

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

24.1.222.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18 декабря 2024 года № 20

О присуждении Федорову Алексею Юрьевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Закономерности формирования и эволюция строения Pt-Au, Pt-Ag, Pd-Au и Pd-In биметаллических наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 16 октября 2024 г. (протокол заседания № 16) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Федоров Алексей Юрьевич, 6 февраля 1997 года рождения, в 2019 году окончил с отличием Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия (специалитет)». В 2023 году окончил очную аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению подготовки

04.06.01 – «Химические науки». Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, академик РАН, профессор Бухтияров Валерий Иванович, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Кузнецов Михаил Владимирович, доктор химических наук, профессор, директор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»;

2. Гуда Александр Александрович, доктор физико-математических наук, заместитель директора, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (ФГБОУ ВО МГУ), г. Москва в своём положительном отзыве, подписанном Локтевой Екатериной Сергеевной, доктором химических наук, доцентом, профессором кафедры физической химии ФГБОУ ВО

МГУ, указала, что “Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК, изложена на 150 страницах, содержит 4 таблицы и 50 рисунков. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, благодарностей, списка сокращений и условных обозначений, списка работ, опубликованных по теме диссертации, и списка литературы, содержащего 244 наименования. <...> Содержание диссертационной работы в полной мере отражено в 3 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень международных систем научного цитирования Scopus и Web of Science. Результаты работы прошли апробацию на четырех всероссийских и международных конференциях. <...> Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается проведением исследований на современном экспериментальном оборудовании, а также публикациями по теме работы в высокорейтинговых научных журналах и обсуждением результатов на международных и всероссийских конференциях. Выводы диссертационного исследования логичны и обоснованы. Нужно отметить, что научный уровень анализа РФЭС спектров и представления результатов заметно выше, чем наблюдающийся даже в публикациях в престижных журналах. <...> Полученные в ходе выполнения результаты можно рекомендовать для использования в научных учреждениях и фирмах, занимающихся синтезом и применением наночастиц металлов в катализе, материаловедении, медицине и других областях. Литературный обзор можно рекомендовать для изучения студентами в ВУЗах в ходе освоения основ физико-химических методов анализа наноматериалов. <...> Диссертационная работа Федорова Алексея Юрьевича «Закономерности формирования и эволюция строения Pt-Au, Pt-Ag, Pd-Au и Pd-In биметаллических наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит» выполнена на высоком научном уровне и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу. Актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, общий объём, структура и содержание работы, а также поставленные цель и задачи и сделанные обобщения и выводы соответствуют требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание

ученой степени кандидата наук согласно пунктам 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции) и п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов», п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4 «Физическая химия». Автор диссертационной работы — Федоров Алексей Юрьевич — заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».”

Соискатель имеет 40 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 7 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 3 работы, также опубликовано 4 тезиса докладов. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 20 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составил 70%.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Fedorov A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Thermally induced surface structure and morphology evolution in bimetallic Pt-Au/HOPG nanoparticles as probed using XPS and STM // *Nanomaterials*. – 2024. – V. 14. – № 1. – P. 57.

2. Fedorov A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Alloying bulk-immiscible metals at the nanoscale: An XPS/STM Study of bimetallic Ag-Pt/HOPG nanoparticles // Applied Surface Science. – 2023. – V. 636. – P. 157872.

3. Fedorov A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Smirnova N.S., Markov P.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Yu., Bukhtiyarov V.I. The effect of CO treatment on the surface structure of bimetallic Pd-Au/HOPG and Pd-In/HOPG nanoparticles: A comparative study // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2022. – V. 29. – P. 100830.

На автореферат и диссертацию поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» от доктора физико-математических наук Турищева Сергея Юрьевича и доктора физико-математических наук Домашевской Эвелины Павловны, замечаний не содержит.

2. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» от доктора физико-математических наук Сдобнякова Николая Юрьевича, содержит замечания:

1) В автореферате автор диссертации приводит данные по распределениям по размерам изучаемых наночастиц, указывается среднее значение, но фактически размерный эффект и его возможное влияние на определяемые физико-химические характеристики не исследуются. На данном этапе возможно ли спрогнозировать изменение каталитических свойств рассматриваемых биметаллических наночастиц на поверхности ВОПГ: если изменить технологию термической обработки (диапазон температур, скорость изменения температуры) или использовать другую газовую среду? Типичные значения средних размеров как будут изменяться?

