

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Дзидзигури Эллы Леонтьевны «Научно-методические основы исследования кристаллической структуры и свойств нанопорошков переходных металлов», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

Актуальность работы Диссертационная работа Дзидзигури Эллы Леонтьевны посвящена созданию научно-методических основ исследования кристаллической структуры порошков переходных металлов в нанодисперсном состоянии, а также их физико-химических свойств. Необходимо подчеркнуть, что к настоящему времени, несмотря на бурное развитие соответствующей отрасли знаний, многие вопросы, касающиеся особенностей структуры нанодисперсных, и в первую очередь, нанокристаллических материалов, остаются нерешенными. В значительной степени это связано со сложностью определения даже такой фундаментальной характеристики наноматериалов, как размер частиц. Очевидно, что использование физико-химических методов анализа позволяет определить некий средний размер, характеристический для данной системы, при этом различные методы анализа могут давать существенно различающиеся результаты. Немаловажным является и то, что значительное влияние на характеристики материала может оказывать степень его полидисперсности, и данный параметр зачастую не определяется даже в рамках таких широко используемых методов анализа наноматериалов как рентгенофазовый анализ и растровая / просвечивающая электронная микроскопия. Решаемые в представленной диссертации задачи напрямую связаны с созданием унифицированных методов анализа дисперсности нанокристаллических порошков металлов.

Нанокристаллические материалы, даже являющиеся однофазными, в большинстве случаев имеют достаточно сложное строение, и входящие в их состав частицы часто рассматриваются как структуры типа «ядро-оболочка», при этом физические характеристики «ядра» и «оболочки» могут существенно различаться. Не вполне ясно, каковы и как могут быть разделены вклады поверхностных (связанных с границами раздела) и объёмных (связанных с размером частиц) эффектов в физико-химические свойства наноматериалов. Поэтому крайне важным является изучение зависимостей характеристик наноматериалов от их размера вплоть до крупнокристаллического состояния, систематический анализ свойств изолированных наночастиц или компактного твёрдого тела с

зёрнами нанометрового размера с учетом структурных данных. Подобные исследования могут обеспечить практическую возможность создания функциональных материалов с заданными свойствами, в том числе эффективных катализаторов и материалов биомедицинского назначения.

В целом, не будет преувеличением сказать, что масштабное исследование, реализованное Э.Л. Дзидзигури, напрямую связано с ключевыми проблемами современного материаловедения нанодисперсных систем.

Цель работы и задачи, которые были успешно решены в представленной работе, сформулированы четко и лаконично.

Научная новизна и практическая значимость Наиболее важным результатом работы является установление аналитических зависимостей между величинами средних размеров частиц нанопорошков, характеризующихся логарифмически-нормальным распределением по размеру, определенных различными методами. Автором выдвинута гипотеза, что физические свойства наночастиц зависят от размера по закону $F \sim D^{-n}$, где $\frac{1}{2} \leq n \leq 2$. Экспериментально определена зависимость коэрцитивной силы для наночастиц Co (в диапазоне среднеобъемного диаметра 43–86 нм) и показано, что она зависит от размера кристаллов по закону $H_c \sim d^{-2}$. С использованием химических методов получены нанопорошки Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W, обладающие более совершенной кристаллической структурой по сравнению с крупнокристаллическими аналогами. Экспериментально измерены величины периодов кристаллических решёток в металлических наночастицах, которые меньше соответствующих значений для массивных материалов на 0.1–0.6 % в диапазоне размеров $D_{[4.3]}$ от 20 до 75 нм. Впервые экспериментально обнаружено уменьшение величины отношения уширений двух порядков отражения от одной плоскости для нанопорошков Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W до значений меньших, чем разрешено кинематической теорией рассеяния.

