

На правах рукописи



ГРЫЗУНОВА
Наталья Николаевна

**Механизмы формирования и способы получения медных
пентагональных кристаллов и икосаэдрических частиц с
дефектной структурой, развитой поверхностью и высокой
каталитической активностью**

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Самара - 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении
"Тольяттинский государственный университет"

- Научный консультант **Викарчук Анатолий Алексеевич**,
доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный
работник высшей школы, ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет» (ТГУ), г. Тольятти
- 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
- Перевезенцев Владимир Николаевич**,
доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный
деятель науки РФ, ФГБУН «Институт проблем машиностроения
РАН» – филиал ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной физики РАН» (ИПМ РАН), г. Нижний Новгород
- Волков Александр Евгеньевич**,
доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-
Петербургский государственный университет» (СПбГУ), г. Санкт-
Петербург
- 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

Защита состоится "18" октября 2019 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета
Д 212.217.01 при ФГБОУ ВО "Самарский государственный технический университет" по адресу:
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет» и на сайте www.samgtu.ru.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя
ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.01 по адресу: Россия, 443100, Самара, ул.
Молодогвардейская, 244, Главный корпус, тел. (846) 242-27-76, e-mail: mtm.samgtu@mail.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.217.01,
кандидат технических наук

Д.А. Майдан

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие современных технологических процессов невозможно без создания и использования новых функциональных металлических материалов. В конце 60-х годов двадцатого века были получены аморфные металлические сплавы с ближним порядком, они обладают необычной структурой и свойствами. В 80-х годах того же века были выделены в отдельные классы синтезированные нанокристаллические материалы и квазикристаллы, а также, полученные аморфно-кристаллические композиты. Все эти материалы отличаются внутренним строением, характером электронограмм, свойствами и уже широко применяются в технике и производстве.

В последние десятилетия большое внимание привлекает еще один 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.

Ранее Санкт-Петербургской (Ленинградской) научной школой теоретиков (Лихачев В.А., Владимиров В.И., Романов А.Е., Гуткин М.Ю., Овидько И.А. и др.), было проведено теоретическое описание этого класса материалов, объясняющее вероятность их существования и предсказывающее их возможные свойства. Сотрудниками Тольяттинского государственного университета было экспериментально получено большое многообразие морфологических форм таких пентагональных частиц и кристаллов методом электроосаждения металлов с ГЦК-решеткой.

Металлические пентагональные частицы и кристаллы, полученные методом электроосаждения, вырастают до десятков микрометров, имеют особую огранку с одной или шестью осями симметрии пятого порядка, они формируются из одного центра кристаллизации, разделены двойниковыми границами на кристаллические фрагменты, содержат частичные дисклинации и обладают большой запасенной в объеме упругой энергией. Поэтому сегодня является актуальным выявление механизмов формирования и исследование физико-химических свойств таких пентагональных частиц и кристаллов с целью их применения в народном хозяйстве. В частности, при реализации технологических процессов, связанных с производством химических веществ или при решении экологических проблем требуются новые металлические функциональные материалы, обладающие высокой каталитической активностью.

В настоящее время появилась реальная возможность создания принципиально новых эффективных катализаторов промышленного и экологического назначения, состоящих из пентагональных частиц и кристаллов металлов с ГЦК решеткой. Поэтому данная работа посвящена разработке способов получения металлических пентагональных частиц и кристаллов, изучению механизмов их формирования и исследованию взаимосвязи их структуры с каталитическими свойствами.

Для увеличения каталитической активности, уже существующих нанесенных катализаторов, акцент обычно делается на увеличение их удельной поверхности, которая, в зависимости от типа катализатора, может варьироваться от нескольких до тысячи м²/г. Особое внимание при этом уделяется носителю, от которого зависит как механическая прочность, так и другие характеристики катализатора: термическая стойкость, гидродинамическое сопротивление и в ряде случаев каталитическая активность. В качестве носителя, чаще всего, используется пористый оксидный или керамический материал, на который различными способами наносятся каталитически активные металлы. Недостатками таких нанесенных катализаторов является слабая адгезия активного металла с оксидным или керамическим носителем, низкие теплопроводность носителя и износостойкость активного вещества, большие объемы катализаторов и высокое гидродинамическое сопротивление.

В связи с этим, перспективными могут стать целнометаллические катализаторы на основе благородных металлов в виде слоев и покрытий (в том числе и из пентагональных частиц и кристаллов), нанесенных на металлические сетки-носители. А также порошки из отдельных частиц и кристаллов, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к катализаторам, способным работать в современных высокопроизводительных каталитических реакторах по технологии псевдоожиженного слоя. Высокая каталитическая активность таких катализаторов достигается, не за счет большой удельной поверхности, а за счет особого состояния поверхности самих частиц и кристаллов катализатора, их специфической огранки, наличия ребер и вершин, ступеней и террас

роста, природы, концентрации и распределения по поверхности так называемых каталитически активных центров. Активные центры катализа занимают незначительную часть поверхности катализатора (доли процентов), но именно они ответственны за характер, скорость и механизм протекания многих окислительно-восстановительных каталитических реакций (Тейлор Г., Шваб Г., Шмидт К., Баландин А.А., Болдырев В.В., Бухтияров В.И. и др.).

В основе настоящей работы, направленной на разработку каталитически активных металлических материалов, предназначенных для создания эффективных, цельнометаллических катализаторов лежит 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.

Идеи и положения, лежащие в основе диссертационного исследования:

- Каталитическая активность металлических кристаллов сильно зависит от специфической огранки, типа, концентрации и распределения в объеме и на поверхности кристаллов дефектов кристаллического строения, запасенной в объеме кристаллов энергии, а так же структурного соответствия поверхности кристалла и адсорбирующейся на нем молекулы реагента;

- Трансформация запасенной в процессе электрокристаллизации в объеме кристаллов упругой энергии в поверхностную энергию способствует созданию особой морфологии поверхности кристаллов в виде высокоэнергетических граней, многоатомных ступеней и террас роста;

- Наибольшими дальнедействующими полями напряжений в кристаллах, обладают дефекты дисклинационного типа, их наличие в растущих кристаллах влияет на конечные размеры, форму, симметрию, огранку и, как следствие, каталитическую активность формирующегося кристалла;

- Дефекты дисклинационного типа (ДДТ) в кристаллах, полученные методом электроосаждения металла из раствора электролита, можно создать, используя механическую активацию поверхности растущих кристаллов абразивными микрочастицами, движущимися в электролите;

- Наибольшей, потенциально возможной, объемной и поверхностной свободной энергией обладают металлические кристаллы содержащие дефекты дисклинационного типа и имеющие оси симметрии пятого порядка. В частности, металлические пентагональные объекты в виде икосаэдрических микрочастиц и пентагональных микропирамид.

Именно эти объекты были использованы в качестве активных металлов для создания эффективных цельнометаллических катализаторов. Для проведения комплексных исследований в качестве модельного материала была выбрана медь, так как ее структура и свойства хорошо изучены, а сам металл широко используется в катализаторах.

Перечисленные идеи и положения требуют обоснования и доказательств, они стали основой разрабатываемого в работе физико-металловедческого подхода к созданию металлических материалов с повышенной каталитической активностью.

Все вышесказанное определяет актуальность темы диссертации, посвященной разработке, получению и исследованию новых функциональных материалов на основе ГЦК - металлов (в виде частиц, кристаллов, покрытий и фольг из них) имеющих дефектную структуру, особую морфологию поверхности и повышенную каталитическую активность.

Цель исследования: разработка нового подхода к созданию металлических материалов с повышенной каталитической активностью.

Основываясь на вышеизложенных идеях, и в соответствии с поставленной целью были сформулированы и решены следующие **задачи исследования:**

- Разработать способ получения и вырастить на сетчатом металлическом носителе медные кристаллы, обладающие дефектной структурой, пентагональной симметрией и особой морфологией поверхности в виде многоатомных ступеней роста из определенных кристаллографических граней.

- Исследовать влияние режимов механической активации в процессе электроосаждения металла, концентрации активатора на структуру и морфологию растущих медных кристаллов.

- Выявить и обосновать механизм формирования пентагональных микропирамид с многоатомными ступенями роста в процессе электроосаждения металла.

- Разработать технологию получения и изготовить медные порошки из икосаэдрических частиц (ИЧ), содержащих уже в исходном состоянии дефекты дисклинационного типа (ДДТ), имеющих специфическую огранку, оси симметрии пятого порядка и обладающих большой запасенной в объеме упругой энергией. Получить такие порошки в количестве, достаточном для проведения их исследования и испытания.

- Разработать и обосновать механизм образования и роста икосаэдрических частиц (ИЧ) в процессе электрокристаллизации металла.

- Установить корреляцию между структурой медных кристаллов, их морфологией и каталитической активностью.

- Используя предложенный подход и авторский способ получить каталитически активные металлические материалы, которые можно использовать для создания принципиально новых, эффективных цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначения. В частности, создать и апробировать на практике образцы цельнометаллических катализаторов на основе пентагональных кристаллов меди предназначенные для синтеза из нитробензола анилина, а так же образцы медных катализаторов предназначенных для очистки сточных вод от токсических загрязнений.

- Разработать рекомендации по внедрению созданных каталитически активных материалов, изделий из них в реальный сектор экономики.

Объекты исследования. В качестве объектов исследований были выбраны микрочастицы и кристаллы меди с дефектной энергоемкой структурой, в том числе с пентагональной симметрией, порошки, покрытия и фольги из них, полученные электроосаждением из раствора электролита и обладающие повышенной каталитической активностью.

В частности:

1) пентагональные пирамиды, содержащие в исходном состоянии ДДТ и фольги из них;
2) дефектные кристаллы, обладающие развитой поверхностью в виде многоатомных ступеней роста и покрытия из них;

3) икосаэдрические частицы (усеченные и совершенные икосаэдры, звездчатые пентагональные частицы) и порошки из них.

Методы получения объектов исследования:

- электроосаждение из раствора электролита (за счет варьирования технологических параметров электролиза);

- электроосаждение из раствора электролита с одновременной механической активацией катода и растущих на нем кристаллов.

Перечисленные методы использовались самостоятельно или в сочетании с термообработкой металла в различных средах.

Научная новизна:

- 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 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.

Теоретическая и практическая значимость работы. 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.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использовались подходы, детально разработанные в теории дисклинаций, теории образования и роста реальных кристаллов, теории и практике создания гетерогенных катализаторов.

Экспериментальные исследования проводились с использованием современного исследовательского оборудования в лабораториях мирового уровня, созданных на средства 3-х Мегагрантов, полученных ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет» (ТГУ) в рамках Постановления Правительства РФ № 220 «Нанокатализаторы и функциональные материалы», «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы», «Материалы с пространственно-градиентной структурой», а также Центре коллективного пользования Белгородского государственного национального исследовательского университета (ФГАОУ ВО НИУ "БелГУ") и Институте проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН).

Микроструктура частиц, кристаллов, покрытий и фольг из них, морфологические особенности кристаллов определялись при помощи просвечивающей (JEOL 2100F), электронной сканирующей микроскопии (Carl Zeiss Sigma, JEOL JCM 6000) и лазерной конфокальной микроскопии (Olympus LEXT OLS 4000). Фазовый состав образцов исследовался при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Фазовые и морфологические превращения в температурных полях исследовались на дифференциальном сканирующем

калориметре HITACHI EXSTARX-DSC 7000. Удельная поверхность определялась методом БЭТ при помощи газо-адсорбционного порозиметра Thermo Scientific Surfer. Распределение частиц активатора по размерам определялось лазерным дифракционным анализатором размера частиц (SALD-2300). Каталитические свойства новых материалов, состав и качество продуктов химических реакций определялись на оборудовании, находящемся в лаборатории «Нанокатализаторы и функциональные материалы» и в сертифицированном в Роснано Научно-аналитическом центре физико-химических и экологических исследований ТГУ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ управления морфологией поверхности растущих при электрокристаллизации кристаллов и их физико-химическими свойствами, за счет создания в них определенного типа дефектов кристаллического строения.

2. Результаты исследования влияния технологических режимов и механической активации в процессе электрокристаллизации меди, на структуру и морфологию растущих кристаллов.

3. Теоретическое обоснование и практическая реализация способа выращивания медных кристаллов, обладающих дефектной структурой, пентагональной симметрией, специфической огранкой и особой морфологией поверхности.

4. Механизмы формирования пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с многоатомными ступенями роста в процессе электрокристаллизации с механической активацией растущих на катоде кристаллов.

5. Дисклинационный механизм образования и дальнейшего формирования, медных икосаэдрических микрочастиц при электрокристаллизации металла, особенности трансформации сферических наночастиц в усеченные икосаэдры, а последних в совершенные икосаэдрические микрочастицы.

6. Новый физико-металловедческий подход к созданию эффективных цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначения.

Степень обоснованности научных положений и достоверности полученных результатов исследований определяется применением современных методов 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.

Степень апробации работы. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на 30 Международных семинарах, симпозиумах, конференциях и форумах: V Международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций» Оренбург, 2008; XVII Международной конференции "Физика прочности и пластичности материалов" Самара, 2009; Международных симпозиумов "Перспективные материалы и технологии", Беларусь, Витебск, 2009, 2015, 2017 гг.; Актуальные проблемы прочности XLVIII Международной конференции посвященной памяти М.А. Криштала, Тольятти, 2009; VI Международной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций», Оренбург, 2010; V-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ-2010, Москва, 2010; III, V, VI, VII VIII Международных школах с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение», Тольятти, 2007, 2011; 2013, 2016, 2017 гг.; XXI Петербургских чтениях по проблемам прочности, Санкт-Петербург, 2014; VIII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов»(ФППК-2014), Черноголовка, 2014; Шестой Международной конференции "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов", Москва, 2015; XIX Международной конференции "Физика прочности и пластичности материалов", Самара, 2015; Международной научно – технической конференции "Современные металлические материалы и технологии" (СММТ'2015), Санкт-Петербург, 2015; 6-ом Международном семинаре "Влияние внешних воздействий на прочность и пластичность металлов и сплавов", Барнаул, 2015; LVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Севастополь, 2016; VIII Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений (MPFP – 2016), Тамбов, 2016; XIV Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» ЭДС-2016, Барнаул, 2016; XV Международной конференции по термическому анализу и

калориметрии в России (RTAC-2016), Санкт-Петербург, 2016; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; Открытая школа стран СНГ «Ульрамелькозернистые и наноструктурные материалы – 2016», Уфа, 2016; IX Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» памяти академика Г.В. Курдюмова, Черногоровка, 2016; LIX Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Тольятти, 2017; Шестой международный экологический конгресс ELPIT 2017, Самара 2017; 60 Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности», Витебск, Беларусь, 2018; III Байкальский материаловедческий форум, Улан-Удэ, 2018; IX Международная конференция “Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений” (MPFP – 2018), Тамбов, 2018.

Отдельные результаты диссертационного исследования представлены в научно-исследовательских отчетах по проектам, поддержанным: Российским фондом фундаментальных исследований проект № 16-02-00517а (2016-2018 гг.); Министерством образования и науки Российской Федерации Постановление Правительства РФ № 220, договор № 14.B25.31.0011 (2013-2017 гг.); Министерством образования и науки Российской Федерации, государственное задание №16.2314.2017/ПЧ (2017-2019 гг.).

Публикации. Всего соискателем опубликовано в открытой печати 150 научных работ, из них по теме диссертации - 79 работ. Основное содержание диссертации изложено в 4-х главах трех монографий, 59 статьях, из которых 32 в журналах входящих в перечень рецензируемых научных изданий рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ и изданий, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования Scopus и Web of Science, а также в 5 патентах РФ, 1 заявке на патент, в 20 тезисах докладов Международных семинаров, симпозиумов и конференций.

Личный вклад автора заключается 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. Обсуждение механизмов образования и роста пентагональных микрочастиц и кристаллов осуществлялось совместно с научным консультантом А.А. Викарчуком. Обсуждение результатов исследований проводилось совместно с соавторами публикаций.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав и заключения, изложенных на 308 страницах машинописного текста, включая 149 рисунков, 13 таблиц и список литературы из 275 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность направления исследования, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, указана научная новизна, теоретическая и практическая ценность работы, приведены сведения об апробации результатов исследования, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, объеме и структуре работы.

Первая глава содержит обзор литературы, в котором приводятся данные о существующих подходах к созданию материалов с развитой поверхностью и применяемых на практике способах активации поверхности металлических покрытий. Приводятся аргументы в пользу механической активации растущих во время электроосаждения на катоде кристаллов, как возможном подходе позволяющем создавать энергоемкие дефектные структуры с высокой каталитической активностью. Проанализированы и изложены работы, в которых описаны 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 ГЦК-металлов. Сформулированы научная проблема, цель и задачи исследования.

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 обоснованы и реализованы в лабораторных условиях технология и способ получения методом электроосаждения объектов исследования. В качестве объектов исследования были выбраны пентагональные пирамиды (ПП), конусообразные кристаллы (КК) с дефектной структурой и развитой поверхностью и икосаэдрические частицы (ИЧ) меди. В частности, описана технология получения медных икосаэдрических частиц и порошков из них. Раскрыта суть авторского способа электроосаждения с механической активацией растущих на катоде металлических кристаллов, который позволяет выращивать покрытия, состоящие преимущественно из пентагональных кристаллов в виде пирамид с многоатомными ступенями роста. Выявлено влияние различных параметров электроосаждения и режимов механической активации на структуру и морфологию растущих медных кристаллов и покрытий из них. Теоретически обосновано положение о том, что только в дефектных кристаллах можно создать развитую поверхность в виде многоатомных ступеней роста.

Технология выращивания икосаэдрических частиц (ИЧ) и получение порошков из них.

Электроосаждение микрочастиц икосаэдрического габитуса проводилось из раствора медного сернокислого электролита, приготовленного из химически чистых компонентов и содержащего 250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 90 г/л H_2SO_4 . Электроосаждение ИЧ меди осуществлялось на подложки из нержавеющей стали марки 12Х18Н10. Режимы электроосаждения менялись в зависимости от того, частицы каких морфологических форм преимущественно на подложке надо было вырастить. При перенапряжениях 80-100 мВ ($T=18-27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=1,3-1,4$; время – 1200-1500с) на подложках выращивались частицы в 15-20 мкм с пентагональной симметрией в виде совершенных икосаэдров (СИ) (рисунок 1а) или звездчатых пентагональных частиц (ЗПЧ) (рисунок 1в), а при перенапряжении 85 мВ ($T=20-22^\circ\text{C}$; $\text{pH}=1,3$; время – 900с) на подложках наблюдались преимущественно усеченные икосаэдры (УИ).