2) В работе заявлено, что «На основе разработанной методологии для биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ определено соотношение моно- и биметаллических наночастиц». Однако остается неясным, каким образом можно

управлять этим соотношением и насколько присутствие наночастиц одного компонента может влиять на технологические свойства Pt-Au/ВОПГ.

3) Вывод № 4 является весьма интересным как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, но возможные причины различного сегрегационного поведения при разном типе структурного упорядочения для Pd-Au и Pd-In не обсуждаются.

3. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук» от кандидата физико-математических наук Валеева Ришата Галеевича, содержит замечание:

На мой взгляд, не согласуются данные на изображениях СТМ с гистограммами распределения частиц по размерам: ширина СТМ изображений находится в масштабе до 100 нм, а полученные по ним гистограммы отражают размер частиц от 1 до 5 нм.

4. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук от кандидата физико-математических наук Голяшова Владимира Андреевича, содержит замечания:

1) Из текста автореферата остаются неясными детали строения исследуемых наночастиц Au/Pt и Pt/Ag. Указано, что исследуемые системы имеют строение типа ядро-оболочка, однако элементный состав и структура отдельных слоев, а также влияние на них условий получения и последующего отжига детально не обсуждаются.

2) Для изучения влияния газовой среды на строение биметаллических систем были выбраны пары Au/Pd и Pd/In. Возникает вопрос, отличаются ли закономерности формирования таких наночастиц от систем Au/Pt и Pt/Ag, методика получения которых детально исследована в работе, и может ли обнаруженный в системе Au/Pd эффект поверхностной сегрегации в среде CO проявляться в системах Au/Pt и Pt/Ag?

5. Из Федерального государственного бюджетного учреждения Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» от кандидата химических наук Храмова Евгения Владимировича, содержит замечания:

1) Исследуемые объекты рассматриваются в качестве перспективных катализаторов, но не приводится никаких данных о каталитических свойствах полученных частиц. Для рассмотренных биметаллических систем полученные результаты устанавливают зависимость состава, структуры и размера частиц от условий синтеза, но неясно, какие именно варианты структуры и состава представляют наибольший интерес для дальнейших исследований.

2) Неясно также, чем обусловлены соотношения металлов в образцах, заданные в ходе приготовления, были они выбраны произвольно или, например, исходя из соответствия таких соотношений составам разных биметаллических фаз.

3) Методология определения структуры наночастиц на поверхности из данных фотоэлектронной спектроскопии интересна, но требует подтверждения другими структурными методами. Например, формирование монометаллических кластеров может быть подтверждено по данным рентгеновской или электронной дифракции (что возможно для самых крупных частиц, полученных автором, с размерами 5 нм и более). Формирование структурного мотива «ядро-оболочка» может быть подтверждено по координационным числам, которые можно получить из XAS или EELS-спектров, что затруднительно в случае соседних элементов (Pt-Au), но возможно для систем Pt-Ag, Pd-Au и Pd-In.

6. Из Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» от кандидата химических наук Юрпаловой Дарьи Владимировны, содержит замечания:

1) Для AgPt/ВОПГ образцов сообщается о резком снижении поверхностной концентрации серебра при увеличении температуры их обработки от 450 до 500°C,

что объяснено сублимацией серебра. Проводился ли количественный химический анализ образцов для подтверждения этого вывода?

2) С чем связан выбор разной последовательности синтеза для Pt-Au и Pt-Ag образцов? В случае Pt-Au системы, на ВОПГ сначала напыляли серебро, а затем платину, а в случае Pt-Ag образцов, наоборот, сначала проводили нанесение платины, а затем серебра.

3) Почему изменение соотношения компонент в спектрах РФЭС Pt4f для образца Pt_{выс}-Au, выраженное в увеличении доли состояния с энергией связи 71.3 эВ (сплав) относительно состояния с энергией связи 72.0 эВ (металл) при увеличении температуры обработки от 350 до 500°C, не приводит к изменению поверхностного соотношения Pt/Au (рисунок 3)?