Высокая практическая значимость работы напрямую связана с успешным решением системных задач, прежде всего с установлением общих корреляций дисперсность-свойство нанокристаллических металлов, что убедительно свидетельствует о большой ценности работы для решения практических задач в области материаловедения и химической технологии нанодисперсных материалов. В частности, в работе впервые в практику обработки данных порошковой рентгеновской дифракции внедрен метод расчёта распределения областей когерентного рассеяния по размерам (при разработке специализированного программного обеспечения «Diffract»). Это результат, очевидно,

будет очень полезен, поскольку он подразумевает возможность стандартизации методик определения размерных параметров реальных материалов. Предложен способ оценки количественного состава наноразмерных двухкомпонентных твёрдых растворов на основе данных рентгеновской дифракции. Разработан способ расчёта толщины однофазной оксидной плёнки на поверхности сферических наночастиц металлов известной дисперсности. Созданы биологически активные нанопорошки на основе переходных металлов (Fe, Mg, Cu), показавшие высокую эффективность в составе ранозаживляющих и антибактериальных средств. Получены металл-углеродные гетерогенные катализаторы, включающие в себя нанодисперсные твёрдые растворы Pt–Ru, обеспечивающие количественную конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу.

Автором разработан ряд методик, лабораторных работ и учебных пособий, предназначенных для использования в учебном процессе для преподавания специальных дисциплин студентам и магистрантам, обучающимся по направлениям 150100 «Материаловедение и технологии материалов», 150400 «Металлургия», 152100 «Наноматериалы», 210100 «Электроника и нанoeлектроника».

Полученные результаты и сделанные на их основе выводы и обобщения подтверждены комплексом современных методов исследования широкого круга объектов, поэтому достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Текст диссертации изложен на 283 страницах. Список использованной литературы содержит 298 наименований. Автореферат диссертации, а также публикации автора полностью отражают содержание диссертации. Структура диссертации является традиционной. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка использованной литературы, 8 приложений. Для диссертации характерно четкое изложение материала, а также корректная интерпретация экспериментальных данных и теоретических обобщений. После каждой главы даны краткие выводы, в которых подводятся основные итоги и делаются необходимые обобщения.

В первой главе проанализированы основные величины, используемые при характеристике размеров наночастиц; определена взаимосвязь между размерными характеристиками нанопорошков, измеренными с использованием различного аналитического оборудования. Установлены аналитические зависимости между размерными характеристиками нанопорошков с логарифмически-нормальным распределением частиц по размерам.

Во второй главе на основе анализа экспериментальных зависимостей «размер-свойство» показано, что изменение физических свойств при непрерывном монотонном уменьшении размеров материалов происходят по аналитическому соотношению вида $F \sim R^{-n}$, $\frac{1}{2} \leq n \leq 2$. На основе комплексного экспериментального исследования установлено, что размерные характеристики, фазовый состав и магнитные свойства нанопорошков кобальта, полученных различными методами, сильно различаются, в связи с чем невозможна взаимозаменяемость таких нанопорошков для различных технологических приложений.

В третьей главе показано, что структура наноразмерных порошков металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Hf, Pt, Pd), получаемых химическими методами, имеет высокую степень совершенства и приближается к структуре крупнокристаллических материалов с увеличением температуры восстановления и времени выдержки. В наноразмерных порошках металлов обнаружено уменьшение величины отношения уширений двух порядков отражения от одной плоскости до значений меньших, чем разрешено кинематической теорией рассеяния. Показано, что параметры элементарной ячейки для наноразмерных металлов меньше соответствующих значений для массивных материалов: для Ni – на 0.1 % ($D_{[4.3]}$ от 24 до 59 нм, соответственно), для Cu – на 0.2 % ($D_{[4.3]}$ от 20 до 57 нм), для Fe – на 0.15% (при $D_{[4.3]}$ от 43 до 73 нм), для Mo – на 0.25 % (при $D_{[4.3]}$ от 18 до 41 нм), для Co с ГЦК структурой – до 0.6% (при $D_{[4.3]}$ от 28 до 45 нм), для Pt – на 0.9% (при $D_{[4.3]}$ 7 нм), для Pd – на 0.3% (при $D_{[4.3]}$ 7 нм). При этом структура таких наноматериалов обладает высокой термической стабильностью.

В четвертой главе предложен способ оценки состава наноразмерных двухкомпонентных твёрдых растворов на основе анализа результатов рентгенодифракционных исследований.

Пятая глава посвящена практическим приложениям полученных материалов и разработанных методов. В ней предложен способ определения толщины оксидной плёнки на поверхности наночастиц переходных металлов. Определены классы опасности нанопорошков Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W по скорости распространения пламени, пирофорности и склонности к самовозгоранию. Разработаны эффективные ранозаживляющие и антибактериальные лекарственные средства на основе нанодисперсных порошков Fe, Mg и Cu. Определены оптимальные составы металл-углеродных гетерогенных катализаторов на основе наночастиц Pt–Ru, обеспечивающие количественную конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу.