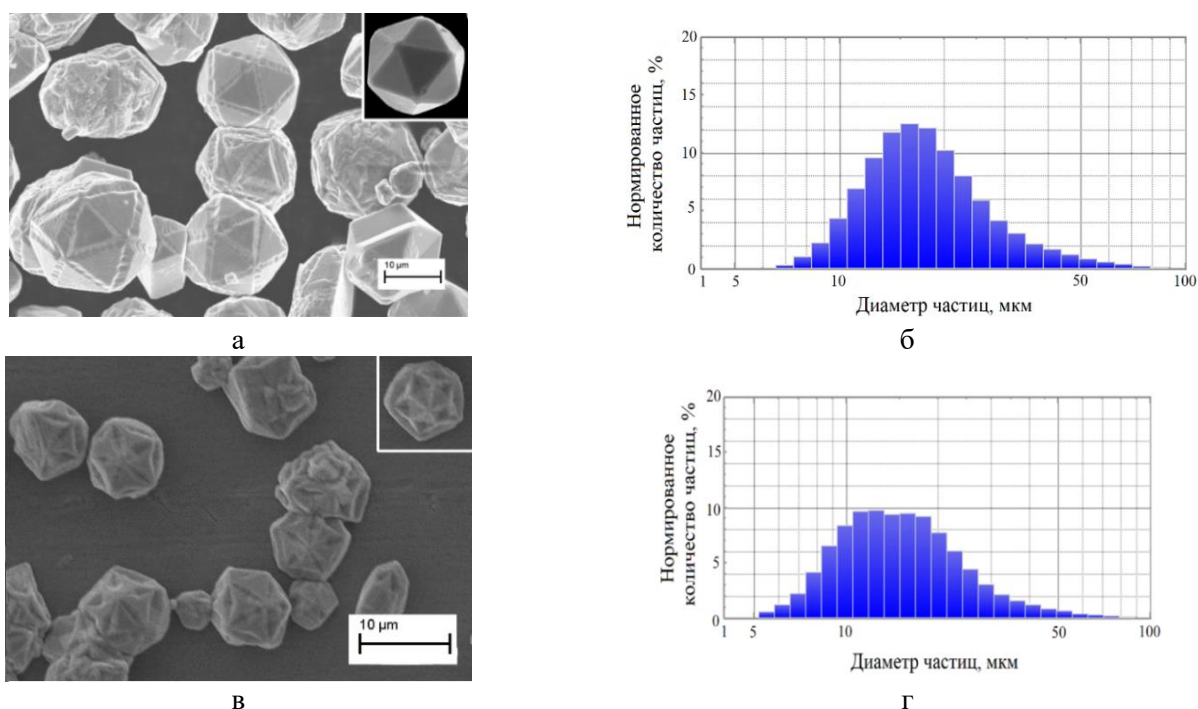


Рисунок 1 – Порошки из ИЧ меди (морфология поверхности и распределение частиц по размерам): а, б) СИ; в, г) ЗПЧ

После электроосаждения частицы механически удалялись с подложки, или с помощью ультразвука. По предложенной в работе технологической схеме были получены медные порошки из частиц икосаэдрического габитуса, имеющих примерно одинаковый средний размер (15-20 мкм) (рисунок 1б, г).

Способ выращивания микрокристаллов в виде пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с многоатомными ступенями роста. Для стабильного получения высокой концентрации дефектных кристаллов в покрытии в виде пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста и конусообразных кристаллов, имеющих слоисто-ступенчатое строение, был разработан и реализован новый подход к процессу электроосаждения ГЦК-

металлов (Патент РФ № 2613553). Новый подход заключается в том, чтобы механически воздействовать (механическая активация) абразивными частицами (причем, только на начальных этапах процесса электрокристаллизации) находящимися в перемешиваемом электролите, на поверхность растущих на катоде кристаллов, разрушая окисную пленку и создавая при этом условия для образования в них высокой концентрации дефектов дисклинационного типа. Эти ДДТ необходимы для формирования у медных кристаллов пентагональной симметрии и многоатомных ступеней роста. По нашему мнению, именно механическая активация растущих кристаллов способствует образованию таких дефектов. В качестве подложек использовались металлические микросетки из нержавеющей стали марок 08X18H10T, 12X18H10T, 12X18H10 с различным диаметром проволоки и размером ячеек. Кроме микросеток применялись хорошо отполированные пластины из нержавеющей стали тех же марок. Для осуществления механической активации использовали активаторы в виде порошков каолина разной степени дисперсности. Важно, чтобы микрочастицы активатора были инертны по отношению к электролиту. Ниже приведены данные среднего размера частиц (определенный на SALD-2300), элементного и химического состава порошков каолина трех марок (таблица 1).

Активатор в виде абразивных и инертных к электролиту порошков каолина (таблица 1) добавлялся в электролит в концентрации от 1% до 15 % от общей массы электролита. Оптимальная концентрация активатора в электролите подбиралась опытным путем.

Таблица 1 - Информация об используемых порошках - активаторах

№ активатора	Марка активатора	Средний размер частиц активатора, мкм	Состав активаторов		
			Element	Weight%	Atomic %
№ 1	Каолин "К"	8,17 - 19,05	O K	53.78	67.89
			AlK	11.93	8.93
			SiK	26.94	19.37
			Массовая доля оксидов, %		
№ 2	Каолин "КР-1" (ГОСТ 19608-84)	17,50 - 19,60	SiO ₂ , не менее	46,1	
			Al ₂ O ₃ , не менее	36,0	
			Fe ₂ O ₃ , не более	1,2	
			TiO ₂ , не более	0,9	
№ 3	Каолин "технический"	10,36 - 11,81	Element	Weight%	Atomic %
			O K	55.75	68.56
			AlK	22.19	16.18
			SiK	21.49	15.05

Электроосаждение меди проводилось как в потенциостатическом ($\eta=150-180$ мВ, $t=900-3600$ с), так и гальваностатическом режимах электроосаждения ($j=4-7$ А/дм², $t=900-1200$ с), с использованием трехэлектродной ячейки и потенциостата-гальваностата. Механическая активация в процессе электроосаждения осуществлялась путем перемешивания электролита с абразивными частицами при помощи вращающегося якоря в магнитном поле мешалки ПЭ-6110М или механической мешалки US-2000А. Перемешивание осуществлялось путем варьирования оборотов перемешивающего устройства.

Механическая активация на начальной стадии электрокристаллизации металла заключается в следующем:

- до начала электроосаждения электролит вместе с частицами активатора в электролитической ячейке (с подключенными к потенциостату электродами) приводится во вращательное движение со скоростью вращения перемешивающего устройства от 4,5 об/с до 150 об/с (в зависимости от объема электролита и режима электролиза);

- далее происходят одновременно два действия: отключение устройства для перемешивания электролита и запуск процесса электрокристаллизации, при этом частицы активатора вместе с электролитом продолжают круговое движение за счет инерции между электродами в электролитической ячейке;

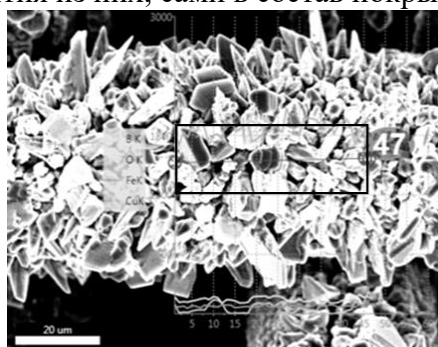
- скорость частиц активатора постепенно уменьшается и начинает происходить их оседание на дно электролитической ячейки, которое полностью заканчивается (в зависимости от

концентрации активатора, размера его частиц и скорости оборотов перемешивающего устройства) примерно через 400-500 секунд после запуска электроосаждения;

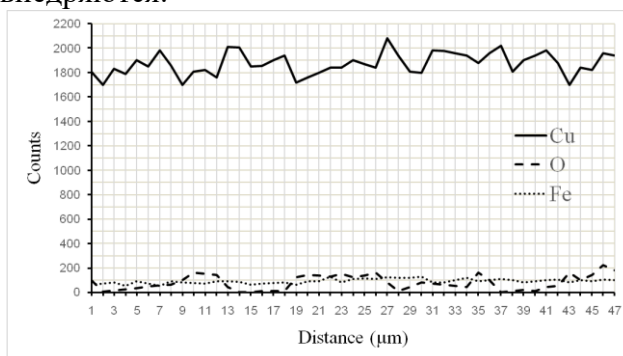
- далее процесс электрокристаллизации идет уже без участия частиц активатора и перемешивания электролита.

Влияние режимов механической активации во время электроосаждения металла, концентрации активатора на структуру и морфологию растущих медных кристаллов.

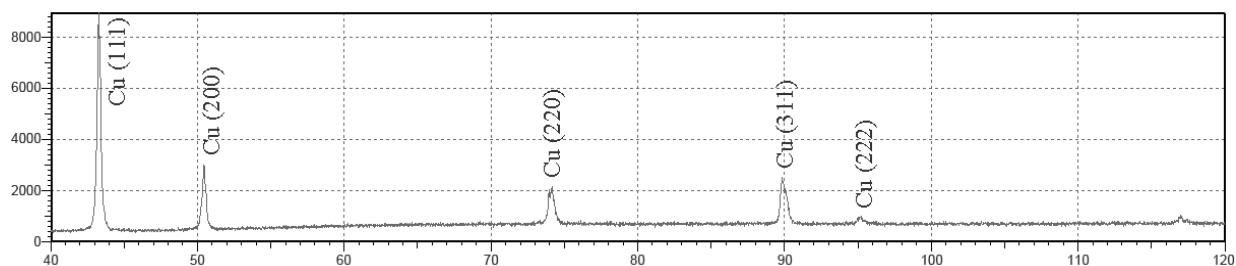
Результаты рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что в медном покрытии, полученном электроосаждением с механической активацией катода на начальном этапе электрокристаллизации металла, отсутствуют частицы активатора (рисунок 2), т.е. частицы активатора средним размером в десятки микрометров, находящиеся в движущемся электролите и существенно влияющие на морфологию поверхности кристаллов и медного покрытия из них, сами в состав покрытия не внедряются.



а



б



в

Рисунок 2 - Результаты рентгеноспектрального (б) и рентгенофазового (в) исследования медного покрытия (а), полученного электроосаждением с механической активацией растущих кристаллов

Эксперименты показали, что наиболее крупные дефектные кристаллы с развитой поверхностью в виде многоатомных ступеней роста образуются при концентрации активатора № 1 порядка (30 - 50) г/л в электролите (рисунок 3а). При дальнейшем увеличении концентрации активатора происходит уменьшение размеров кристаллов в покрытии и постепенное сглаживание поверхности (рисунок 3б-г).

Влияние концентрации активатора в электролите на размеры кристаллов в покрытии было проверено и для других порошков каолина. Все условия электроосаждения и химический состав порошков были одинаковые, а основные отличия состояли в среднем размере частиц активатора (таблица 1). При этом наблюдалась разная морфология как медных кристаллов, сформировавшихся на поверхности катода, так и покрытий из них.

Было выявлено, что для других марок активатора наиболее оптимальная концентрация частиц в электролите для создания развитой поверхности кристаллов (при одинаковых параметрах электроосаждения) была уже другой (рисунок 3а). Из графиков видно (рисунок 3а), что для каждого активатора со своим средним размером частиц существует оптимальная концентрация абразива в электролите, при которой размеры кристаллов в покрытии максимальны (для активатора № 1 это 30-50 г/л (рисунок 3а)). Однако, введение активатора № 3 в электролит не дало значительного увеличения размеров кристаллов в покрытии.

Эти результаты, по нашему мнению, могут быть вызваны тем, что абразивные частицы, воздействуя на поверхность катода и растущих кристаллов, активируют их, создают участки ускоренного роста кристаллов меди. Увеличение же концентрации абразивных частиц активатора № 1 в электролите более чем 50 г/л способствует образованию множества центров

кристаллизации, что приводит к формированию мелкокристаллической структуры покрытия (рисунок 3г).

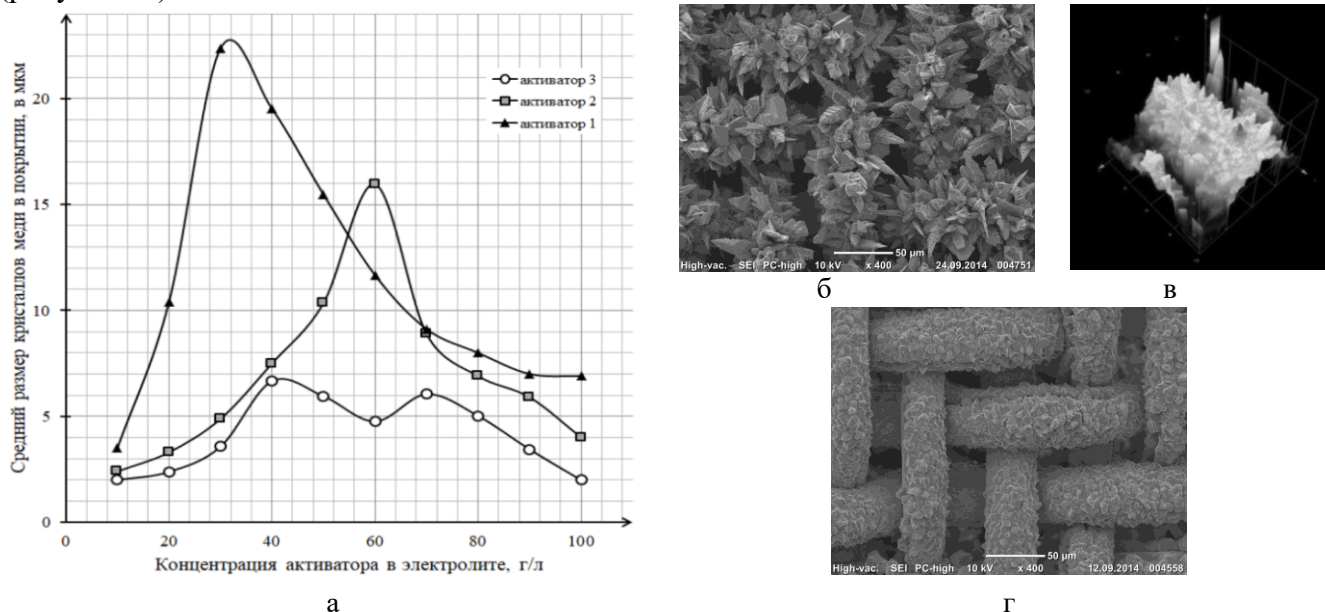


Рисунок 3 – Графики зависимости среднего размера кристаллов в покрытии от концентрации активатора в электролите для разных марок активатора (а); морфология кристаллов меди при разной концентрации активатора № 1: (б) – 2% активатора от общей массы электролита, (в) – 3D изображение участка микросетки с медным покрытием, полученным с 2% активатора; (г) – 10% активатора

Анализ результатов экспериментов (рисунок 3) позволил сделать следующие выводы:

- для активаторов, имеющих одинаковый химический состав, но различный средний размер, для получения наиболее развитой поверхности кристаллов осаждаемого металла существует своя оптимальная концентрация частиц активатора в электролите;
- активатор № 3 не позволяет в большом количестве (до 70-80 %) получать в покрытии пентагональные пирамиды, имеющие многоатомные ступени роста (рисунок 4).

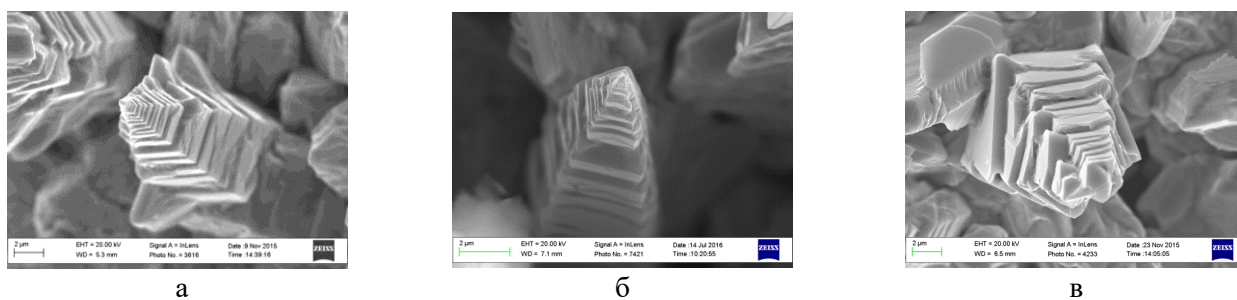


Рисунок 4 - Морфология кристаллов, полученных методом электроосаждения с механической активацией: а) ПП; б) КК, имеющий многоатомные ступени роста; в) ПП с расщепленной вершиной и многоатомными ступенями роста

Данные анализа распределения частиц по размерам (рисунок 5) и результаты электроосаждения (рисунок 3) показали, что пентагональные пирамиды и конусообразные кристаллы, имеющие многоатомные ступени роста (рисунок 4) образуются преимущественно в том случае, когда распределение частиц активатора по размерам носит ярко выраженный бимодальный характер (рисунок 5а).

Для объяснения описанных экспериментальных фактов предположим, что для формирования медных кристаллов с особыми морфологическими признаками (пентагональной симметрией, многоатомными ступенями роста) в кристалле должен образоваться под воздействием частицы активатора высокоэнергетический дефект кристаллического строения (дефект дисклинационного типа). Проведем **оценку** числа частиц активатора, которые могут воздействовать на катод за время своего движения в электролите и стать причиной появления таких дефектов в растущих кристаллах.

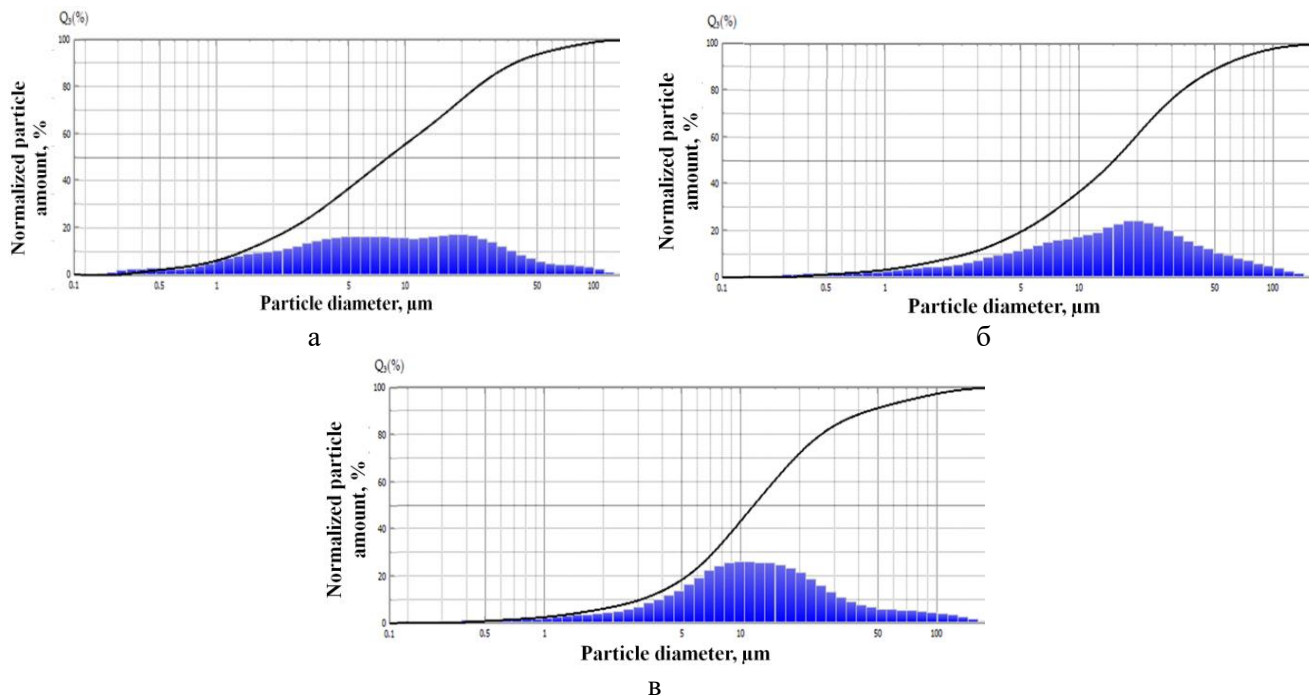


Рисунок 5 - Гистограммы распределения по размерам частиц активаторов, где Q_0 – количество частиц с проекцией на аппроксимирующую кривую: а) активатор № 1; б) активатор № 2; в) активатор № 3

В начальные моменты процесса электрокристаллизации, частицы активатора участвуют одновременно в двух движениях: по окружности в горизонтальной плоскости электролитической ячейки с начальной установившейся скоростью движения слоев электролита V_y , обусловленных вращением якоря магнитной мешалки и движении под действием силы тяжести со скоростью V_c , которую можно оценить по закону Стокса:

$$V_c = \frac{2r_a^2}{9} \cdot \frac{g(\rho_p - \rho_f)}{\eta_d}, \quad (1)$$

где r_a – эквивалентный радиус частицы каолина; ρ_p - плотность частиц каолина, кг/м^3 ; ρ_f - плотность электролита, кг/м^3 ; η_d - динамическая вязкость электролита, $\text{Па}\cdot\text{с}$.