4) На рисунке 3 показаны результаты исследования Pt-Au образцов методом РФЭС, начиная с 350°C. Было бы интересно исследовать электронное состояние нанесенных металлов при более низких температурах, чтобы определить условия начала формирования сплава.

7. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова» от кандидата химических наук Спиридонова Александра Михайловича, содержит замечания:

1) Могли ли примеси других газов в используемом СО внести вклад в результаты, представленные в главе V? Применяли ли какие-либо меры контроля чистоты газа до введения в камеру и/или при получении РФЭ-спектров?

2) Выполняли ли апробацию результатов исследования на примере реальных биметаллических катализаторов?

8. Из Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» от доктора химических наук Таран Оксаны Павловны, содержит замечание:

Рисунок 8 - РФЭ-спектры Pd3d5/2 (а) и Au4f7/2 (б) для температурных обработок при 25 и 100 °С обделены вниманием в предшествующем рисунку абзаце. Мысль улавливается, но треть рисунка стоило бы описать.

Все отзывы положительные.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью этих специалистов в области физической химии и физико-химических методов исследования. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлены закономерность формирования и эволюция строения биметаллических наночастиц на основе платины и палладия, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, путём осаждения из газовой фазы и термической обработки (Pt-Au, Ag-Pt), а также адсорбционно-индуцированной сегрегации посредством воздействия газовой среды (Pd-Au, Pd-In);

впервые методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) проведено систематическое исследование влияния условий термической обработки на строение биметаллических наночастиц Pt-Au/ВОПГ и Ag-Pt/ВОПГ;

обнаружено, что частичное формирование сплава в поверхностных слоях биметаллических наночастиц в системе Pt-Au/ВОПГ происходит при её термической обработке до 350 °С, а в системе Ag-Pt/ВОПГ — сразу в ходе термического вакуумного напыления металлов на поверхность ВОПГ;

обнаружено, что при увеличении длительности термической обработки биметаллических наночастиц Ag-Pt/ВОПГ при 350 °С в системе происходит частичная фазовая сегрегация, а повышение температуры обработки до 450 – 500 °С приводит к необратимой сублимации серебра;

на основании экспериментальных данных РФЭС и СТМ, с привлечением теоретических расчетов интенсивностей фотоэлектронных пиков разработана методология исследований строения биметаллических наночастиц, нанесённых на плоский носитель;

проведено сравнительное исследование возможности использования адсорбционно-индуцированной сегрегации при воздействии атмосферы монооксида углерода для настройки состава поверхности биметаллических наночастиц Pd-M двух типов — со структурой твёрдого раствора замещения (Pd-Au) и интерметаллидным сверхструктурным упорядочением (Pd-In): обнаружено наличие сегрегационных эффектов в биметаллических Pd-Au наночастицах и отсутствие значимых изменений в случае наносистемы Pd-In.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлены и систематизированы закономерности формирования и эволюции строения наночастиц в модельных биметаллических системах на основе платины (Pt-Au, Ag-Pt) и палладия (Pd-Au, Pd-In) при воздействии термической обработки и газовой среды на примере монооксида углерода;

разработана методология сопоставления результатов теоретического моделирования интенсивностей РФЭС-сигналов для биметаллических наночастиц, нанесённых на планарный носитель, с экспериментальными данными РФЭС и СТМ.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что:

данные по условиям образования наноразмерных сплавов и их разделения на монометаллические компоненты в биметаллических наносистемах Pt-Au и Ag-Pt могут быть использованы для дальнейшего исследования данных систем в условиях различных реакционных сред в режиме *in situ* и для оптимизации существующих каталитических процессов с их участием;

полученная информация об адсорбционно-индуцированной сегрегации в биметаллической наносистеме Pd-Au/ВОПГ при воздействии атмосферы монооксида углерода может быть использована для усовершенствования эксплуатационных

характеристик реальных биметаллических катализаторов аналогичного состава, нанесённых на углеродные носители, за счёт тонкой настройки поверхностной структуры наночастиц.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с использованием современного экспериментального оборудования, имеющего высокий уровень точности измеряемых параметров; полученные результаты проходили неоднократную проверку на воспроизводимость и согласуются с литературными данными; результаты, представленные в диссертационной работе, опубликованы в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на конференциях всероссийского и международного уровней;

цель проведенного исследования сформулирована на основе подробного анализа литературы: систематизации и обобщения данных по использованию различных методов исследования для изучения строения биметаллических наночастиц на основе платины и палладия;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с представленными в литературе результатами.

