенной каталитической активностью;

представлены практические рекомендации для создания эффективных цельнометаллических катализаторов, предназначенных для синтеза анилина и очистки сточных вод от органических загрязнений (получен патент № 2613553 "Способ создания медных покрытий с развитой поверхностью" и патент на изобретение № 2674761 «Способ получения анилина и катализатор для него»).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании с использованием современных аттестованных методов и методик, в том числе оптической, конфокальной и электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и др.;

теория соответствует основным положениям разделов физики конденсированного состояния, физического материаловедения и теории дисклинаций;

идея базируется на анализе практики и обобщении передового опыта в области электролитического получения металлических кристаллов, результатах исследования дефектов их кристаллического строения и концепции влияния дефектов структуры на их каталитическую активность;

установлено, что результаты исследования совпадают с результатами, полученными другими авторами, на других материалах с дефектной структурой, обладающих высокой каталитической активностью;

использованы современные взаимодополняющие методы исследования и обработки экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит: в формулировании проблемы и постановке общей задачи исследования, выборе объектов исследования, планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе экспериментальных данных и формулировании основных выводов, обсуждении механизмов образования и роста пентагональных микрочастиц и кристаллов, подготовке основных публикаций по работе.

Диссертация Грызуновой Н.Н. отвечает требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее

автор заслуживает присуждения ей степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

На заседании 18.10.2019 года диссертационный совет принял решение присудить Грызуновой Наталье Николаевне ученую степень доктора физико-математических наук по научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, за решение научной проблемы создания новых каталитически активных материалов, состоящих из пентагональных кристаллов меди с дефектной структурой и уникальными свойствами, имеющей важное хозяйственное значение.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 5 докторов по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния (отрасль физико-математические науки), участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0, проголосовали: за присуждение ученой степени – 20 (двадцать), против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель
диссертационного совета

Штеренберг Александр Моисеевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
18 октября 2019 г.

Майдан Дмитрий Александрович