В нашем случае кинематическая вязкость сернокислого электролита была определена вискозиметром. Средний размер частиц активаторов указан в таблице 1. Средняя скорость падения частиц активатора в электролите будет $V_c \approx 78$ $\mu\text{м/с}$.

Скорость частицы активатора V_y в горизонтальной плоскости в начальный момент времени при частоте вращения якоря мешалки 45 об/с можно оценить по формуле:

$$V_y = 2\pi v \frac{L}{2} = \pi \cdot v \cdot L, \quad (2)$$

Учитывая расстояние между электродами в экспериментальной установке L (рисунок 6) скорость V_y будет приблизительно равна: $V_y \approx 3$ м/с .

Оценка значений скоростей частиц активатора в электролите на начальном этапе электроосаждения показала, что скорость частиц в вертикальном направлении примерно в 10^5 раз меньше, чем в горизонтальном, поэтому ею можно пренебречь.

Предположим, что частица активатора массой $m_{одной}$ ударившись о растущую на катоде наночастицу меди передает ей импульс $p = m_{одной} V_y$ и создает участок ювенильной поверхности, где возникает дефект. Одна абразивная частица способствует созданию одного дефекта в растущем кристалле, т.к. удар будет неупругий (после соударения с растущим кристаллом, частица активатора передает ему импульс, скорость V_y уменьшается и частица больше не сможет двигаться по окружности прежнего радиуса ($R \approx \frac{L}{2}$), следовательно, в дальнейшем в процессе создания дефектов не участвует).

Из всех частиц активатора встречаются с катодом только те частицы, которые имели скорость в горизонтальной плоскости $V_x = V_y \cos \alpha$, направленную в сторону катода или под углом

α к нему, где $0 \leq \alpha < 90^\circ$. Это $\frac{1}{4}$ всех частиц находящихся в слое электролита объемом $V_{\text{сл}} = H_3 \cdot \frac{L}{2} \cdot h_c$, где L - расстояние между электродами, h_c - ширина катода (рисунок 6). Тогда число частиц которые воздействуют на растущие кристаллы хотя бы один раз будет равно:

$$N_{\text{ак}} = \frac{1}{4} n V_{\text{сл}} = \frac{1}{4} \frac{m_{\text{акт}}}{m_{\text{одной}} V_{\text{эл}}} \cdot H_3 \cdot \frac{L}{2} \cdot h_c = \frac{1}{8} \cdot \frac{m_{\text{акт}}}{4\pi r_{\text{д}}^3 \cdot \rho_p \cdot V_{\text{эл}}} \cdot H_3 \cdot L \cdot h_c, \quad (3)$$

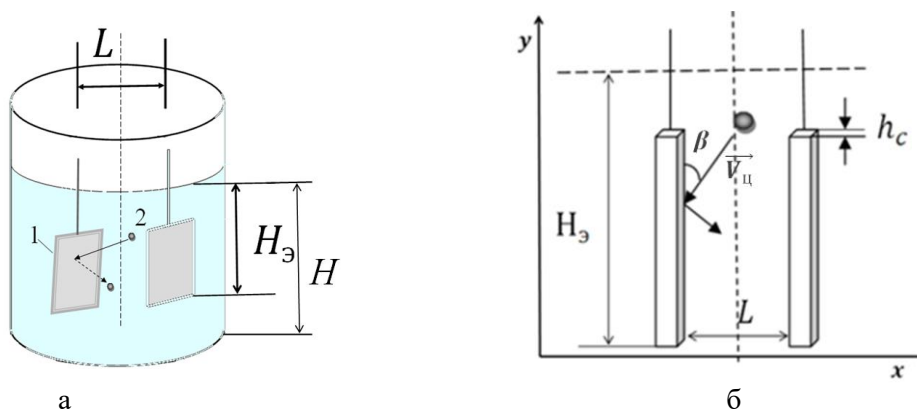


Рисунок 6 – Иллюстрации для оценки числа ударов частиц активатора, о поверхность растущих на катоде кристаллов с момента начала электроосаждения: а) схема электролитической ячейки с линейными параметрами (L – диаметр траектории движения частицы активатора по окружности; 1 - катод, 2 – движущаяся частица активатора; H_3 – расстояние пройденное частицами за время возможного воздействия на растущие кристаллы; б) схема движения частицы

Учитывая, например, что $\frac{m_{\text{акт}}}{V_{\text{эл}}} = 30$ г/л (наиболее оптимальная концентрация в электролите активатора № 1 для выращивания ПП), а также параметры лабораторной электролитической ячейки, в которой осаждались образцы (рисунок 6) согласно формуле (3) получим: $N_{\text{ак}} \approx 10^5$. Частицы активатора осуществляют (как минимум) 10^5 ударов о растущие кристаллы за время их движения по окружности (т.е. момента отключения перемешивающего устройства) до оседания в ячейке на высоту H_3 (рисунок 6).

Теперь произведем оценку количества образованных и выросших на катоде за время ($\tau_{\text{ос}}$) процесса электроосаждения кристаллов в виде пентагональных пирамид. Пусть масса одной пентагональной пирамиды ($m_{\text{пп}}$) будет:

$$m_{\text{пп}} = \rho \cdot V_{\text{пп}} = \rho \cdot \frac{1}{3} \cdot S_{\text{осн}} \cdot h, \quad (4)$$

где ρ - плотность меди, h - средняя высота пирамиды, $S_{\text{осн}}$ - площадь основания пирамиды.

Тогда число кристаллов в покрытии, имеющих пентагональную симметрию:

$$N_{\text{кр}} = \frac{m_{\text{всехпп}}}{m_{\text{пп}}} \quad (5)$$

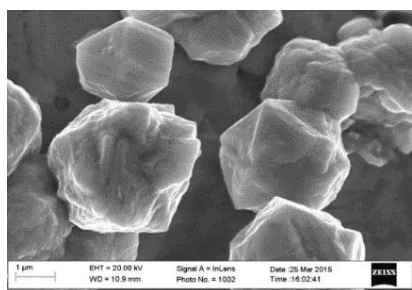
Массу всех пирамид ($m_{\text{всехпп}}$) определим из закона электролиза и подставим в (5). Тогда с учетом (4) число кристаллов в покрытии с пентагональной симметрией и с высокими ступенями роста будет:

$$N_{\text{кр}} = \frac{k \cdot I \cdot \tau_{\text{ос}}}{\rho \cdot \frac{1}{3} \cdot S_{\text{осн}} \cdot h} \approx 10^5. \quad (6)$$

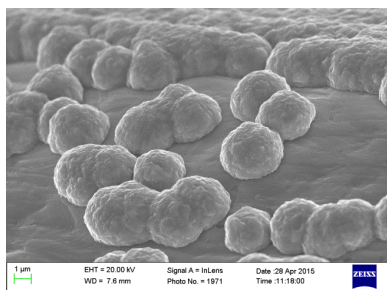
Приведенные выше расчеты с учетом принятых ограничений и допущений показали, что число ударов частиц активатора о поверхность катода за время их движения в электролите во время электроосаждения такое же, что и среднее количество пентагональных пирамид сформировавшихся в медном покрытии. Результаты оценки говорят о том, что именно воздействие абразивных частиц активатора на поверхность растущих на катоде кристаллов приводит к возникновению предпосылок (назовем их «генетическими причинами») для образования определенного типа дефектов.

Таким образом, для того чтобы при электрокристаллизации вырастали дефектные микрокристаллы (в том числе пентагональные пирамиды) необходимо на начальных стадиях роста активировать растущие на катоде медные наночастицы (за счет ударов абразивных микрочастиц), создать в них высокоэнергетические ДДТ, которые в свою очередь будут влиять на морфологию поверхности формирующегося кристалла. Оптимальным будет процесс, если количество ударов (дефектов) будет сравнимо с количеством растущих кристаллов (на один кристалл приходится один ДДТ). Наличие таких дефектов способствует росту пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста. Кристаллы с дефектами растут активнее. Поэтому через время 10-15 минут мы наблюдаем на поверхности катода кристаллы в виде пентагональных пирамид, количество которых равно порядка 10^5 . Оценка показала, что только сравнительно большие абразивные микрочастицы (размером порядка 20 мкм), движущиеся со скоростью больше чем 3 м/с могут создавать ДДТ. В этом случае энергия движущихся частиц активатора превышает энергию образования дефекта. Дальнейшее электроосаждение приводит только к увеличению размеров кристаллов, появлению особой огранки, формированию высоких ступеней роста у пирамид и конусов. Таким образом, в процессе электрокристаллизации меди с механической активацией растущих кристаллов формируются ПП (рисунок 4а, в) и КК с развитой поверхностью в виде многоатомных ступеней роста (рисунок 4б). Объяснить этот факт можно используя дисклинационные представления о росте кристаллов (глава 4).

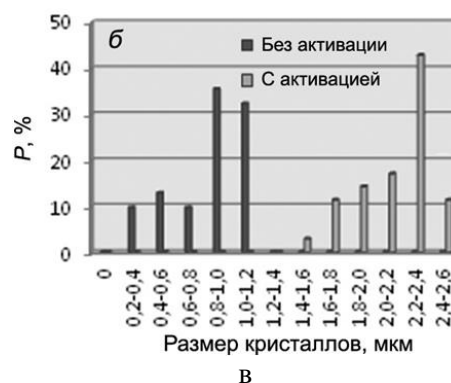
Особый интерес представляют эксперименты, в которых было проведено сравнение размеров и морфологии поверхности кристаллов меди, полученных при одинаковых режимах электроосаждения, но в одном случае без применения механической активации, а в другом с ее использованием. Детальные электронно-микроскопические исследования кристаллов говорят, о том, что уже через 30 секунд от начала электрокристаллизации с механической активацией у них начинает формироваться огранка (рисунок 7а), в то время как без активации такая огранка не возникает, даже после более длительного (180 секунд) электроосаждения (рисунок 7б). При отсутствии активации катода абразивными частицами за это время формируются кристаллы меньшего размера.



а



б



в

Рисунок 7 - Кристаллы меди на микросетке из нержавеющей стали: а) через 30 секунд после начала электрокристаллизации с активацией; б) через 180 секунд без активации; в) гистограмма распределения частиц по размерам на микросетке

Таким образом, можно утверждать, что именно применение механической активации катода и растущих на нем микрокристаллов меди на начальных этапах электрокристаллизации, является причиной не только анизотропии роста кристаллов, но и образования особенностей морфологии их поверхности (в виде пентагональной симметрии и многоатомных ступеней роста) электроосажденных микрокристаллов. Исследования морфологии поверхности кристаллов меди в покрытии позволили выявить три основных типа кристаллов образующихся на микросетке в процессе электрокристаллизации с механической активацией: два вида пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста (рисунок 4а, в) и конусообразные кристаллы, имеющие слоисто-ступенчатую поверхность (рисунок 4б).

В четвертой главе рассмотрены особенности строения пентагональных пирамид (ПП) и конусообразных кристаллов (КК), предложены механизмы их формирования в процессе электрокристаллизации меди с механической активацией.

Механическая активация растущих кристаллов во время электроосаждения позволяет вырастить покрытие, в котором одновременно присутствуют три вида кристаллов с развитой поверхностью: ПП с одной вершиной, пирамиды с пентагональной симметрией и расщепленной вершиной и КК с многоатомными ступенями роста (рисунок 4). Все эти кристаллы являются конусообразными, и это связано с особенностями поставки строительного материала (ионов меди) к растущим кристаллам т.к. электролит, содержащий абразивные микрочастицы, перемешивается только на начальном этапе электрокристаллизации. Все эти кристаллы растут вдоль направления $\langle 110 \rangle$, все имеют развитую поверхность в виде многоатомных ступеней роста (рисунок 4). Объяснить образование в процессе роста при электрокристаллизации на поверхности кристаллов многоатомных ступеней роста исходя из дислокационных представлений невозможно. Поэтому эти кристаллы стали объектами исследования в четвертой главе данной работы.

Особенности строения и механизм формирования конусообразных кристаллов с развитой слоисто-ступенчатой морфологией (рисунок 4б). Электронно-микроскопические исследования показали, что КК состоят из зерен, насыщенных двойниковыми прослойками, типа $\langle 112 \rangle \{111\}$ (рисунок 8а).

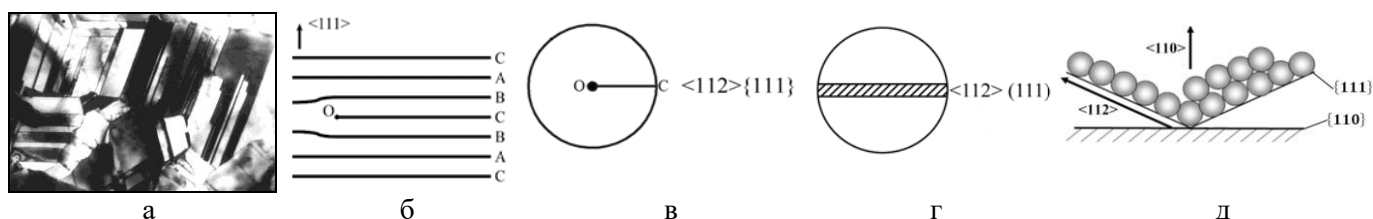


Рисунок 8 - Двойниковые прослойки, сформировавшиеся из двойниковых границ (а), схемы образования и роста дефектов двойникового типа (б-д)

При электроосаждении меди происходит послойный рост кристаллов из двумерных зародышей (рисунок 8б). Предположим, что при нарастании атомного слоя металла во время электролиза, частицы абразива воздействуя, на всегда имеющуюся, пленку адсорбата со скоростью V , создают условия образования на плоскости $\{111\}$, вдоль направления ОС оборванной в т. О двойниковой границы (рисунок 8б). Если плоскость, на которой образовался оборванный двойник ОС, является плоскостью двойникования $\{111\}$, а направление двойникования $\langle 112 \rangle$ лежит в этой плоскости, то возможно проскакивание оборванного двойника через весь кристалл (рисунок 8в, г). Это становится возможным тогда, когда кристаллы, содержащие двойниковую границу $\langle 112 \rangle \{111\}$ вырастут до десятых долей микрометра и напряжение, созданное оборванной двойниковой границей σ_{xy} , превысит критическое напряжение сдвига τ_{cd} ($\sigma_{xy} > \tau_{cd}$) при котором начинает работать полюсный механизм двойникования. При этом, запасенная упругая энергия, связанная с оборванной двойниковой границей в кристалле, релаксирует посредством многократного испускания в направлениях $\langle 112 \rangle$ двойникующих дислокаций типа $1/6 \langle 112 \rangle$, а двойниковые границы превращаются в двойниковые прослойки (рисунок 8в, г).

Двойниковые прослойки пронизывают все зерно, распространяются по направлению $\langle 112 \rangle$, они ограничены когерентными боковыми границами $\{111\}$, и являются одним из самых распространенных элементов структуры электролитической меди, полученной при электрокристаллизации с применением механической активации (рисунок 8а). Сами кристаллы, содержащие двойниковые прослойки типа $[11\bar{2}](111)$ и $[112](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, растут преимущественно вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Это связано с тем, что двойниковые прослойки, имеющие ростовое происхождение образуют на поверхности кристалла входящий угол, где встраивание атомов в кристаллическую решетку является энергетически выгодным (рисунок 8д). Наличие такого входящего угла, из двойниковых границ, способствует преимущественному росту всего кристалла вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Ступени роста образуются на боковой поверхности кристалла там, где на нее выходят двойниковые прослойки (рисунок 4б). Высота ступеней коррелирует с толщиной двойниковых прослоек (рисунок 8а), выходящих на поверхность кристалла и сильно зависит от скорости поступления ионов меди к растущему кристаллу. Поэтому высота террас меняется от 0,5-1,0 мкм в начале образования кристалла до 0,01-0,05 в конце его роста (рисунок 9).

Применяя лазерную конфокальную микроскопию, были проведены измерения и построены профили КК (рисунок 9а), которые позволили определить некоторые закономерности в распределении ступеней роста по глубине и высоте (рисунок 9б, в). Результаты измерений показали, что высота и глубина ступеней в процессе роста КК уменьшается. Причем глубина ступеней кристаллов (рисунок 9в) уменьшается значительно медленнее, чем их высота. Исследования размеров ступеней роста большого числа КК (растущих на одном образце), выявили некоторую особенность. Размеры первых ступеней (рисунок 9б, в) зависят от размеров кристаллов. Чем больше размеры сформировавшегося кристалла, тем выше ступени у основания КК, а размеры ступеней ближе к вершине кристалла становятся практически одинаковыми и почти не зависят от высоты сформировавшегося за это время кристалла.

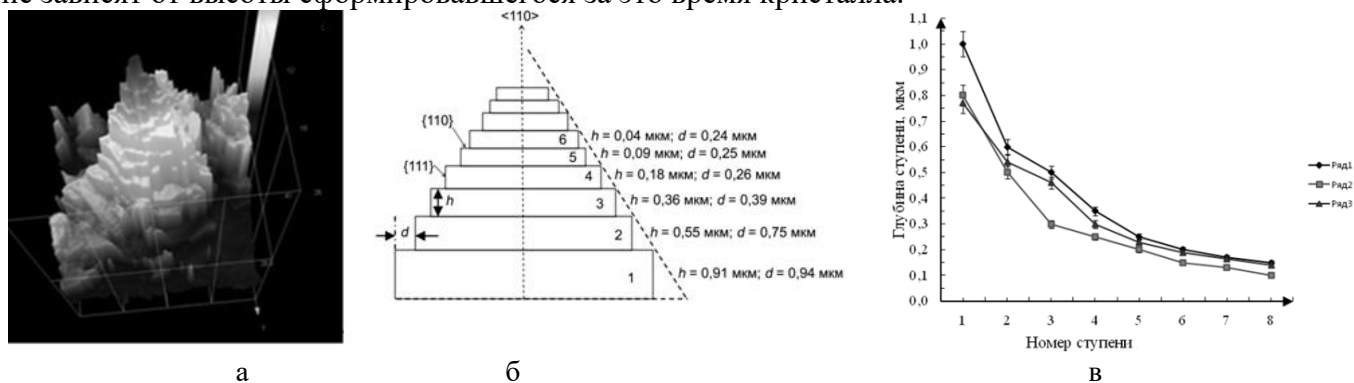


Рисунок 9 - 3D изображение профиля КК (а), схема профиля КК (б) и график распределения ступеней в КК по глубине (в)

Аналогично (но более четко выражено) распределены ступени роста по высоте и глубине в пентагональных пирамидах.

На наш взгляд это может быть связано с тем, что на начальном этапе электрокристаллизации, когда идет перемешивание электролита и на растущий кристалл активно действуют частицы активатора, поступление ионов меди из электролита к катодной поверхности идет интенсивно. При этом формирование кристаллов будет происходить достаточно быстро за счет диффузионного присоединения ионов меди из электролита и ад-атомов по боковой грани ступени к зоне роста. В конце электроосаждения, когда абразивные частицы уже не воздействуют на катод, дальнейший послынный рост всех КК будет происходить при одинаковых условиях электролиза и нарастание ступеней роста будет приблизительно одинаковым у всех КК.

Таким образом, конусообразная форма растущих кристаллов (рисунок 4б, 9а) обусловлена особенностями поставки строительного материала (ионов) к поверхности кристалла, а наличие слоисто-ступенчатой морфологии связано с двойниковыми прослойками, выходящими на поверхность кристалла, которые образовались как результат воздействия абразивных микрочастиц разных размеров (рисунок 5).

Особенности строения и механизмы формирования ПП (рисунок 4а, в). Если наличие многоатомных ступеней роста у КК, не имеющих пентагональной симметрии, связано с образованием двойниковых прослоек в процессе их роста, то многоатомные ступени роста в ПП мы связываем с наличием в них дефектов дисклинационного типа, которые являются «генетической причиной» формирования особенностей морфологии таких кристаллов.