Личный вклад соискателя состоит:

в непосредственном участии в планировании и разработке методик экспериментов, анализе полученных данных и литературы, оформлении результатов в виде публикаций в рецензируемых научных журналах; в приготовлении биметаллических образцов Pt-M/ВОПГ (M = Au, Ag) и Pd-M/ВОПГ (M = Au, In); в проведении всех экспериментов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии; в представлении результатов диссертационной работы в виде докладов на всероссийских и международных конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Талзи Евгения Павловича о том, что интересного, нового и неожиданного получилось в работе и о том, как можно использовать результаты работы для дальнейших исследований;

от д.х.н. Коренева Сергея Васильевича о том, для удаления каких примесей проводили первую стадию методики – прогрев образца при 700 °С, для удаления с поверхности кислорода воздуха; как обрабатывали образец до прогрева; по поводу картинки наночастиц и нанокластеров на слайде 13 — какой размер имеют нанокластеры; о том, можно ли зафиксировать отдельные атомы в экспериментах; по поводу слайда 18 – что представляет из себя сам образец, когда напыляли серебро, сразу получали твёрдый раствор – какое в нём количество сплава и каково количество платины; не меняли ли глубину анализа и энергию излучения; о том, как происходило нанесение – как фиксировали температуру 25 °С: когда идёт напыление, происходит ли перегрев; по поводу слайда 22 о том, как объясняли, что золото (палладий) сначала вышли на поверхность, а потом пропали с поверхности – в чём движущая сила процесса обратного перераспределения;

от д.х.н. Мартьянова Олега Николаевича о том, появляются ли карбиды в результате локальных перегревов; о том, что будет наблюдаться, если поменять порядок нанесения металлов в системе Pt-Au; о том, есть ли примеры работ с подобными биметаллическими наночастицами на хорошо охарактеризованных оксидных подложках (сапфире или чём-то другом), ведь есть методы, когда делают тонкую металла на поверхности сапфира (работы из Fritz-Haber), и всё ли так же, всё ли повторяется в этих работах;

от к.ф.-м.н. Юданова Ильи Валерьевича о том, что система Pd-Au находится вблизи термодинамического равновесия в зависимости от условий, которые можно менять, добавляя СО или убирая его, то есть если в отсутствие газовой фазы золото предпочтительно на поверхности, то когда напускают атмосферу СО, на поверхность выходит палладий; другая система (Pt-Ag) тоже находится вблизи термодинамического равновесия, поскольку если на поверхность наносить серебро, которое более устойчиво на поверхности, то оно держится на ней какое-то время,

либо образует кластеры; в случае же системы Pt-Au платину наносили на поверхность золота, но термодинамически предпочтительнее так же, как и в случае Pd-Au, золото на поверхности – не означает ли, что система находится достаточно далеко от термодинамического равновесия и поэтому наблюдается сплав, который на самом деле термодинамически неравновесен, а при продолжении обработки получится такой же эффект, как серебром – золото будет на поверхности, либо соберется в отдельные частицы; у золота поверхностная энергия меньше и оно должно оказаться на поверхности в конце концов – термодинамика в данном случае не меняется, никаких дополнительных компонентов нет, газовой фазы нет – за счёт чего получается такой эффект;

от д.х.н. Степанова Александра Григорьевича о том, исходили ли при постановке задачи из того, что нанесённые биметаллические системы более активны в активации в реакциях окисления, чем массивные биметаллические системы, то есть зачем была поставлена такая задача – её можно было бы понять, исходя из того что нанесённые системы являются более активными в окислении, допустим, CO, и поэтому имело бы смысл такие закономерности исследовать, что являлось бы путём для создания более эффективного нанесённого катализатора, то есть исходя из каких соображений была поставлена задача по выведению закономерностей; о том, исходили ли из того, что исследуемые биметаллические системы более активны в реакциях окисления, чем массивные (если не исходили, значит были какие-то другие соображения);