В ходе ознакомления с текстом диссертационной работы, у оппонента возник ряд замечаний и пожеланий, которые изложены ниже.

- 1) К сожалению, в работе не указана степень чистоты исследуемых наноматериалов. Очевидно, что наличие примесей может оказать существенное влияние как на особенности их структуры, так и на функциональные характеристики.
- 2) В диссертации, прежде всего, в главе 1, следовало обосновать выбор веществ, являющихся объектами исследования, а также методов получения соответствующих материалов.
- 3) Результаты, полученные при анализе металлических порошков, содержащих оксидные фазы, методом рентгеновской дифракции, следовало дополнить и подтвердить результатами спектроскопии комбинационного рассеяния света.
- 4) Результаты определения биологической и каталитической активности нанопорошков металлов, приведенные в диссертации, в недостаточной степени сопоставлены с имеющимися в литературе данными об аналогичных характеристиках подобных систем, что затрудняет сравнительный анализ и не позволяет сделать однозначный вывод о том, насколько полученные автором биологически активные материалы и катализаторы превосходят по своей активности известные аналоги.
- 5) В тексте использован ряд не вполне точных и корректных терминов. В частности, термины «агрегат» и «агломерат» в работе рассматриваются как синонимы; неудачными представляются термины «размер фазы», «крупность», «аморфноподобная структура», «пик интенсивности фазы» и некоторые другие.
- 6) В диссертации сделан достаточно важный обобщающий вывод об изменении физических свойств материалов при непрерывном монотонном уменьшении их размеров согласно аналитическому соотношению вида $F \sim R^{-n}$, $\frac{1}{2} \leq n \leq 2$. Следовало уделить особое внимание обсуждению причин ограничения значений показателя степени именно таким диапазоном.
- 7) Автор утверждает (стр. 89 диссертации), что наиболее равновесную кристаллическую структуру должны иметь наноматериалы, полученные химическими методами. На взгляд оппонента, это утверждение весьма спорно, тем

более, что наноматериалы обычно синтезируют при достаточно низких температурах, чтобы избежать процессов роста и спекания отдельных частиц.

- 8) Численные данные, приведенные в виде графиков и таблиц, в большинстве случаев не сопровождаются указанием доверительных интервалов и погрешностей.
- 9) К сожалению, в диссертации отсутствует раздел, содержащий список сокращений и обозначений, используемых в работе.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы, и преследуют своей целью интересную и плодотворную дискуссию по материалам представленного Э.Л. Дзидзигури обширного исследования. Работа хорошо написана и позволяет охарактеризовать автора как высококвалифицированного специалиста, способного планировать и решать сложные и междисциплинарные научные задачи на современном уровне.

Полученные результаты непременно найдут использование в ИОНХ РАН, ИК РАН, ИК СО РАН, ИНХ СО РАН, НИТУ МИСиС, а также при подготовке учебных программ лекционных курсов для студентов Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Московского технологического университета (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), РХТУ им. Д.И. Менделеева и др.

Работа соответствует паспорту специальности 05.16.09 – материаловедение (металлургия), поскольку посвящена установлению фундаментальных закономерностей, характеризующих влияние состава, структуры и технологии получения на свойства материалов, и соответствует этой специальности в пунктах 1 (Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий), 4 (Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой), 6 (Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на образцах и изделиях), 7 (Теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых материалов и технологических процессов их производства,

обработки и переработки. Системы управления качеством, сертификация и аккредитация материалов и технологических процессов).

В целом, по актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по значимости полученных результатов диссертационная работа Э.Л. Дзидзигури полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, по пп. 9–14 Положения о присуждения учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842. Оппонент считает, что Э.Л. Дзидзигури заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (металлургия) за комплексный многофакторный экспериментальный и теоретический анализ структурных особенностей и функциональных характеристик широкого круга металлических наноматериалов в зависимости от размерного фактора.

01.02.2018

Директор Федерального государственного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
доктор химических наук
(специальность 02.00.21 – химия твердого тела),
чл.-корр. РАН
Согласен на обработку персональных данных

тел. +7(495) 952-02-24

e-mail van@igic.ras.ru

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-кт, 31

В.К. Иванов