Электронно-микроскопические исследования показали, что при электрокристаллизации с применением механической активации формируются ПП двух типов: с одной (нерасщепленной) вершиной (рисунок 4а) и расщепленной вершиной (рисунок 4в) причем вырастают они, по нашему мнению, на формирующихся сначала пентагональных кристаллах (ПК).

Для подтверждения этого предположения была проведена электролитическая полировка ПП. Детальное рассмотрение мест роста пентагональных пирамид (рисунок 10) показало, что они образуются в месте, где сходятся пять двойниковых границ, т.е., согласно нашему предположению, на пентагональных кристаллах, которые формируются на подложке в процессе электрокристаллизации с применением механической активации и содержат в исходном состоянии оборванную ростовую двойниковую границу (ДДГ). В связи с этим детально

рассмотрим механизм формирования и структуру таких пентагональных кристаллов, а затем механизмы роста на них пентагональных пирамид.

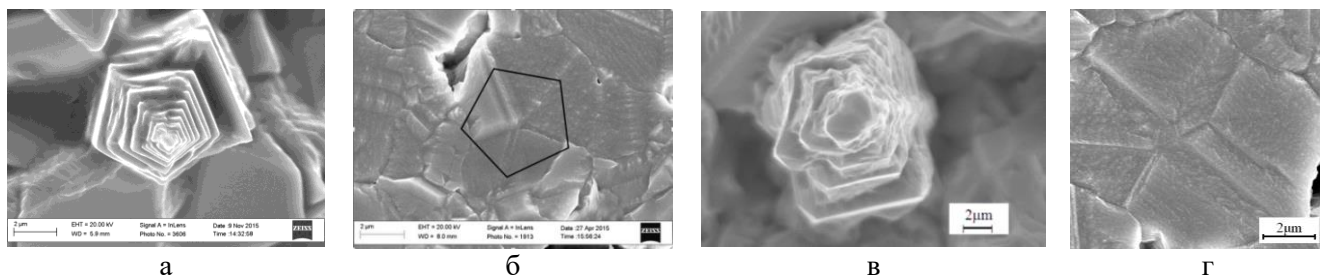


Рисунок 10 - ПП с многоатомными ступенями роста: с нерасщепленной вершиной (а), место роста после электрополировки (б), с расщепленной вершиной (в), место роста после электрополировки (г)

1) Механизм формирования и структура пентагональных кристаллов (ПК). Для того, чтобы создать развитую поверхность у кристаллов, растущих в процессе электрокристаллизации в виде многоатомных ступеней роста, необходимо превратить запасенную в объеме кристаллов упругую энергию в поверхностную. Для этого надо чтобы металлические частицы уже в исходном состоянии, содержали высокоэнергетические дефекты кристаллического строения, имели фрагментированную структуру и обладали большим запасом упругой энергии.

Для реализации этой идеи кристаллы меди выращивали методом электроосаждения, а их механическую активацию движущимися абразивными частицами осуществляли непосредственно в процессе электролиза с целью создания в кристалле исходной дефектной структуры.

Для реального кристалла, имеющего субструктуру и содержащего дефекты кристаллического строения, равновесная форма - это форма, при которой кристалл имеет минимум свободной объемной и поверхностной энергии

$$\frac{\rho}{M} \sum V_i \mu_i + \sum S_i \gamma_i = \min, \text{ при } V = \text{const}, \quad (7)$$

где первое слагаемое уравнения – это свободная объемная энергия кристалла (энергия всех ростовых дефектов и вызываемых ими взаимодействий (ростовых напряжений)); второе слагаемое уравнения – свободная поверхностная энергия, γ_i – молярная свободная энергия i -го субструктурного элемента, ρ – плотность и M - молекулярная масса материала; $V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_i$ – объем кристалла, где V_i – объем его структурных составляющих, μ_i – их мольная доля.

Расчеты показывают, что упругой энергии, связанной с дефектами, особенно ДДТ в виде оборванных высокоугловых границ, достаточно для увеличения поверхности кристалла на 2-3 порядка. Таким образом, чтобы реализовать идею, связанную с трансформацией, запасенной в кристалле объемной упругой энергии в поверхностную, нужно выращивать кристаллы, содержащие ростовые дефекты особенно дисклинационного типа, являющиеся источниками дальнедействующих полей напряжений. В процессе роста самого кристалла будет расти и упругая энергия, связанная с дисклинационными дефектами ($E_d \sim R^2$, где R - размер кристалла).

Рассмотрим, как это может происходить с точки зрения дисклинационных представлений. Предположим, что на поверхность растущего кристалла (медную наночастицу) воздействует абразивная микрочастица массой m , движущаяся со скоростью V , которая способствует образованию в растущем на начальной стадии электрокристаллизации нанокристалле ДДТ, в частности, оборванной ростовой двойниковой границы (рисунок 11а). Это возможно, если двойниковая граница ростового типа образовалась в плоскости $\{111\}$ по направлению $\langle 110 \rangle$. В этом случае граница распространиться через весь кристалл с помощью двойникоующих дислокаций не может, поэтому является оборванной. По упругой энергии, своему дальнедействующему полю напряжений оборванная двойниковая граница типа $\langle 110 \rangle \{111\}$ эквивалентна высокоэнергетическому ДДТ – частичной дисклинации мощностью $\omega=70^\circ$ (рисунок 11а), энергия которой находится из выражения (Владимиров И.В., Романов А.Е.):

$$E_{70} = \frac{G\omega^2 R^2}{4\pi(1-\nu)} l, \quad (8)$$

где R - размер кристалла, l – длина дисклинации.

Для образования в растущем нано- или микрокристалле такого дефекта необходимо, чтобы энергия движущейся в электролите абразивной микрочастицы была больше энергии образования

дефекта. В нашем случае скорость абразивных частиц была порядка 3 м/с, а их масса $4 \cdot 10^{-10}$ кг, тогда энергия движения будет порядка $2 \cdot 10^{-11}$ Дж. Этого достаточно, чтобы от удара о растущий кристалл абразивной частицы образовался дефект дисклинационного типа в виде оборванной двойниковой границы длиной порядка 0,1 мкм. Именно на этой идеи основывался авторский способ получения пентагональных пирамид методом электроосаждения с использованием механической активации.

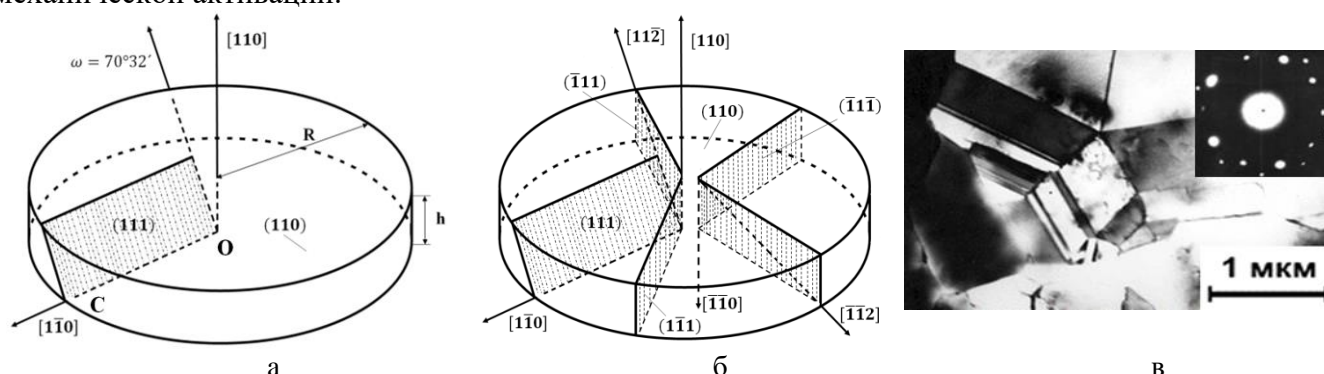


Рисунок 11 – Трехмерная схема образования оборванной ростовой двойниковой границы (а) и плоского ПК в процессе электрокристаллизации с механической активацией (б); электронно-микроскопическая картина плоского ПК и электронограмма от центра кристалла (в)

Таким образом, во время электроосаждения с механической активацией частицы абразива создают условия образования, на плоскости параллельной подложке, вдоль направления ОС оборванной в точке О двойниковой границы (рисунок 11а). Если плоскость {111}, на которой в процессе электрокристаллизации образовался оборванный двойник, расположена под углом $35^\circ 16'$ к плоскости (110), то двойникование вдоль направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (которое является следом от пересечения плоскостей (111) и (110)) невозможно. В этом случае, образуется заторможенный двойник $\langle 110 \rangle \{111\}$ (рисунок 11а), который по своему полю дальнедействующих напряжений эквивалентен частичной дисклинации мощностью $\omega = 70^\circ 32'$. Энергия оборванной двойниковой границы (8) сильно зависит от размера кристалла R и длины дисклинации l. В процессе роста кристалла до микронных размеров должна произойти релаксация упругой энергии от оборванной границы.

Для объяснения дальнейшего механизма формирования пентагонального кристалла (ПК), воспользуемся физико-математической моделью, описанной в наших работах. Для этого возьмем тонкую электролитическую фольгу и вырежем диск-кристалл толщиной h и радиусом R, который содержит клиновую дисклинацию (рисунок 11 а). В случае, когда клиновая дисклинация содержится в центре диска-кристалла, напряжения от нее σ_{xy} , (рисунок 11а), имеют вид (В.И. Владимирова, А.Е. Романов):

$$\sigma_{xy} = \frac{G\omega(1-\nu)}{4\pi} [x^2 + y^2] \ln \left[\frac{x^2 y^2}{R^2} + \frac{(x^2 + y^2) - R^2}{R^2} \right] \quad (9)$$

где G – модуль упругости материала, ω - мощность дисклинации, ν - коэффициент Пуассона. Если напряжения σ_{xy} созданные в растущем кристалле оборванной двойниковой границей (рисунок 11а) превысят напряжение сдвига $\tau_{дв}$:

$$\tau_{дв} = \frac{\gamma_{111}}{b} + \frac{Gb}{2h} \quad (10)$$

где b - вектор Бюргера двойнивающей дислокации, γ_{111} – удельная энергия двойниковой границы, то это может привести в работу механизм двойникования по направлениям $\langle 112 \rangle$ путем испускания от линии обрыва в двух направлениях $\langle 112 \rangle$ в плоскости {111} (рисунок 11б), двойнивающих дислокаций типа $1/6 \langle 112 \rangle$.

Направление двойникования, в отличие от скольжения, полярно, т.е. сдвиг при двойниковании происходит в одну сторону. Двойникование по этим плоскостям создает в другой части кристалла новые ориентировки, по которым двойникование может повториться (рисунок 11б). Образуются двойниковые границы деформационного типа $\{111\} \langle 112 \rangle$ перпендикулярные подложке, которые разделяют кристалл на фрагменты (сектора). Двойниковая граница ростового типа на электронно-микроскопических картинах (рисунок 11в) отличается по контрасту от других

двойниковых границ деформационного типа, образовавшихся, как результат релаксации внутренних напряжений. Электронограмма от центральной части ПК (рисунок 11в) свидетельствует о том, что образовавшийся фрагментированный кристалл обладает осью симметрии пятого порядка.

Таким образом, чтобы в растущем нанокристалле образовалась оборванная граница, необходимо, чтобы энергия абразивной частицы была больше энергии дефекта. Нанокристалл, содержащий оборванную двойниковую границу обладает большой запасенной в объеме упругой энергией, его дальнейший рост возможен только, если эта энергия релаксирует, например, путем двойникования, т.е. из кристаллов, содержащих оборванную границу, образуются ПК (рисунок 10б, г). В свою очередь ПК могут расти за счет поступающего к ним строительного материала (ионы меди) двумя способами: первый – если они сохраняют толщину, т.е. превращаются в плоские пентагональные кристаллы (рисунок 11в); второй – путем расщепления узла, где сходятся пять двойниковых границ. Для расщепления узла требуется перемещение дисклинаций с излучением ими дислокаций, а дислокации могут перемещаться в кристаллах, имеющих толщину больше, чем 0,1 мкм. Следовательно, пентагональные пирамиды двух типов (рисунок 4а и в) могут расти на пентагональных кристаллах двух типов соответственно: на плоских кристаллах с нерасщепленным (рисунок 10б, 11в) и расщепленным пятерным узлом (рисунок 10г).

На базе Центра коллективного пользования Белгородского государственного национального исследовательского университета были проведены структурные исследования поперечного сечения двух видов пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста, имеющих нерасщепленную и расщепленную вершины (рисунок 4а, в). Для этого при помощи ионной пушки производился поперечный срез пентагональных пирамид, а затем из него методом ионного утонения готовились тонкие фольги.

Пентагональные пирамиды с одной вершиной и пентагональные пирамиды с расщепленной вершиной имеют сходство в том, что они вырастают на пентагональных кристаллах, на их поверхности наблюдаются многоатомные ступени роста, оба эти вида пирамид растут в направлении $\langle 110 \rangle$, в их структуре имеются частичные дисклинации и большое количество двойниковых прослоек. Однако эти пирамиды существенно отличаются друг от друга по внутренней структуре и морфологии поверхности. Электронограмма от первой пирамиды (рисунок 12а) имеет четкую пентагональную симметрию. Пирамида состоит из пяти отдельных секторов (фрагментов), разделенных между собой двойниковыми границами, сходящимися в одном узле (рисунок 12б). Сами фрагменты содержат большое количество двойниковых прослоек типа $\langle 112 \rangle \{111\}$. Структура и электронограмма от пентагональных пирамид, имеющих одну вершину (рисунок 12) свидетельствуют о том, что все большеугловые границы, разделяющие пирамиду на пять секторов, являются двойниковыми. Это можно трактовать как преобразование одной оборванной двойниковой границы (70° частичной дисклинации в 7° частичную дисклинацию и пять обрывающихся на ней двойниковых границ, процесс энергетически выгоден и детально описан еще в 1972 году в работах Де Витта): $E_{70} \rightarrow E_7 + 5\gamma_{111}$.

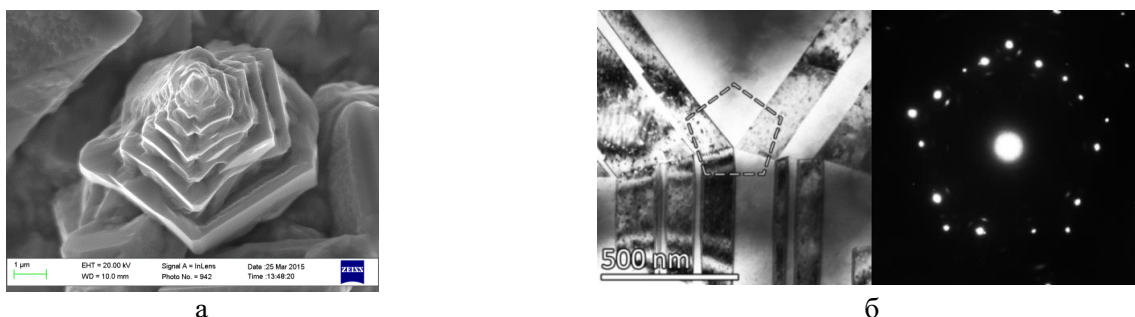


Рисунок 12- Морфология поверхности пентагональной пирамиды (а), особенности ее внутреннего строения и электроннограмма от нее (б)

2) Механизм формирования ПП с многоатомными ступенями роста и нерасщепленной вершиной на плоском ПК

Кристаллографический анализ ПК показал, что четыре перпендикулярных подложке (110) двойниковых границы имеют общую ось зоны $\langle 110 \rangle$, а пятая оборванная ростовая граница

наклонена к оси под углом $\Theta = 35^{\circ}16'$. На ростовой оборванной двойниковой границе типа $\langle 110 \rangle \{111\}$ образуется ступенька, являющаяся местом активного осаждения атомов в процессе электроосаждения металла (рисунок 13).

Процесс послойного заполнения плоскости $\{110\}$ атомами, начиная с границы $\langle 110 \rangle \{111\}$ (ступеньки) происходит по спирали вокруг оси дисклинации $\langle 110 \rangle$, с учетом энергетического ограничения ($E \sim R^2$) по диаметру. Такой рост приводит к образованию на поверхности пентагональной пирамиды ступеней из атомных плоскостей типа $\{110\}$ и $\{111\}$ (рисунок 13).

Опережающий рост вершины связан не только с энергетическими ограничениями диаметра кристалла, содержащего дисклинацию ($E \sim R^2$), но и особенностями строения вершины, содержащей двухгранные углы из двойниковых границ и саму дисклинацию. Наличие сформировавшегося на катоде в процессе электролиза плоского ПК с пятью двойниковыми границами (рисунок 11) способствует формированию на нем пентагональной пирамиды. Рост пентагональных пирамид, имеющих одну вершину, подобен росту кристалла на винтовой сверхдислокации с большим вектором Бюргерса, поэтому ступеньки роста имеют многоатомную толщину (рисунок 13).

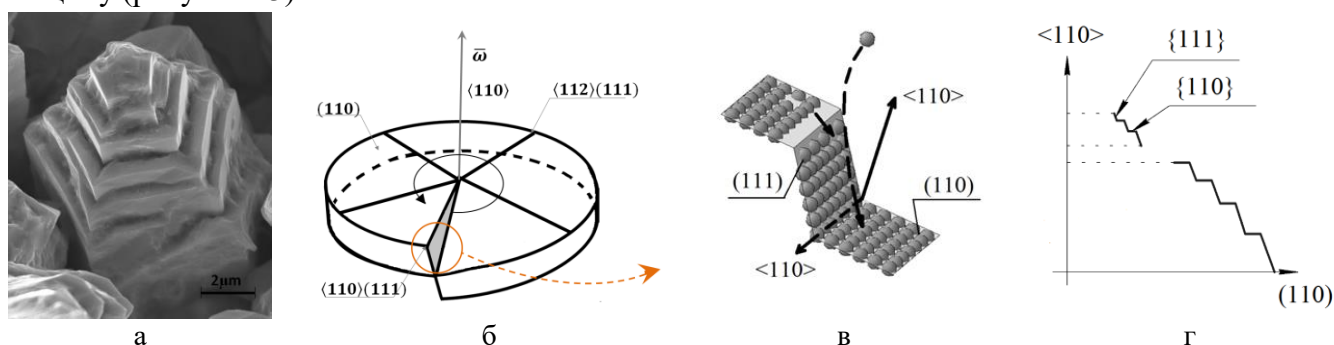


Рисунок 13 - Схема строения ПК механизм образования на нем ПП с нерасщепленной вершиной

3) Механизм формирования ПП с многоатомными ступенями роста и расщепленной вершиной на ПК. Что касается пирамид с расщепленной вершиной, то их структура существенно отличается, особенно в центральной части пирамиды (рисунок 14).

Сложная структура центральной части ПП, а следовательно, и ПК на котором она сформировалась (рисунок 14), свидетельствует о превращении ростовой оборванной двойниковой границы не в семиградусную частичную дисклинацию, а в дисклинационные дефекты меньшей мощности: частичные дисклинации и их диполи. В данном случае, образовавшийся в процессе электроосаждения с механической активацией пентагональных кристалл (рисунок 14б), как результат релаксации внутренних напряжений от оборванной двойниковой границы ростового происхождения, путем механического двойникового, в процессе дальнейшего роста уже в исходном состоянии имеет не один, а два узла, где сходятся оборванные двойниковые границы (рисунок 14б). Расщепление одного стыка, где обрываются двойниковые границы на два энергетически выгодно (рисунок 11б). Такое расщепление можно интерпретировать как преобразование частичной дисклинации в дисклинационный диполь (рисунок 11б, 14б). Последний, обладает меньшей упругой энергией и не создают больших дальнедействующих напряжений.