от к.х.н. Даниловой Ирины Геннадьевны о том, является ли пиролитический графит инертным по отношению к наночастицам или же есть взаимодействие металл-носитель, и какой носитель из реальных предполагается в качестве аналога пиролитического графита, то есть на нём точно будут происходить те же эффекты, что и на пиролитическом графите; о том, что пиролитический графит обладает своими электронными свойствами, то есть всё время может давать электроны в металлическую систему; о том, если брать силикагель из стекловолоконистых материалов или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (наиболее инертный) – будет ли там то же самое или

обязательно нужны электронные свойства, которые есть у углерода, чтобы были такие эффекты;

от д.х.н. Каичева Василия Васильевича о том, что на приведённом слайде указаны энергии связи Pd-Au и Pd-In – наблюдаются сдвиги в 0,28 и 0,44 эВ, то есть экспериментальная точность определения 0,05 эВ – а какова точность метода РФЭС; о том, что для наночастиц, как известно, существует зависимость энергии связи платины, палладия и золота от размера частиц, а в работе размер частиц варьируется, но, тем не менее, на всех графиках наблюдается две компоненты, то есть получается, что нет зависимости энергии связи от размера нанесённых частиц; о том, что в раньше в 80-е годы активно изучали монокристаллы, и там всегда наблюдался так называемый поверхностный сдвиг, то есть у атомов в объёме и на поверхности была различная энергия связи – это было связано с тем, что координация атомов разная (на поверхности координационное число 6 и в объёме – 12), в данной работе же изучали наночастицы, в которых тоже есть атомы на поверхности и внутри наночастиц с разным координационным числом, с разным локальным окружением – тем не менее, не наблюдается ли в этом случае так называемый поверхностный химический сдвиг; о том, будут ли для массивной металлической платины спектры иметь симметричную или асимметричную форму;

от д.х.н. Толочко Бориса Петровича о том, что в работе моделировали систему – реальный катализатор, то есть реальный катализатор – это кластер, который находится на керамике или соответствующей керамической подложке, а моделировали несколько отличающуюся систему, в которой не изолятор и не керамика, а проводящая подложка (пиролитический графит) как было отмечено ранее, а напыляли сплошную плёнку – сама такая система тоже проводящая, и возникают коллективные эффекты проводимости и диффузии, судя по фотографиям – то есть частицы между собой соединены, и при этом получается слой; кроме того, в моделях исключено, что частицы могут залежаться во время различных воздействий – насколько адекватна модель реальной системы и насколько она применима в будущем, как это декларируется; о том, что модельные системы не полностью

адекватны реальной каталитической системе; о том, что в актуальности темы исследования написано, что на первый план в соответствующих фундаментальных исследованиях выходят методы контроля и тонкой настройки поверхностной структуры в каталитических системах, однако в данной работе не применяли структурные методы: например, утверждается, что образовался твёрдый раствор – есть ли доказательства этого, снимали ли рентгенограмму, видели ли смещение пиков – в работе этого нет, может быть, это было сделано, но не описано; о том, что возможно образование большого количества фаз во всех системах, кроме Pd-Au – наблюдали ли их с помощью рентгеноструктурного анализа, ведь в работе почему-то отсутствуют рентгеноструктурные исследования в подтверждение сделанных предположений: например, утверждается, что образовался твёрдый раствор – структурных доказательств этого нет, а ведь это очень важно и нужно; образовалась новая фаза – нет рентгеноструктурных доказательств, то есть почему в работе не использовали структурные методы; о том, почему не использовали EXAFS и поверхностный EXAFS;

от д.х.н. Тихова Сергея Федоровича о том, какого размера была пластинка, на которую наносили металлы, и какое общее количество металла наносили на эту пластинку, и о том, что наносили очень мало, а большинство структурных методов не сможет помочь идентифицировать это;

от д.х.н. Чеснокова Владимира Викторовича о том, что в спектре платины 72 эВ – это металл, а 71,1 эВ – это сплав, но это может быть связано с размерным эффектом, потому что присутствуют частицы разных размеров, а когда размер частиц уменьшается, сдвиг изменяется; о том, что изменение соотношения сплав : металл в спектре может связано с изменением размеров при прокаливании.