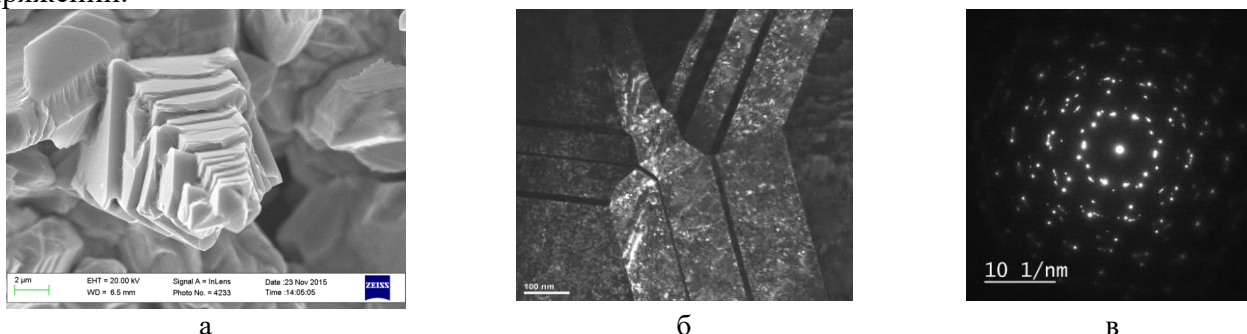


Рисунок 14 - ПП с расщепленной вершиной (а), электронно-микроскопическая картина центральной части ПК (б) электроннограмма от нее (в)

Образовавшиеся сектора не сходятся в узел, они разделены двойниковыми границами типа $\langle 112 \rangle \{111\}$ содержат высокую концентрацию двойниковых прослоек и дислокаций (рисунок 14б). Фрагментирование растущего кристалла, деформационными двойниковыми границами и расщепление узла, появление в секторах микродвойниковых прослоек представляет собой последовательные акты релаксации напряжений, созданных исходной, оборванной двойниковой границей ростового типа. Поэтому особенности структуры такого ПК определяют морфологию сформировавшихся на нем пентагональных пирамид.

Таким образом, при формировании ПП с расщепленной вершиной фрагменты разделены двойниковыми границами и двойниковыми прослойками, которые не стыкуются в центре плоского пентагонального кристалла и при росте пирамиды образуют два узловых центра. Однако электронограмма от расщепленного узла сохраняет пентагональную симметрию (рисунок 14в).

Все изложенное выше позволяет сделать **выводы по четвертой главе**:

1) При электрокристаллизации меди с применением механической активации растущих кристаллов, одновременно формируется три вида кристаллов: КК, и два вида ПП (с нерасщепленной вершиной и расщепленной вершиной);

2) Все формирующиеся кристаллы имеют сходства: конусообразную форму; преимущественный рост в направлении $\langle 110 \rangle$; развитую поверхность в виде многоатомных ступеней роста; содержат высокую концентрацию двойниковых прослоек.

3) Отличия формирующихся кристаллов заключаются в следующем:

- КК - это поликристаллы, состоящие из зерен, имеющих ГЦК-решетку и содержащие двойниковые границы и прослойки; многоатомные ступени на поверхности КК обусловлены наличием в них двойниковых прослоек выходящих на поверхность кристалла, высота ступеней коррелируется с шириной двойниковых прослоек;

- ПП - это монокристаллы, выросшие на ПК, они разделены двойниковыми границами на фрагменты, содержат частичные дисклинации, их диполи, двойниковые прослойки и дислокации; пентагональная симметрия и многоатомные ступени в ПП связаны с наличием в них частичных дисклинаций.

4) В КК двойниковые прослойки образуются под действием абразивных частиц малых размеров, а для формирования ДДТ требуются частицы активатора, энергия которых сравнима с энергией дефекта.

В пятой главе проанализированы экспериментальные данные получения при электрокристаллизации меди ИЧ. Показаны особенности строения ИЧ меди в виде совершенных икосаэдров (СИ) и усеченных икосаэдров (УИ) электролитического происхождения, предложен механизм их роста.

Проведенные ранее исследования (2005-2015 гг.) А.А. Викарчуком, И.С. Ясниковым и др. показали, что ИЧ меди и серебра вырастают при электрокристаллизации из сферических наночастиц имеющих икосаэдрическое расположение атомов. *Однако в их модели не учитывалось, что рост икосаэдрических частиц совершенной формы (СИ) может происходить через формирование и рост частиц промежуточных морфологических форм икосаэдрического габитуса.*

В данном исследовании мы рассматриваем только однокомпонентные металлические икосаэдрические частицы микронных размеров, полученные электроосаждением из раствора электролита. Новизна результатов исследования состоит в том, что впервые методом электроосаждения нам удалось получить *медные икосаэдрические микрочастицы в виде усеченных икосаэдров и обнаружить их трансформацию в СИ в процессе их дальнейшего роста (рисунок 15).*

Детальные морфологические исследования поверхности усеченных икосаэдров (УИ) (рисунок 15а) показали, что они имеют 6 осей симметрии пятого порядка, 60 вершин, 32 грани и 90 ребер. На начальном этапе эволюции на поверхности многогранников, наблюдается 12-ть правильных пятиугольников и 20-ть правильных шестиугольников, сами частицы имеют икосаэдрическую группу симметрии I_h . В каждой из вершин частицы сходятся два шестиугольника и один пятиугольник (рисунок 15а), образуя тройной стык. Каждый из пятиугольников окружен пятью шестиугольниками.

Кристаллографический анализ (исследования обратных и прямых полюсных фигур) методом дифракции обратно-рассеянных электронов от граней медных усеченных икосаэдров показал, что пятиугольники являются кристаллографическими плоскостями $\{110\}$, а шестиугольники – это атомные плоскости $\{111\}$. УИ состоит из 32 субструктурных объёмных элементов в форме конусов, в основании которых лежат пятиугольники и шестиугольники, наблюдаемые на поверхности УИ (рисунок 15а).

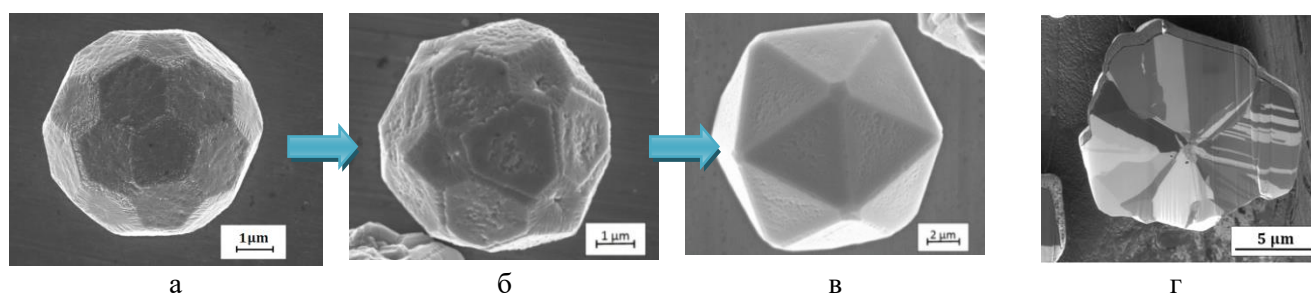


Рисунок 15 - Эволюции морфологии ИЧ, растущих в процессе электрокристаллизации меди: а - УИ, б - ИЧ промежуточной формы, в - СИ, г-микрофотография от среза ИЧ

Исследования тонких фольг поперечных срезов УИ на этапе трансформации их в СИ были проведены в Институте проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН).

На рисунке 16 а приведено изображение тонкой фольги поперечного сечения икосаэдрической частицы, полученное методами просвечивающей электронной микроскопии и представлено увеличенное изображение ее центральной части (рисунок 16 в). Различная ориентация секторов кристалла по отношению к пучку электронов (рисунок 16 г-е) позволяет выявить особенности дефектного строения ИЧ из-за изменения контраста формирования изображений. Например, можно отметить наличие тонких двойниковых прослоек и вставок, разделяющих сектора частицы. В объеме секторов выявляются чёткие экстинционные контура, имеющие дислокационное происхождение. В центральной части частицы наблюдается множество оборванных границ, экстинционные контура на которых претерпевают значительные скачки (рисунок 16а, в). Структурные исследования и исследования эволюции роста УИ (рисунок 15, 16) в процессе электрокристаллизации показали, что они вырастают из одного зародыша, имеют субструктуру. Сектора, из которых состоит ИЧ сильно разориентированы относительно друг друга.

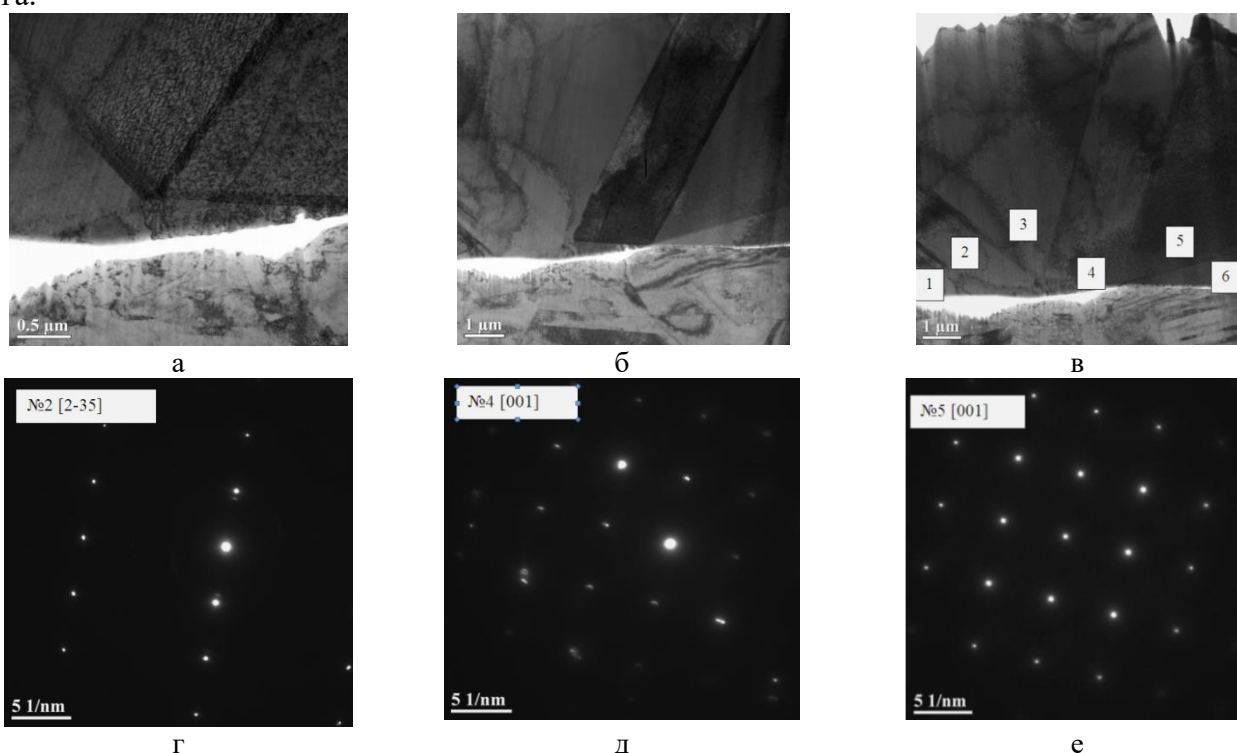


Рисунок 16 – Особенности микроструктуры ИЧ при различных наклонах гониометра (а, б); области получения микродифракций (в); электронограммы от них (г-е)

Нами экспериментально было обнаружено, что УИ (рисунок 15а) образующиеся при указанных режимах электроосаждения, на определенном этапе электрокристаллизации меди, являются одной из промежуточных морфологических форм роста СИ. По результатам этих экспериментов была предложена уточненная (рисунок 17) схема эволюции икосаэдрических частиц в процессе их роста при электрокристаллизации меди, а так же предложен механизм трансформации СИ из УИ и приведено теоретическое обоснование возможности такого преобразования.

Анализ экспериментальных данных позволил предположить, что сначала на плоской подложке или микросетке из икосаэдрических кластеров образуются островки роста сферической формы. Сферическая форма наночастицы и икосаэдрическое расположение атомов в ней предполагают присутствие там упругих деформаций порядка 12%. Состояние такой частицы может быть описано исходя из дисклинационных представлений (В.И. Владимиров, А.Е. Романов, L.D. Marks, Л.М. Дорогин и др.) и эквивалентно наличию в частице распределенной дисклинации Маркса-Иоффе (рисунок 17а), имеющей энергию:

$$E = \frac{G\beta^2(1+\nu)}{216\pi(1-\nu)} R^3, \quad (11)$$

где $\beta = 0,49\pi$ - мощность дисклинации, а R - радиус частицы.

В процессе дальнейшего роста сферических наночастиц при электрокристаллизации ГЦК-металлов до размеров порядка 0,1-0,5 мкм становится энергетически выгодной их фрагментация, и у частиц начинает формироваться огранка. При размерах порядка 6-7 мкм и более наблюдаются сформировавшиеся усеченные икосаэдры (рисунок 15а), состоящие из правильных 12-ти пятиугольников из атомных плоскостей $\{110\}$ и 20-ти шестиугольников из атомных плоскостей $\{111\}$. Пятиугольные грани имеют вид вицинальных поверхностей (рисунок 15а, б), состоящих из террас и ступеней роста, а шестиугольники имеют несингулярную поверхность. Оба вида граней обладают по сравнению с другими атомными плоскостями повышенной поверхностной энергией, что противоречит закону роста совершенных кристаллов, согласно которому поверхностная энергия должна быть минимальная. Анализ микрофотографий показал, что на подложках через время электроосаждения 20 минут большинство сформировавшихся ИЧ имеют форму усеченных икосаэдров (рисунок 15а, б), однако при этом можно наблюдать ИЧ, которые при тех же размерах приобретают форму СИ (рисунок 15в). Это может говорить о том, что морфологическая форма в виде УИ не является устойчивой термодинамической системой и в процессе роста трансформируется в совершенный икосаэдр. Именно поэтому до сих пор такие частицы (рисунок 15 а) в процессе электроосаждения и роста меди экспериментально не наблюдались.

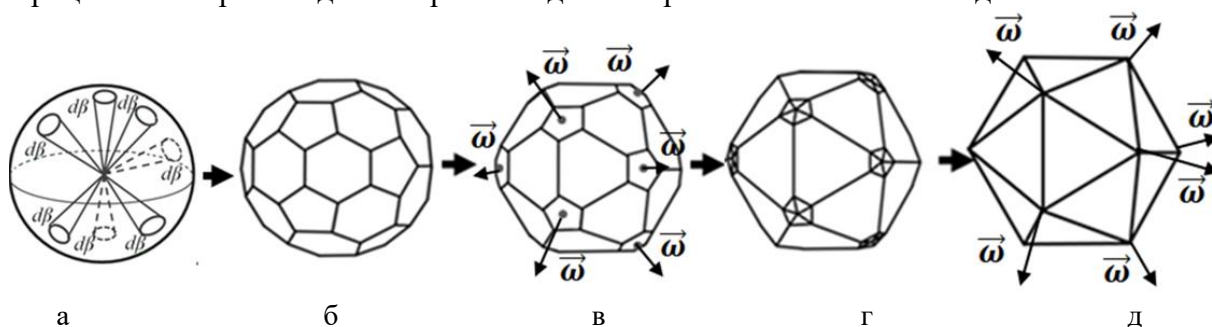


Рисунок 17 - Дисклинационная схема формирования в процессе электрокристаллизации из сферических наночастиц меди сначала усеченного икосаэдра, а из него совершенного икосаэдра

Эксперименты показали, что в процессе формирования УИ при электрокристаллизации преимущественный рост имеют пятиугольные высокоэнергетические грани, состоящие из атомных плоскостей $\{110\}$, на которые, по нашему мнению, выходят частичные дисклинации (рисунок 15 б). Выход частичных дисклинаций на плоскости $\{110\}$ проявляется в виде ямок, формирующихся при электрокристаллизации (рисунок 15б).

На рисунке 15 показаны экспериментальные данные, а на рисунке 17 предложена схема эволюции в процессе электрокристаллизации меди усеченного икосаэдра, ограненного атомными плоскостями $\{111\}$ и $\{110\}$, в совершенный икосаэдр, имеющий все грани в виде атомных плоскостей типа $\{111\}$. С точки зрения дисклинационных представлений и полученных

экспериментальных данных возможный механизм преобразования УИ в СИ заключается в следующем.

В процессе роста пятиугольники на поверхности УИ зарастают, а 20 шестиугольников, состоящих из кристаллографических плоскостей {111}, трансформируются в треугольники (рисунок 15, 17б-д). Зарастание пятиугольных граней УИ типа {110} и превращение 20-ти шестиугольных граней типа {111} в треугольные, сопровождается миграцией 60-ти границ между пятиугольниками и шестиугольниками. Электронно-микроскопические и металлографические исследования икосаэдрических частиц меди подтвердили, что они состоят из объемных структурных элементов: совершенный икосаэдр – из 20 кристаллических тетраэдров, а УИ – из 32 конусообразных объемных элементов, в основании которых лежат правильные пяти- или шестиугольники. Тридцать два объемных структурных конических элемента в УИ, разделены между собой 30-ю двойниковыми границами (такими же, как и в совершенном икосаэдре) и 60-ю малоугловыми дислокационными границами, залегающими в плоскостях <112>. На электронно-микроскопических снимках было зафиксировано, что в кристаллических шестиугольниках содержатся двойниковые границы, прослойки, вставки, дислокации. Пентагональные объемные элементы содержали частичные дисклинации. Решетка пятиугольных пирамид крайне искажена.

Наличие дисклинаций, искажающих кристаллическую решетку, высокая поверхностная энергия вицинальных атомных плоскостей обеспечивают в УИ, опережающий рост пятиугольных областей по сравнению шестиугольными (рисунок 15а, б и 17б-г). Рост частиц осуществляется за счет поступления на их поверхность ионов меди из объема электролита, а также диффузии атомов по поверхности частицы к границам раздела и выходам дисклинаций в пентагональных конусообразных фрагментах. При этом грани пятиугольной формы, от периферии к центру, начинают интенсивно зарастать, а грани {111} трансформируются из шестиугольников в треугольники (рисунок 15в, 17д). Двойниковые границы являются специальными, типа $\Sigma 3$ и стабильными, они только удлиняются за счет перемещения неравновесных границ между пяти- и шестиугольниками. В процессе роста УИ дислокационные границы, разделяющие пятиугольные и шестиугольные пирамиды, мигрируют по диффузионному механизму за счет поступающих к ним точечным дефектам, образующимся в процессе электрокристаллизации меди (в процессе электрокристаллизации меди образуется порядка 10^{-4} неравновесных вакансий). Так, по нашему мнению, с точки зрения дисклинационных представлений, происходит преобразование усеченного икосаэдра в совершенный икосаэдр (рисунок 17).

Проведем оценку свободной энергии микрочастиц в виде усеченного икосаэдра и совершенного икосаэдра в зависимости от радиуса частицы. Пусть энергия $E_{УИ}^{Общ}$ будет складываться из свободной поверхностной энергии частицы $E_{УИ}^{Пов}$ и свободной объемной энергии $E_{УИ}^{Об}$, энергии, которая состоит из внутренней энергии структурных элементов $E_{УИ}^{Вн}$, энергии дефектов $E_{УИ}^{Деф}$ и энергии взаимодействия дефектов $E_{УИ}^{Вз}$. Не учитывая $E_{УИ}^{Вз}$, общая свободная энергия усеченного икосаэдра в исходном состоянии будет равна:

$$E_{УИ}^{Общ} = E_{УИ}^{Пов} + E_{УИ}^{Вн} + E_{УИ}^{Деф} \quad (12)$$

Так как УИ состоит из 12 пятиугольных и 20 шестиугольных пирамид, то поверхностная энергия УИ состоит из поверхностной энергии 12 пятиугольных граней типа (110) и 20 шестиугольных граней (111):

$$E_{УИ}^{Пов} = 12S_5^{Пов} \gamma_{110} + 20S_6^{Пов} \gamma_{111}, \quad (13)$$

где $S_5^{Пов}$ - площадь поверхности пятиугольника, $S_6^{Пов}$ – площадь поверхности шестиугольника, γ_{111} и γ_{110} – удельная поверхностная энергия кристаллографических граней (111) и (110) соответственно. Выразим площади пятиугольников и шестиугольников УИ через радиус (R), тогда общая энергия УИ будет равна:

$$E_{УИ}^{Общ} = 12\gamma_{110} 0,280R^2 + 20\gamma_{111} 0,423R^2 + E_{УИ}^{Вн} + E_{УИ}^{Деф} \quad (14)$$

Аналогично для СИ общая энергия, с учетом того, что он ограничен 20-тью кристаллографическими плоскостями {111} будет равна:

$$\begin{aligned} E_{СИ}^{Общ} &= 20S_3^{Пов} \cdot \gamma_{111} + E_{СИ}^{Вн} + E_{СИ}^{Деф} = \\ &= 20\gamma_{111} 0,462R^2 + E_{СИ}^{Вн} + E_{СИ}^{Деф}. \end{aligned} \quad (15)$$

Учитывая, что УИ разделен двойниковыми и дислокационными границами на 32 объемных элемента, найдем:

$$E_{УИ}^{Общ} = 12\gamma_{110} 0,280R^2 + 20\gamma_{111} 0,423R^2 + 30\gamma_{Д\epsilon} 0,198R^2 + 60\gamma_{МГТ} 0,198R^2 + 6 \frac{G\omega^2 R^3}{16\pi(1-\nu)} \quad (16)$$

$$E_{СИ}^{Общ} = 20\gamma_{111} 0,462R^2 + 30\gamma_{Д\epsilon} 0,462R^2 + 6E_{\infty}^2 R = \\ = 20\gamma_{111} 0,462R^2 + 30\gamma_{Д\epsilon} 0,462R^2 + 6 \frac{G\omega^2 R^3}{16\pi(1-\nu)} \quad (17)$$

Используя выражение (11) общая свободная энергия для наноразмерных частиц (НЧ) меди $E_{НЧ}^{Общ}$ с икосаэдрическим расположением атомов будет определяться:

$$E_{НЧ}^{Общ} = 4\pi R^2 \gamma + \frac{G\beta^2 R^3}{216\pi(1-\nu)} \quad (18)$$

Приняв, что удельная энергия для малоугловой дислокационной границы раздела между пяти- и шестиугольниками примерно равна $10 \cdot \gamma_{Д\epsilon}$, и данные для меди: $\gamma_{111} \approx \gamma_{110} = 1,2 \frac{Дж}{м^2}$; $\gamma_{Д\epsilon} = 0,15\gamma_{111}$; $G = 45,5 \cdot 10^9 Па$; $\nu=0,34$ были оценены плотности свободных энергий от радиуса растущей частицы. Из таблицы 2 видно, что при одном и том же размере частицы имеющие форму УИ обладают более высокой свободной энергией и объемной плотностью энергии, чем частицы в виде СИ. Это позволяет говорить о том, что УИ имеет нестабильную морфологическую форму ИЧ, его преобразование в СИ является энергетически выгодным.

Таблица 2. Сравнение энергий и плотностей энергий частиц

Тип частицы Радиус частицы, мкм	Наночастица (НЧ)	Усеченный икосаэдр (УИ)	Совершенный икосаэдр (СИ)	Плотность энергии частиц при одном размере, Дж/м ³		
	Суммарная поверхностная и объемная энергия, $W \cdot 10^{-10}$, Дж			НЧ	УИ	СИ
0,1	0,006	-	-	G/325	-	
1,0	4,4	2,6	2,7	G/430	G/700	G/720
5,0	-	315,4	317,5	-		

Все изложенное выше позволяет сделать **выводы по пятой главе**:

1. В процессе роста ИЧ меди при определенных условиях электрокристаллизации реализуется следующая последовательность превращения: сферическая наночастица (существует до размеров порядка 0,3-0,5 мкм) – УИ (до размеров 10-15 мкм) – СИ (до 20-25 мкм).

2. СИ состоит из двадцати весьма совершенных кристаллических тетраэдрических областей, разделенных между собой двойниковыми границами, он огранен только кристаллографическими плоскостями $\{111\}$, имеет 12 вершин и содержит шесть частичных клиновых дисклинаций мощностью $7^{\circ}20'$. УИ состоит из 12 крайне искажённых кристаллических областей в виде пятигранных пирамид, содержащих частичную дисклинацию. Каждая пятигранная пирамида окружена кристаллическими областями в виде шестигранных пирамид. Шестигранные и пятигранные пирамиды разделены между собой малоугловыми дислокационными границами, а кристаллические шестигранные пирамиды разделены между собой двойниковыми границами. Шесть частичных дисклинаций в УИ ориентированы вдоль осей симметрии, проходящих через пятиугольники. УИ и СИ кроме дисклинаций содержат значительное количество двойниковых прослоек и дислокаций.

3. Плотность свободной объемной и поверхностной энергии в наночастице, УИ и СИ в процессе их роста и преобразования уменьшается, что говорит об энергетической выгоде такой трансформации. При этом равновероятно появление из наночастицы совершенного или усеченного икосаэдра.

В шестой главе изложены результаты исследований эволюции микрочастиц и микрокристаллов различных морфологических форм в температурных полях и агрессивных средах.

Для проведения сравнительного анализа и выявления влияния внутренней структуры и морфологии поверхности частиц медных порошков на особенности их поведения в температурных полях был дополнительно получен методом электроосаждения порошок, состоящий из обычных частиц имеющих примерно такой же средний размер, что и ИЧ (рисунок 1), но без пентагональной симметрии. Рентгеноструктурные исследования и анализ микрофотографий показал, что данный порошок состоит на 100% из ГЦК агрегатов меди, имеющих средний размер 15-20 мкм (образец №1). Поликристаллические агрегаты имеют сферическую форму (рисунок 18).

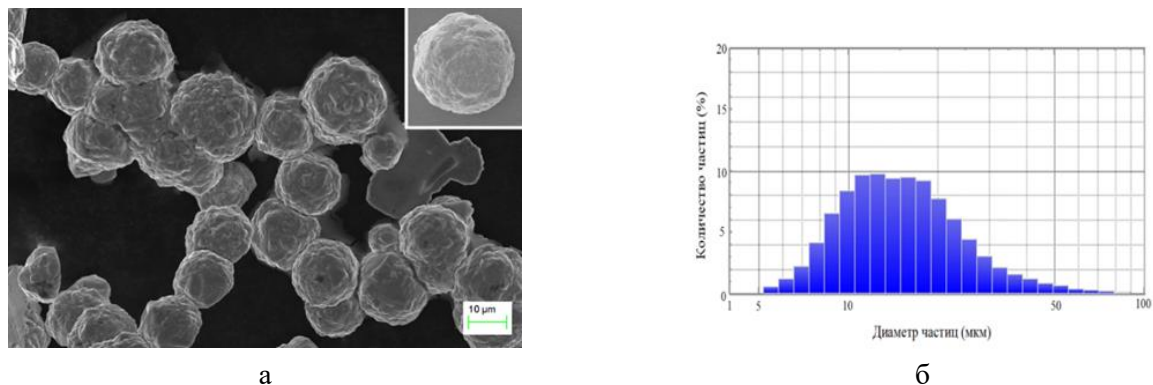


Рисунок 18 - Порошок из поликристаллических агрегатов сферической формы: а) морфология поверхности, б) распределение по размерам

Второй порошок (образец №2) был получен по методике, описанной в третьей главе, и состоял на 80-90% из частиц, имеющих пентагональную симметрию, в частности, в виде совершенных икосаэдров (рисунок 1 а), средний размер частиц в котором также составлял 15-20 мкм (рисунок 1 б).

Температурные исследования медных порошков одинаковой массы разных морфологических форм проводились на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) при нагреве образцов в кислороде от комнатной температуры до 700°C. Калориметрические исследования позволили получить термограммы для этих порошков (рисунок 19).

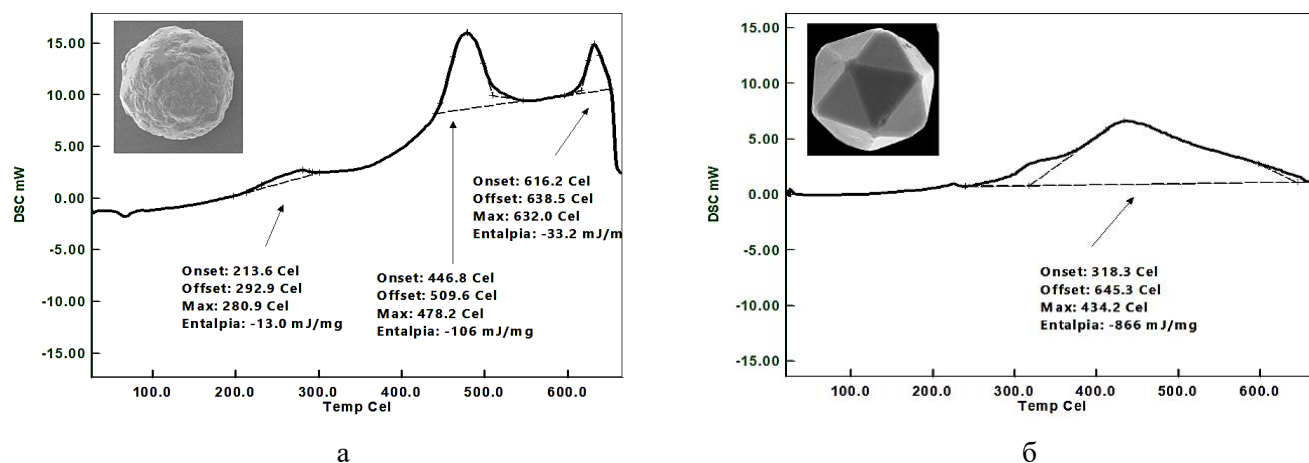


Рисунок 19 – Графики изменения теплового потока в зависимости от температуры для порошков меди: а - образец 1, б - образец 2

Согласно ДСК кривой (рисунок 19а) для порошка из ГЦК-кристаллов (образец 1), первый экзотермический пик наблюдается в интервале температур 250-300°C. Этот пик обусловлен процессом спекания частиц меди. На этой же кривой наблюдаются два других ярко выраженных экзотермических пика при температурах 480 и 630°C (рисунок 19 а). Пик тепловыделения при температурах порядка 450 - 480°C, по нашему мнению, связан с окислительными процессами, протекающими внутри и на поверхности частиц порошка. В частности, с окислением поверхности меди (рентгенофазовый анализ показал во всех образцах наличие трех фаз: Cu, Cu₂O, CuO), упорядочиванием дислокационной субструктуры, образованием вискероов и др.

На термограмме (рисунок 19б) для порошка из ИЧ (образец №2) наблюдается только один мощный пик, но в широком интервале температур 300-600°C. Причем замечено, что спекание ИЧ

меди происходит при более низких температурах (порядка 210-230°C) и более интенсивно, чем для обычных ГЦК кристаллов.

Исследования особенностей изменения морфологии поверхности ГЦК-кристаллов и ИЧ меди показали, что уже при температуре в 400°C, кроме образования массива вискерев на поверхности частиц (рисунок 20а), внутри начинают образовываться полости (рисунок 20б), что согласуется с работами других авторов. Однако, интенсивность роста и количество вискерев, скорость формирования и размер полости в ИЧ меди существенно выше, чем для ГЦК-кристаллов при одинаковых режимах термообработки. Дальнейшее нагревание образцов до температуры 630-650 °С приводит дальнейшим релаксационным процессам, которые включают исчезновение вискерев, образование нанопор и рекристаллизацию кристаллов.



Рисунок 20 - СЭМ изображение морфологии поверхности частиц порошка меди после отжига (а) при $T=400^{\circ}\text{C}$ образцы №1, 2; (б) при $T=600^{\circ}\text{C}$ образец № 2

Однако, из графиков видно, что изменение энтальпии для порошка из СИ в 9 раз больше, чем для порошка из ГЦК агрегатов (рисунок 19а). Это может быть связано с тем, что СИ обладают большей запасенной внутренней энергией в виде высокоэнергетических дефектов дисклинационного типа. Эта особенность строения СИ интенсифицирует реакционные процессы и снижает температуры, при которых они реализуются.

Таким образом, в частицах того и другого порошка происходят качественно одинаковые релаксационные процессы в виде образования на их поверхности вискерных структур, нанопор и внутренних полостей. Однако существенные различия в изменении энтальпии в процессе нагрева порошков, позволяют говорить о том, что в частицах с пентагональной симметрией интенсивно протекают релаксационные процессы за счет запасенной энергии от дефектов дисклинационного типа ростового происхождения. Как следствие этого, возможно повышение реакционной способности таких порошков в каталитических процессах.

Для проведения калориметрических исследований медных фольг были подготовлены фольги из ПП (рисунок 21а) и дополнительно фольги, состоящие из обычных ГЦК структур (рисунок 21б). Электронно-микроскопические исследования обычных медных фольг (рисунок 21б), показали, что они имеют сравнительно гладкую поверхность, состоят из кристаллов с блочной субструктурой (рисунок 21б, в), не имеют морфологических признаков в виде пентагональной симметрии, определенной огранки и ступеней роста.

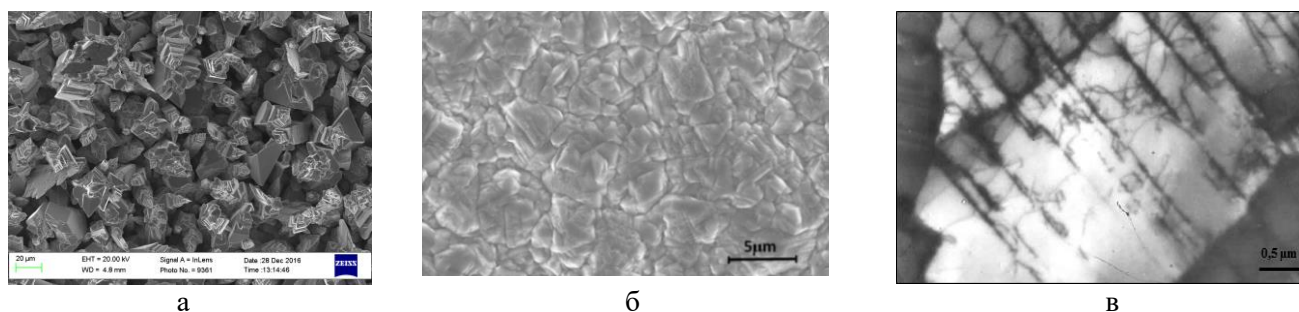


Рисунок 21 - Морфология поверхности медных фольг: а) с механической активацией; б) без механической активации; в) электронно-микроскопическая картина меди, осажденной без механической активации

Калориметрические исследования проводились в интервале температур от 25 до 700°C как в окислительной (кислород), так и в инертной (азот) среде. Масса исследуемых образцов была одинаковой.

Рентгенофазовые исследования и термограммы образцов (рисунок 22) свидетельствуют о том, что в том и другом образце, поверхность меди претерпевает в процессе окисления два последовательных фазовых превращения: сначала медь окисляется в оксид меди (I) (Cu_2O), затем оксид меди (I) в оксид меди (II) (CuO). Процессы окисления меди протекают неравномерно, их скорость возрастает в определенных температурных интервалах и сопровождается выделением теплоты (рисунок 22). Микроскопический анализ поверхности фольги показал, что в процессе окисления меди при ее нагревании (до температуры 600°C) на ее поверхности можно одновременно наблюдать остаточные вискерные образования и значительную концентрацию поверхностных пор (рисунок 23б), а также наблюдается частичное сглаживание ступеней у пирамид и конусов. Кроме того, в дефектных кристаллах в процессе отжига можно наблюдалось образование внутренней полости, которая в ряде случаев выходит на поверхность (рисунок 23б).

Однако изменение энтальпии (ΔH) определенное по кривым ДСК (рисунок 22), для разных фольг оказалось различным. Различие в изменении энтальпии для двух образцов и смещение пиков свидетельствует о том, что кроме интенсивного окисления в процессе нагревания медных фольг реализуются еще и релаксационные процессы, вероятно связанные с наличием в них высокой концентрации различных типов дефектов кристаллического строения, имеющих ростовое происхождение. Причем эти релаксационные процессы начинают интенсивно протекать при температурах $500\text{--}580^\circ\text{C}$ (рисунок 22).

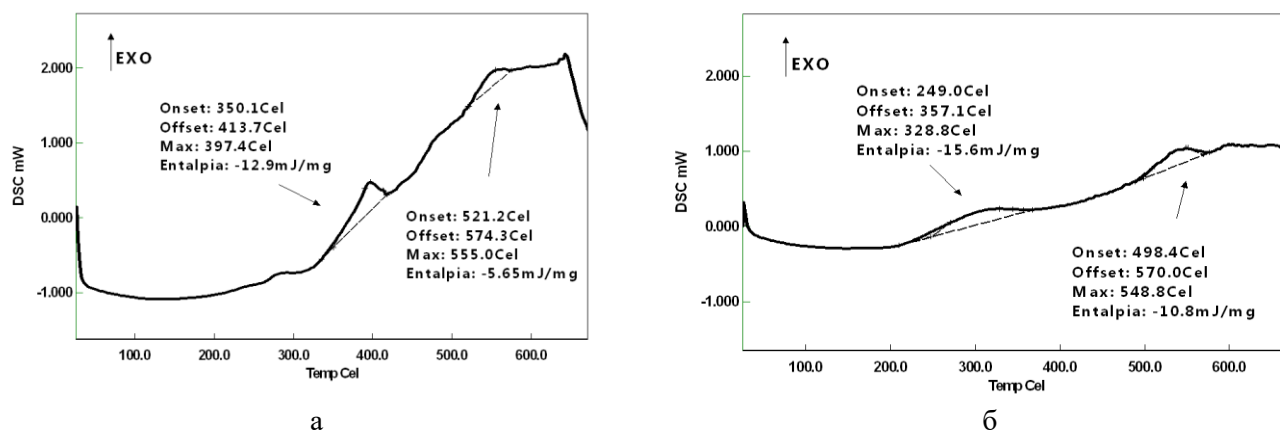


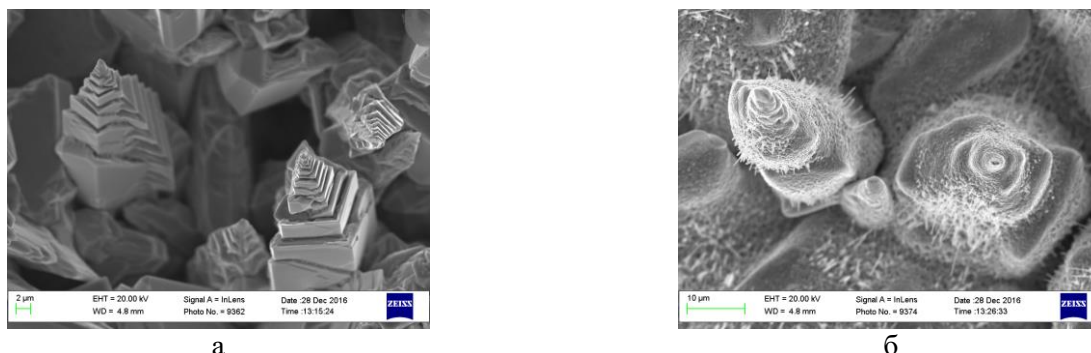
Рисунок 22 - Термограммы после нагрева медных пленок в кислороде: а) фольга, электроосажденная без механической активации; б) фольга, выращенная с механической активацией

Экзоэффекты фиксируемые ДСК-термограммами (рисунок 22) свидетельствуют о наложении нескольких процессов, одновременно протекающих в температурном интервале $250\text{--}600^\circ\text{C}$, причем в медных электролитических фольгах, помещенных в температурное поле и кислородосодержащую среду реализуются процессы, которые не могут протекать в вакууме или инертной атмосфере: фазовые изменения, в частности связанные с образованием оксидов меди Cu_2O и CuO , наблюдается рост вискероидов из оксидов меди, формирование на поверхности кристаллов нанопор, оплавление ступеней роста и образованием крупных внутренних полостей.