Соискатель Федоров А.Ю. согласился с замечаниями, дал ответы на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

По поводу вопросов д.х.н. Талзи Евгения Павловича пояснил, что целью работы было установление закономерностей формирования и эволюции строения для наносистем. Системы, в том числе и порядок нанесения выбирали на основании того,

что для массивных систем уже всё было исследовано, изучено. В случае наночастиц были отдельные статьи о том, что можно приготовить сплавные наночастицы с описанием методик, частицы со структурой ядро-оболочка, а в данной работе были проведены именно систематические исследования того, как термическая обработка сказывается на строении наночастиц, в работе сравнивали это и проводили корреляции с массивными системами. Вторая часть работы была посвящена сравнительному исследованию адсорбционно-индуцированной сегрегации, в первую очередь были определены условия для сегрегации: в каких условиях необходимо проводить обработку в среде СО в режиме *ex situ*, чтобы добиться протекания сегрегационного процесса. Последнюю часть работы можно использовать для того, чтобы проводить предобработку, перед тем как обрабатывать систему уже в реакционной среде, собственно, в этой работе были определены условия этой предобработки.

По поводу вопросов д.х.н. Коренева Сергея Васильевича пояснил, что после прогрева регистрируется обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр, в котором наблюдается только сигнал от углерода. Если занести образец с атмосферы и тоже зарегистрировать фотоэлектронный спектр, то в нём в первую очередь, помимо углерода, будет сигнал от кислорода. При этом сначала проводится механическая очистка, то есть механическое удаление слоёв графита с помощью скотча, затем уже удаление кислорода посредством прогрева. По поводу размера нанокластеров указал, что в образцах присутствовали кластеры размером до 1 нм, в том числе и размером в десятки атомов, однако с помощью этого метода невозможно зафиксировать отдельные атомы. По поводу образца в результате напыления серебра пояснил, что в нём сразу происходит частичное формирование сплава, по данным спектров в образце соотношение сплав : металл составляет порядка 75 на 25 процентов, то есть 3 к 1. Отметил, что с помощью метода РФЭС для наночастиц такого размера (фактически средний размер наночастиц в образцах 3 нм) примерно 70% сигнала фиксируют от самого верхнего атомного слоя. По поводу глубины анализа пояснил, что использовали фиксированную энергию излучения. По поводу

фиксации температуры пояснил, что в экспериментах с прогревом её фиксировали с помощью термопары и в ходе напыления также производили фиксацию температуры с помощью термопары; что касается локальных перегревов отметил, что они могли происходить в ходе напыления, и это могло сказываться на температуре. По поводу выхода палладия на поверхность и его обратной миграции пояснил, что при обработке в СО при 25 °С происходит поверхностная сегрегация палладия, затем после обработки в СО больше палладия выходит на поверхность, а дальше идёт обработка уже в сверхвысоком вакууме при 450 °С, то есть в отсутствие СО – при этом фактически десорбируется СО с поверхности и происходит обратное перераспределение, то есть снова смешение компонентов. Указал, что термодинамически устойчивое состояние системы – это твёрдый раствор замещения со случайным распределением элементов, то есть если изначально на поверхности были только атомы палладия (утрировано), то в ходе прогрева в сверхвысоком вакууме фактически идёт движение в сторону термодинамического равновесия.

По поводу вопросов д.х.н. Мартянова Олега Николаевича пояснил следующее. По поводу образованию карбидов отметил, что по данным РФЭС этого не происходило при том, что сигнал C1s всегда регистрировали. По поводу изменения порядка нанесения металлов для системы Pt-Au отметил, что такие эксперименты проводили: сначала наносили платину, следом – золото, в этом случае какого-то существенного изменения атомных отношений не было. По поводу примеров работ с подобными биметаллическими наночастицами на хорошо охарактеризованных оксидных подложках отметил, что такие работы есть, в них тонкая пленка металла находится на поверхности носителя, то есть это по сути уже массивные системы, и добавил, что для системы Pd-Au были подобные изменения, что и в данной работе.