Калориметрические исследования, проведенные в инертной среде (в азоте) подтвердили наши предположения. На термограмме ДСК для фольг с механической активацией так же можно наблюдать наличие экзотермических пиков (рисунок 24), причем, оба пика на термограмме сопровождаются существенным изменением энтальпии (рисунок 24 б), которое не может быть связано с окислительными процессами в меди.

По-нашему мнению, в процессе нагрева в ДСК произошел отжиг низкоэнергетических дефектов ростового происхождения, что и вызвало в образце появление первого из экзотермических пиков на кривых нагрева (рисунок 24). Температура и интенсивность пика зависит от концентрации и видов дефектов. В образцах медных фольг, полученных как без механической активации, так и с активацией при электрокристаллизации формируются низкоэнергетические дефекты ростового происхождения и неравновесные дислокационные субструктуры, которые легко отжигаются в температурном интервале $250^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ (первый пик рисунок 24). В этом же интервале происходит «оплывание» ступеней роста на кристаллах, имеющих развитую поверхность. Это может быть обусловлено не только увеличением подвижности поверхностных атомов в температурных полях, но и высокими внутренними

напряжениями, сконцентрированными в вершинах и ребрах кристаллов, кроме того при этих же температурах в меди начинается распад неравновесных дислокационных субструктур, уменьшается количество структурных дефектов, сформировавшихся при электрокристаллизации, меняется размер зерна и трансформируется поверхность фольг.

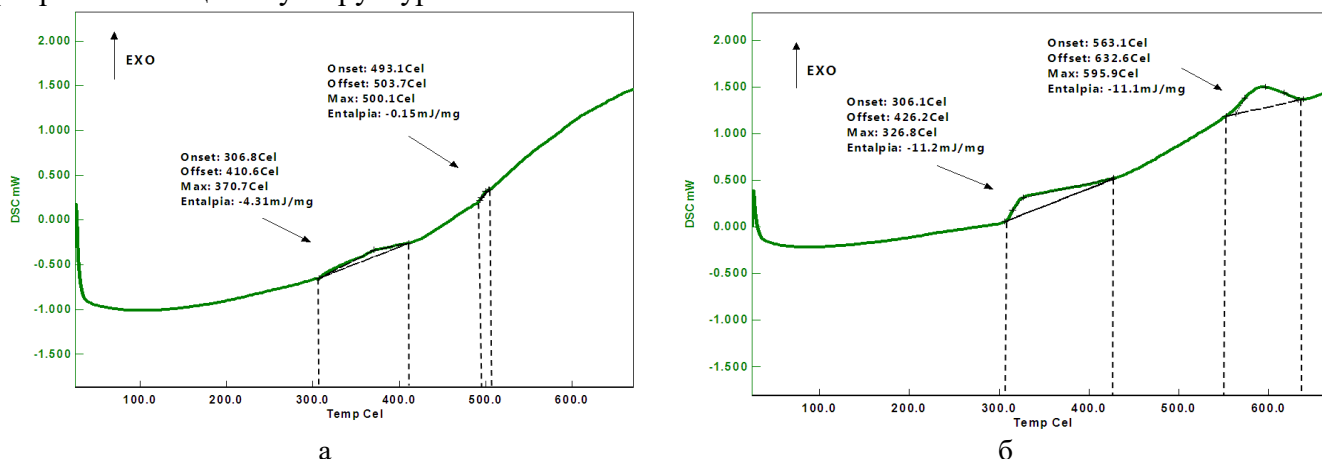


а

б

Рисунок 23 - Микрофотографии (СЭМ) поверхности медных кристаллов, полученных с механической активацией: а) исходные; б) после нагрева до 600°C в кислороде

Наличие второго экзотермического пика на термограмме (рисунок 24 б) вероятно, связано с релаксацией дальнедействующих напряжений от дефектов дисклинационного типа и стабилизацией неравновесных энергоемких структур, а также формоизменением кристаллов и рекристаллизацией субструктуры.



а

б

Рисунок 24 - Термограммы от медных пленок отожженных в азоте до 700°C: а) без механической активации; б) с механической активацией

Суммируя калориметрические данные, полученные при исследовании поликристаллических фольг из ПП и КК при термообработке в разных средах, а также данные рентгенофазового анализа и микроскопии, можно с достаточной уверенностью говорить о том, что в медных материалах, полученных методом электроосаждения с механической активацией образуются высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа, которые создают дальнедействующие поля упругих напряжений и как следствие, значительную запасенную в объеме упругую энергию, релаксация которой осуществляется как в инертной среде, так и в кислороде. Однако релаксационные механизмы оказываются различными, что и определяет конечную структуру и сказывается на морфологии поверхности фольг после отжига.

В седьмой главе показано, что наряду с дефектами кристаллического строения, в частности ДДТ, значительную роль в каталитических процессах играют особенности морфологии поверхности функциональных металлических материалов (кристаллографические грани, пентагональная симметрия, ступени роста), которые мы целенаправленно создавали методом электроосаждения. Исследованы и проанализированы результаты каталитической активности дефектных кристаллов меди с развитой поверхностью на примере модельной реакции разложения в воде муравьиной кислоты и синтезе анилина из нитробензола. Сформулированы рекомендации по реализации научных результатов.

Исследования образцов каталитически активных материалов предназначенных для очистки воды от органических загрязнений. В качестве экспериментов позволяющих определить каталитическую активность созданных медных материалов исследовался процесс каталитического разложения муравьиной кислоты до водорода (H_2) и углекислого газа (CO_2). Известно, что данная реакция является структурно-чувствительной и скорость разложения муравьиной кислоты должна зависеть от морфологии медных кристаллов, особенностей их огранки.

Для этого по методике, описанной в третьей главе, были получены два медных образца с разной морфологией поверхности и примерно одинаковой величиной удельной поверхности (рисунок 25), и одинаковой массы меди в покрытии. Поверхность электроосажденной меди первого образца состояла из пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста, которые огранены кристаллографическими плоскостями типа $\{111\}$ и $\{110\}$. Поверхность электроосажденной меди второго образца, состояла из обычных конусообразных кристаллов, не имеющих выше перечисленных, морфологических особенностей (рисунок 25 б).

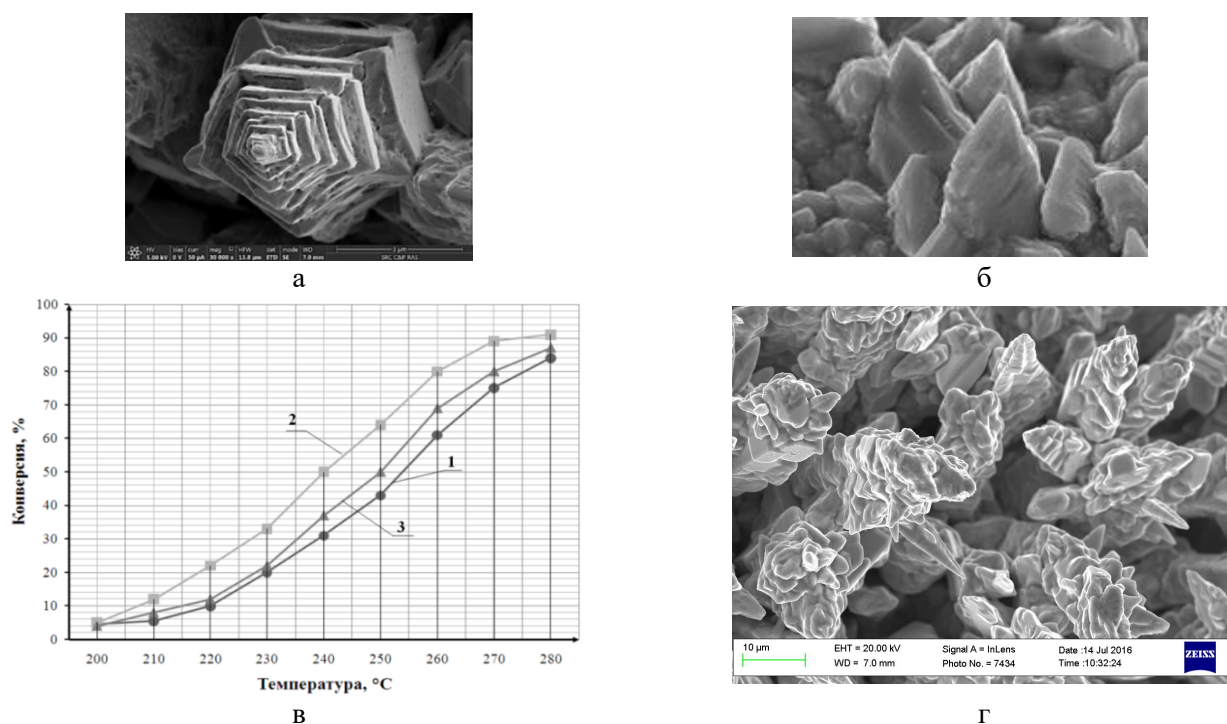


Рисунок 25 - СЭМ изображения поверхности образцов медных цельнометаллических катализаторов: а) состоящих из ПП с многоатомными ступенями роста, б) из КК без ступеней роста; в) графики зависимости конверсии муравьиной кислоты от температуры на медных катализаторах с различной морфологией поверхности: 1 - кристаллы с гладкой поверхностью, 2 - кристаллы с развитой поверхностью, 3 - кристаллы после первичной реакции; г) СЭМ изображение поверхности медного катализатора полученного с применением механической активацией после проведения реакции

Далее при одинаковых технологических условиях определялась их каталитическая активность по разложению муравьиной кислоты. Образцы показали различную активность (рисунок 25 в). При температуре 210 - 280°C, покрытие состоящее из пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста показало более высокую конверсию, а при температурах выше 280°C разложение муравьиной кислоты на обоих образцах стало сопоставимым.

По нашему мнению, это связано с наличием у пирамид определенных кристаллографических граней, ребер, ступеней роста (рисунок 25 а). Особенно эффект заметен при сравнительно низких температурах испытания (до 250°C). Анализ микрофотографий образцов после работы в лабораторном каталитическом реакторе при температурах 280 - 290°C показал (рисунок 25 г), что происходит интенсивное оплывание ступеней роста у пирамид, они теряют огранку, за счет этого уменьшается количество активных центров катализа и поэтому каталитическая активность образца с механической активацией (график 1 рисунок 25) уменьшается, и конверсия муравьиной кислоты на обоих медных образцах, постепенно выравнивается. Рентгеноспектральный анализ

образцов после реакции показал, что при данных условиях проведения реакции существенного изменения их фазового состава не происходит.

Для того, чтобы подтвердить решающую роль ступеней роста и террас, мы образец, у которого после нагрева в реакторе оплыли ступени, повторно использовали для каталитического разложения муравьиной кислоты при прежних условиях. Результаты конверсии на нем представлены на графике (кривая 3 рисунок 25 в). При повторных экспериментах (кривая 3) активность образца снизилась и стала сравнима с активностью образца, не имеющего в исходном состоянии ступеней роста из определенных кристаллографических граней.

Таким образом, в эксперименте установлена решающая роль террас и ступеней роста, состоящих из активных атомных плоскостей $\{110\}$ и $\{111\}$ кристаллов меди, в каталитической реакции разложения муравьиной кислоты.

Получение и испытания образцов катализаторов для синтеза анилина. По результатам исследований медных покрытий в температурных полях для проведения лабораторных испытаний нами был выбран жидкофазный синтез анилина и были изготовлены образцы медных катализаторов в виде микросеток с нанесенным на них покрытием из микрокристаллов меди с дефектной структурой (рисунок 26). В качестве носителя катализатора использовали микросетки из нержавеющей стали или никеля. Для проведения жидкофазного синтеза анилина в круглодонную колбу объемом 50 мл, загружали боргидрид натрия массой 227 мг, затем добавляли 16 мл 50% этанола и 0,2 мл нитробензола. В полученную смесь загружали 50 мг микросеток с катализатором, затем смесь с катализатором кипятили в течение 1 часа. После окончания реакции раствор охлаждался до комнатной температуры. Полученную реакционную смесь экстрагировали, а экстракты анализировали в газо-хроматографическом анализаторе.

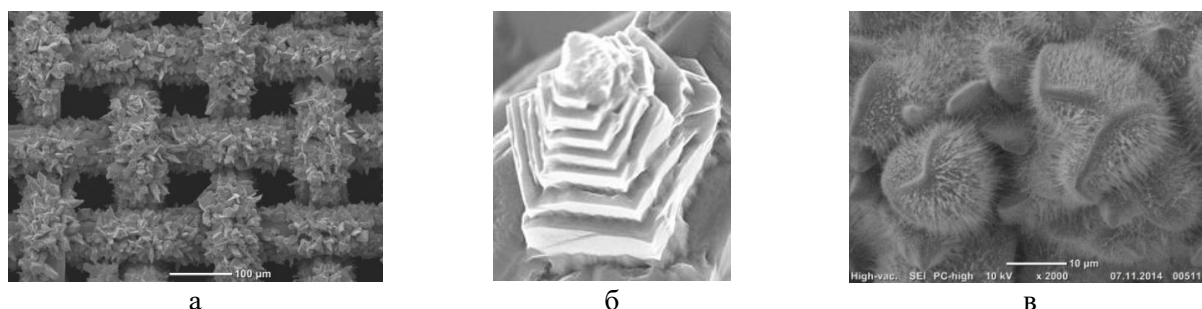


Рисунок 26 - Морфология поверхности медного катализатора для синтеза анилина (а, б); нановискерные структуры из оксида меди на поверхности медного катализатора (в)

Холостой эксперимент (без катализатора), при данных условиях синтеза, показал низкую степень конверсии нитробензола, при этом образование анилина практически не наблюдалось (селективность составила 3,6%). Проведённые испытания медных катализаторов на микросетках из нержавеющей стали или никеля, показали высокую активность, как по степени конверсии нитробензола (более 99%), так и высокую селективность образования анилина (более 99%). Данные эксперимента (таблица 3) свидетельствуют о том, что природа носителя (микросетки) не оказывает существенного влияния на результаты конверсии. Поэтому, применять более дорогую никелевую микросетку в качестве носителя катализатора для синтеза анилина не целесообразно.

Таблица 3 - Активность образцов цельнометаллического медного катализатора

Растворитель	Катализатор / носитель	Конверсия нитробензола, %	Селективность по анилину, %
* THF /H ₂ O 1:2	Порошок из наночастиц меди	95,00	нет информации
EtOH/H ₂ O 1:1	Cu на микросетке из нержавеющей стали	99,62	99,4
EtOH/H ₂ O 1:1	Cu на Ni микросетке	99,98	99,7

*Аналог описанный в работе Duan Zhongyu, Ma Guoli, Zhang Wenjun //Bulletin of the Korean Chemical Society. vol. 33, № 12. (2012), p. 4003-4006.

Кроме того, при жидкофазном синтезе анилина были исследованы образцы катализаторов из оксида меди (рисунок 26в). Для этого первоначально изготовленные образцы катализаторов из дефектных кристаллов, по методике описанной выше, отжигались на воздухе при температуре 400°С в течение 4 часов. В этом случае на поверхности катализаторов образовывались вискеры из оксида меди (рисунок 26 в), а удельная поверхность существенно увеличилась (примерно на два порядка), по сравнению с исходным образцом (рисунок 26 а). Такой катализатор так же показал высокую каталитическую активность (таблица 4), однако продолжительность работы их была меньше из-за гибели вискеро́в. Поэтому, на наш взгляд не целесообразно в жидкофазном синтезе анилина применять катализаторы на основе вискерных структур.

Таблица 4 - Каталитическая активность катализатора CuO

Растворитель	Время реакции, ч	Конверсия нитробензола, %	Селективность по анилину, %
H ₂ O	2	66,8	99,3
H ₂ O	3	83,0	99,2
H ₂ O	4	90,6	99,2
ТГФ/H ₂ O	2	86,9	99,3

Таким образом, разработанные нами образцы цельнометаллических катализаторов, состоящие из дефектных медных кристаллов, имеющих развитую поверхность и специфическую огранку, показали высокие конверсию нитробензола и селективность по анилину в жидкофазном процессе (при низких температурах).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретически обоснован и экспериментально реализован способ получения на металлической подложке медных кристаллов, обладающих крайне дефектной дисклинационно-дислокационной структурой, специфической огранкой в виде пентагональной симметрии и многоатомных ступеней роста, с особой морфологией поверхности из каталитически активных кристаллографических плоскостей, вершин и ребер.

2. Исследовано влияние режимов механической активации во время электроосаждения металла, концентрации активатора на структуру и морфологию растущих медных кристаллов. Показано, что способ электрокристаллизации с механической активацией растущих на катоде кристаллов, оказался мощным инструментом, позволяющим не только получать объекты, обладающие конусообразной формой, сравнительно большими размерами, текстурой в направлении <110>, но и создавать в них высокоэнергетичные ДДТ. Эти дефекты являются источниками больших напряжений в кристаллах и способствуют формированию дефектной структуры из дисклинаций, двойниковых прослоек и дислокаций, образованию у кристаллов пентагональной симметрии и поверхности с морфологическими особенностями в виде многоатомных ступеней роста, специфической огранки из определенных кристаллографических плоскостей.

3. В данной диссертационной работе впервые были выращены и исследованы сравнительно крупные медные частицы в форме усеченного икосаэдра. Показано, что они вырастают из сферических наночастиц имеющих икосаэдрическое расположение атомов, являются не стабильной морфологической формой, которая в процессе роста трансформируется в совершенные икосаэдрические микрочастицы. Это преобразование энергетически оправдано и наблюдается в экспериментах.

4. В результате диссертационных исследований была разработана технология и получены медные порошки из икосаэдрических частиц.

5. В диссертации детально разработаны и обоснованы дисклинационные механизмы формирования при электрокристаллизации меди пентагональных микропирамид с многоатомными ступенями роста и микрочастиц с икосаэдрическим габитусом.

6. Установлено, что наличие в медных кристаллах дефектов дисклинационного типа, высокой свободной объемной и поверхностной энергии, особенностей морфологии поверхности в виде многоатомных ступеней роста из высокоэнергетичных атомных плоскостей, способствует увеличению их каталитической активности.

7. Используя предложенный физико-металловедческий подход и авторский способ, получены металлические материалы с повышенной каталитической активностью. 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. В частности, на их основе созданы и успешно апробированы образцы цельнометаллических катализаторов, предназначенные для синтеза анилина из нитробензола и для очистки сточных вод от органических загрязнений.

8. Сформулированы рекомендации по внедрению созданных каталитически активных материалов, изделий из них в реальный сектор экономики. Объекты исследования медные ПП и ИЧ весьма активны и рекомендуется их использовать лишь при низких температурах. При высоких температурах медные кристаллы с развитой поверхностью, специфической огранкой и дефектной структурой свои высокие каталитические свойства теряют, их использование становится не эффективным.

СПИСОК ОСНОВНЫХ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в Scopus и Web of Science

1. Yasnikov I.S., Vikarchuk, A.A., Denisova, D.A., Gryzunova, N.N., Tsybuskina, I.I. Electrodeposition of nanostructure objects with pentagonal symmetry // Technical Physics, 2007, vol.52, No. 10, pp. 1328-1331.

2. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, М.В. Дорогов Особенности образования и роста металлических пентагональных нитевидных кристаллов на дефектах дисклинационного типа Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2008. Выпуск S6. С. 50-56.

3. А.А. Викарчук, Е.Ю. Власенкова, Грызунова Н.Н. Получение металлических нанообъектов методом термической обработки пентагональных частиц и трубок // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2008. Выпуск S6. С. 44-49.

4. А.А. Викарчук, Грызунова Н.Н., М.В. Дорогов Специфические нанообъекты и микроизделия из них, полученные методом электроосаждения металла / Перспективные материалы, Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества // Москва: Изд-во Интерконтракт Наука, 2008. Спец. выпуск (6), Ч. 1. С. 109-114.

5. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А. Особенности формирования нитевидных пентагональных кристаллов на дефектах подложки, имеющих дисклинационную природу // Вектор науки Тольяттинского государственного университета, 2009 - № 4(7). С. 9-13.

6. Викарчук А.А., Дорогов М.В., Грызунова Н.Н. Влияние дефектов структуры на механизмы роста нитевидных кристаллов и микроизделий из них // Вестник Тамбовского университета, 2010. Т.15, вып. 3, Ч. 1, С. 1026-1028.

7. А.А. Vikarchuk, M.V. Dorogov, A.V. Volkov, N.N. Gryzunova Disclination Defects in Substrates as the Sites of Whisker Growth // Russian Metallurgy (Metally) Vol. 2011 No. 4, P. 290-295.

8. А.А. Викарчук, М.В. Дорогов, Н.Н. Грызунова Способ создания проводящих зондов и кантилеверов на основе нитевидных пентагональных кристаллов // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. №2(12). 2010. С. 19-23.

9. Денисова А.Г., Грызунова Н.Н. Влияние природы подложки на условия электроосаждения медных кристаллов // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. №3(25), 2013. С.157-159.

10. Шабашова Е.Ю., Грызунова Н.Н. Исследование влияния природы подложки на морфологию роста металлических микрокристаллов меди // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. №1(23), 2013. С.121-124.

11. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, М.Р. Шафеев, А.Е. Романов Морфологические и фазовые превращения в никелевых покрытиях на нержавеющей стали в температурных полях // Materials Physics and Mechanics, 2014, vol. 21, No 2, pp. 119-125.

12. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, М.Р. Шафеев, А.М. Грызунов Создание развитой поверхности сетчатого металлического носителя из нержавеющей стали // Вектор науки Тольяттинского государственного университета/ Тольятти: Изд-во ТГУ, 2014 - № 4(30). С. 25-29.

13. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Шафеев М.Р. Создание развитой поверхности у сетчатого металлического носителя // Письма о материалах 5 (2), 2015 С. 211-214.
14. 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. Т. 79. № 9. С. 1093-1097.
15. N. N. Gryzunova, A. G. Denisova, I. S. Yasnikovz, and 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.
16. A.S. Bunev, E.S. Belinskaya, N.N. Gryzunova, A.A. Vikarchuk Copper (II) Oxide Nanowhiskers—A New Effectent Catalyst of an Azide-Alkyne Cycloaddition// Russian Journal of Organic Chemistry, 2016, Vol. 52, No. 10. Pp. 1537-1539.
17. А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, А.М. Грызунов, А.Е. Романов Рост металлических кристаллов в процессе электрокристаллизации с одновременной механоактивацией их поверхности // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки». 2016. Т. 21. Вып. 3.С. 730-733.
18. А.М. Грызунов, Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, А.В. Мальцев Физические основы создания каталитических элементов для систем доочистки сточных вод // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки». 2016. Т. 21. Вып. 3.С. 944-947.
19. А.А. 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.
20. 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.
21. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Shafeev M.R., Turkov M.N. Disclination nature of nano- and microcrystals with pentagonal symmetry formed during nickel electrodeposition // Russian Physics Journal, 59(10), 2017. pp. 1528-1531.
22. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Мальцев А.В., Бекин В.В. Энергоемкие дефектные структуры, полученные методом электроосаждения ГЦК-металлов// Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. т.13. №4. С.444-448.
23. 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.
24. Грызунова Н.Н. К вопросу о дисклинационной природе пентагональных пирамид электролитического происхождения // Письма о материалах 7 (1), 2017.С. 39-43.
25. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Романов А.Е. Медные кристаллы с фрагментированной структурой и развитой поверхностью в температурных полях// Materials Physics and Mechanics, 2017, No 32, pp. 144-151.
26. Овечкина Т.А., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Денисова А.Г. Особенности поведения электролитических медных порошков различных морфологических форм в температурных полях // Письма о материалах 7 (2), 2017. С. 120-124.
27. Боргардт Т.А., Грызунова Н.Н. Исследование медных порошков различных морфологических форм в температурных полях // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2017. - №4. – С. 13-19.
28. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В., Романов А.Е. Перспективные материалы с развитой поверхностью, предназначенные для очистки сточных вод промышленных предприятий// Материаловедение. 2017. № 9(246). С. 13-18.
29. A. A. Vikarchuk, N. N. Gryzunova, A. M. Glezer, and 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.
30. А.А. Vikarchuk, N.N. Gryzunova, M.Yu. Gutkin, A.E. Romanov Copper pentagonal micropiramids grown by mechanically activated electrodeposition // Reviewson Advanced Materials Science. 2018. Т.55. №1. pp. 78-81.

31. N.N. Gryzunova, A.A. Vikarchuk, V.V. Bekin, V.S. Firsov, A.M. Gryzunov Nanowhisker structures of copper oxide under conditions of exposure to temperature fields and corrosive media // Letters on materials 8 (3), 2018 pp. 294-298.
32. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Боргардт Т.А. Эволюция икосаэдрических частиц меди в процессе их роста при электрокристаллизации // Письма о материалах. 2019. Т.9. №1. С.124-129.

Монографии

33. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Романов А.Е. Новые функциональные наноматериалы с развитой поверхностью: технология получения, структура, свойства, области применения // Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т.2 / Под редакцией В.В. Клубовича – Витебск: Изд-во УО «ВГТУ», 2015. С. 253-263.
34. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Романов А.Е. Механизмы образования и роста металлических пентагональных частиц и кристаллов с дефектной структурой и развитой поверхностью // Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т. 1 / В.А. Андреев [и др.]: под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. С. 311-324.
35. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М. Металлические фрагментированные структуры: технология получения и их эволюция в температурных полях // Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т. 1 / В.А. Андреев [и др.]: под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. С. 325-340.
36. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. Функциональные материалы и изделия из них, предназначенные для реализации эффективных нанотехнологий глубокой очистки сточных вод от токсических загрязнений // Актуальные проблемы прочности : монография. В 2-х т. Т. 1. / Алифанов А. В. [и др.]; под ред. В. В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2018. – С. 327-343.

Статьи в других изданиях и тезисы Международных конференций, симпозиумов, семинаров

37. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. Спирально-дисклинационный механизм формирования нитевидных пентагональных кристаллов в процессе электрокристаллизации // Материаловедение, 2008, № 6 С.7-12.
38. А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова Механизм формирования пентагональных микротрубок из стержней в процессе электроосаждения // Материаловедение, № 5, 2009, С. 28-31.
39. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Денисова Д.А., Довженко О.А. и др. Новые металлические функциональные материалы, состоящие из пентагональных частиц, кристаллов и трубок. Часть I. Механизмы образования и особенности строения пентагональных частиц и кристаллов // Журнал функциональных материалов. 2008, №5 С. 163-174.
40. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Сирота В.В., Довженко О.А. и др. Новые металлические функциональные материалы, состоящие из пентагональных частиц, кристаллов и трубок. Часть II. Механизмы образования и особенности строения нитевидных пентагональных кристаллов и трубок // Журнал функциональных материалов». 2008, №6 С. 213-224.
41. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В. Комбинированная методика получения нанопористого материала на основе металла // Материаловедение, №8, 2011, с. 48-51.
42. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Дорогов М.В., Степанов А.С., Романов А.Е. Влияние механической активации и температурных полей на структуру и морфологию поверхности электроосажденной меди // Многофункциональные конструкционные материалы нового поколения сб. статей / Сиб. гос. индустр. ун-т. под общ. ред. В.Е. Громова - Новокузнецк. Изд. центр СибГИУ. 2015. - С.224-234.
43. M.V. Dorogov, O.A. Dovzhenko, N.N. Gryzunova, A.A. Vikarchuk, A.E. Romanov New Functional Materials Based on Nano- and Micro-Objects with Developed Surface // Acta Physica Polonica A 2015. 128(4). P.503-505.
44. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А. К вопросу об увеличении удельной поверхности металлических катализаторов и носителей для них // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. № 1. С. 6-11.
45. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Грызунов А.М., Шафеев М.Р. Металловедческий подход к созданию эффективных низкотемпературных цельнометаллических катализаторов

промышленного и экологического назначения // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 2018. Т. 23. № 122. С. 54-57.

46. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Шафеев М.Р., Грызунов А.М. Условия формирования никелевых микрочастиц с развитой поверхностью // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 2018. Т. 23. № 123. С. 377-379.

47. Викарчук А.А., Дорогов М.В., Тюрков М.Н., Грызунова Н.Н. Комбинированный метод выращивания металлических микротрубок из нитевидных пентагональных кристаллов // Проведение научных исследований в области машиностроения, сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции с элементами научной школы для молодежи/ Тольятти: Изд-во ТГУ, 2009. Часть 3. С. 99-104.

48. А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, М.В. Дорогов Комбинированная технология получения нанопористого материала на основе металла // Сборник материалов VI Международной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций»/ Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2010. С.85-91.

49. А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, М.В. Дорогов, А.Н. Приезжева, А.Е. Романов Функциональные металлические материалы с фрагментированной структурой и развитой поверхностью // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2015): Сборник трудов международной научно – технической конференции. СПб.: Изд – во Политех. ун – та. 2015. С. 251-272.

50. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Мальцев А.В. Исследование поведения металлических фрагментированных структур в температурных полях // Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума (22 - 26 мая 2017 года, Витебск, Беларусь). В 2-х ч. Ч. 1 / под ред. В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. С. 281-283.

51. N.N. Gryzunova, A.A. Vikarchuk, S.V.Stepanov Catalysts for water treatment: method of production, structure and catalytic properties // Proceedings of the Sixth International Environmental Congress (Eight International Scientific – Technical Conference) “Ecology and Life Protection of Industrial – Transport Complexes” Elpit 2017 20-24 September, 2017 Samara – Togliatti, Russia: Edition ELPIT. Printed in Publishing House of Samara Scientific Centre, 2017. pp. 93-99.

52. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В. Специфические нанообъекты на основе металла, материалы и микроизделия из них // V-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ-2010 Сборник трудов конференции. – Москва: МИСиС, 2010. С. 116.

53. Викарчук А.А., Дорогов М.В., Грызунова Н.Н. Механизмы роста металлических нитевидных кристаллов на подложках, содержащих дефекты дисклинационного типа // V Международная школа «Физическое материаловедение» и VI Всероссийская молодёжная научная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» Сборник материалов, Тольятти 2011. С. 7-9

54. Грызунова Н.Н. Исследование влияния состояния и природы подложки на морфологию кристаллов меди, полученных электролитическим способом // VI Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» Сборник материалов, Тольятти Изд. ТГУ, 2013. С.94-96

55. Грызунова Н.Н., Денисова А.Г. Особенности роста медных кристаллов на подложках разной природы // XXII Уральская школа металлургов-термистов «Актуальные проблемы физического металлургии сталей и сплавов» Сборник материалов, Оренбург, 2014. С. 218-220.

56. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Ясников И.С., Грызунов А.М., Шафеев М.Р. Перспективный способ получения микрочастиц меди и материалов из них с развитой поверхностью // XXI Петербургские чтения по проблемам прочности, К 100-летию со дня рождения Л.М Качанова и Ю.Н. Работнова. Сборник материалов, Санкт-Петербург, 2014. С. 33-35

57. Грызунова Н.Н., Мальцев А.В., Тюрков М.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М. Способ получения медных покрытий с развитой поверхностью // Материалы 55-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» Харьков, Украина, 2014. С. 223-224.

58. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В., Романов А.Е. Новые функциональные наноматериалы с развитой поверхностью: технология получения, структура, свойства, области

применения // Перспективные материалы и технологии // сб. материалов международного симпозиума, Витебск, УО «ВГТУ» 2015. – С. 23-24.

59. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. Новые каталитически активные материалы на основе металлов: технология получения, структура, свойства и области применения // Материалы 60 Международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности» Под ред. В.В. Рубаника, Витебск, Беларусь. 2018. С. 300-302.

60. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. Дефекты подложки, имеющие дисклинационную природу – как места роста нитевидных кристаллов // Перспективные материалы и технологии, сборник тезисов Международного симпозиума, Беларусь, Витебск: ЦИТ ВГТУ 2009 - С. 124-125.

61. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Волков А.В., Дорогов М.В. Теоретические основы создания металлических кантилеверов на основе нитевидных пентагональных кристаллов // Физика прочности и пластичности материалов. Сборник материалов XVII Международной конференции/. Самара: Изд-во СамГТУ, 2009. - С.46.

62. Грызунова Н.Н., Дорогов М.В. Физические основы создания металлических кантилеверов из нитевидных пентагональных кристаллов // Актуальные проблемы прочности Сборник трудов XLVIII Международной конференции посвященной памяти М.А. Криштала/. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2009. - С.23-25.

63. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. Диффузионно-дисклинационный механизм формирования из пентагонального стержня микротрубок и игольчатых кристаллов // Актуальные проблемы прочности Сборник трудов XLVIII Международной конференции посвященной памяти М.А. Криштала/. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2009. - С.14-16.

64. Мальцев А.В., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М. Создание развитой поверхности меди методом механоактивации // VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2014) /Сборник тезисов, Черногловка, 2014. С.113.

65. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Тюрков М.Н. Механоактивация в процессе электрокристаллизации металла – как способ получения функциональных слоев, покрытий с развитой поверхностью // Шестая Международная конференция Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов посвященная 90-летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова // сб.тезисов докладов: Москва, МИСиС.2015, С. 110.

66. Грызунова Н.Н., Шафеев М.Р., Денисова А.Г. Особенности получения никелевых покрытий с развитой поверхностью // “Физика прочности и пластичности материалов”: сб. тез. XIX Международной конференции / Ответств. Ред. А.М. Штеренберг – Самара: Самар. гос. тех. ун-т., 2015. С. 116.

67. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Dorogov M.V. Effect of mechanical activation and temperature fields on the structure and surface morphology of electrodeposited copper // Book of the International seminar articles. Edition in Chief: Professor Sc. D., Starostenkov M.D. 2015. С. 69.

68. Шафеев М.Р., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Денисова А.Г., Овечкина Т.А. Влияние морфологии поверхности подложки на особенности электроосаждения частиц никеля // Актуальные проблемы прочности: сборник тезисов LVII Международной конференции, 24-27 мая, 2016 г. / СевГУ. – Севастополь, 2016. – С. 29-30.

69. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Денисова А.Г. Влияние механической активации катода на структуру микрокристаллов растущих в процессе электрокристаллизации металла // Актуальные проблемы прочности: сборник тезисов LVII Международной конференции, 24-27 мая, 2016 г. / СевГУ. – Севастополь, 2016. – С. 247.

70. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В., Романов А.Е. Перспективные материалы с развитой поверхностью, предназначенные для очистки сточных вод промышленных предприятий// Актуальные проблемы прочности: сборник тезисов LVII Международной конференции, 24-27 мая, 2016 г. / СевГУ. – Севастополь, 2016. – С. 27-28.

71. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Денисова А.Г., Шафеев М.Р. Особенности получения многокомпонентных покрытий с развитой поверхностью методами электроосаждения и термообработки // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: сборник тезисов XIV Международной школы-семинара (ЭДС-2016). – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2016. С. 109-110.

72. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Грызунов А.М., Мальцев А.В. Энергоемкие дефектные структуры, полученные методом электроосаждения ГЦК-металлов // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: сборник тезисов XIV Международной школы-семинара (ЭДС-2016). – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2016. С. 122.

73. Грызунов А.М., Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. Использование ДСК для исследования структурно-фазовых превращений в процессе отжига медных кристаллов, содержащих дефекты дисклинационного типа// Proceedings: International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russian (RTAC-2016) (September 16-23, 2016, St.Petersburg, Russia). Vol.I. - St.Petersburg, SPbPU Publisher, 2016. P. 230-234.

74. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Грызунов А.М., Бекин В., Романов А.Е. Пентагональные металлические частицы и кристаллы с высокой реакционной способностью: технология выращивания, структура и свойства // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 4: тез.докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г. С. 100. ISBN – ISBI – 978-5-7691-2450-1.

75. А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, А.Е. Романов Управление через структуру каталитическими свойствами металлических материалов // Фазовые превращения и прочность кристаллов. Сб. тезисов IX Междунар. конф., Черногоровка. 2016. С. 165.

76. Грызунов А.М., Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Мальцев А.В. Структурно-фазовые превращения в медных кристаллах, содержащих дефекты дисклинационного типа в процессе термообработки // Фазовые превращения и прочность кристаллов. Сб. тезисов IX Междунар. конф., Черногоровка. 2016. С. 90.

77. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Овечкина Т.А., Денисова А.Г. Морфология и структура кристаллов меди, содержащих дефекты дисклинационного типа // Физическое материаловедение: VIII Международная школа с элементами научной школы для молодежи; LIX Международная конференция «Актуальные проблемы прочности»: Сб. материалов и конкурсных докладов / отв. ред. А.Ю. Виноградов, Д.Л. Мерсон. - Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. С. 15-16.

78. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Романов А.Е. Особенности структуры и механизмы роста пентагональных объектов электролитического происхождения // Физическое материаловедение: VIII Международная школа с элементами научной школы для молодежи; LIX Международная конференция «Актуальные проблемы прочности»: Сб. материалов и конкурсных докладов / отв. ред. А.Ю. Виноградов, Д.Л. Мерсон. - Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. С. 17-18.

79. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. Новые функциональные металлические материалы на основе пентагональных кристаллов (структура, свойства, область применения) // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» (9–15 июля 2018 г., г. Улан-Удэ). Ч. 1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. С. 157-158.

Патенты и заявки на патенты

80. Патент на изобретение № 2418890 «Способ получения металлического порошка» авторы: Викарчук А.А., Ясников И.С., Дорогов М.В., Грызунова Н.Н. Приоритет изобретения 27.10.2008. Зарегистрирован в ГРИПФ 20.05.2011 (бюл. № 14)

81. Патент на изобретение № 2430200 «Способ выращивания игольчатых кристаллов» авторы: Викарчук А.А., Дорогов М.В., Грызунова Н.Н. Приоритет изобретения 01.10.2009; Зарегистрирован в ГРИПФ 10.04.2011.

82. Патент № 2574629 «Способ получения медьсодержащего материала в виде металлической подложки с нанесенными на нее микрочастицами меди», авторы: Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Романов А.Е., Денисова А.Г., Мальцев А.В., Шафеев М.Р. Зарегистрирован в ГРИПФ 13.01.2016 (бюл. № 4)

83. Патент №2 613553 «Способ создания медных покрытий с развитой поверхностью», авторы: Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Романов А.Е. Дата регистрации: 17.03.2017 (Бюл. № 8)

84. Патент на изобретение № 2674761 «Способ получения анилина и катализатор для него» авторы: Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Бекин В.В., Грызунов А.М. Дата регистрации: 13.12.2018 (Бюл. № 35)

85. Заявка на изобретение № 2018111916 (Дата подачи 02.04.2018) «Способ изготовления фильтрующего элемента с металлической сеткой и устройства для его реализации», авторы: Малкин В.С., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Грызунова Н.Н.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.217.01
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
(протокол № 2 от 26.04.2019 г.)

Тираж 100 экз. Заказ № ____.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
Отдел типографии и оперативной полиграфии
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244