По поводу вопросов к.ф.-м.н. Юданова Ильи Валерьевича пояснил, что в работе был использован такой порядок нанесения (сначала золото, потом платина); если проводить термическую обработку, например, более длительно, то изменений в долях сплавного и металлического состояний, какого-то дальнейшего их движения уже не будет наблюдаться. Указал, что надо учитывать тенденцию к разделению

платины и золота, то есть то, что они стремятся сегрегировать друг от друга – есть такая компонента в данном случае.

По поводу вопросов д.х.н. Степанова Александра Григорьевича пояснил, что исследованные системы используются в виде наночастиц в различных реакциях, которые были перечислены в начале доклада. Отметил, что в работе было по сути два подраздела – термическая обработка и газовая среда; для нанесённых систем пытались понять, какие будут получаться структуры, то есть как будет изменяться отношение элементов, будет ли наблюдаться образование сплава или не будет и в какой степени, а дальнейшим логичным шагом было бы проведение экспериментов в режиме *in situ*, то есть рассмотрение выбранных систем в каких-то реакционных средах. Указал, что основной гипотезой было то, что для нанесённой Pd-Au системы сначала проводили термическую обработку, рассматривали, что образуется твёрдый раствор замещения, в том числе с использованием синхротронного излучения, то изучали, как поменяется распределение компонентов на разных глубинах, а затем переходили уже к *in situ* исследованию низкотемпературной реакции окисления CO, уже зная что конкретные условия образования твёрдого раствора замещения, что частица по данным используемых методов однородная, и дальше рассматривали её уже в какой-то реакционной среде; в данной работе по сути была проведена первая часть: искали условия, при которых можно получить сплавную частицу, или же заключали, что этого не удаётся добиться термической обработкой из-за протекания сегрегации. Указал, что при постановке задачи исследования не исходили из того, что исследуемые биметаллические системы более активны в реакциях окисления, чем массивные.

По поводу вопросов к.х.н. Даниловой Ирины Геннадьевны отметил, что взаимодействие металл-носитель слабое, а насчёт реальных носителей указал, что наиболее логичным было бы рассматривать какие-то углеродные носители; указал, что взаимодействие металла и носителя как таковое не исследовали, то есть использовали только один модельный носитель, пиролитический графит. Отметил, что пиролитический графит может давать электроны в металлическую систему. По

поводу использования других носителей пояснил, что, безусловно, нужно проверять на реальных составах, но отметил, что с помощью метода РФЭС в первую очередь следили за изменением состава поверхности, то есть за поверхностью наночастиц и за перераспределением элементов в поверхностных слоях – упор был сделан на это, а не на взаимодействие с носителем и влияние носителя.

По поводу вопросов д.х.н. Каичева Василия Васильевича пояснил, что на слайде приведены не энергии связи по данным РФЭС, не их сдвиги, а энергии связи между атомами в данных биметаллических системах. Указал, что точность определения положений энергий связи в методе РФЭС составляет плюс-минус 0,05 эВ. Пояснил, что спектры раскладывали на два состояния – металлическое и сплавное, и положение металлического состояния фиксировали, и при разных термических обработках оно было зафиксировано; когда присутствуют монометаллические наночастицы платины, например, в системе Pt-Au – напылили в качестве второго металла платину, и в ходе первой же термической обработки при 350 °С они будут спекаться, то есть будет происходить какое-то изменение размеров, что, конечно, будет сказываться на энергии связи, однако в работе не было цели прецизионно точного определения соотношения сплавного и металлического компонентов, то есть долей этих состояний – был важен именно тренд на их изменение. По поводу поверхностного химического сдвига в спектрах платины отметил, что в упомянутых работах 80-х годов 72,5 эВ – это положение для атомов в объеме (массивные) и 71,4 эВ – для поверхностной платины, то есть они отличаются где-то на 1 эВ; в данной же работе были попытки выделить эти два состояния для платины и использовать данное разложение в ходе следующих этапов работы, но надо понимать, что не только это будет влиять, но еще и эффекты конечного и начального состояния также влияют на асимметрию, а отделить влияние упомянутых эффектов и эффекта того, что атомы на поверхности и в объеме будут иметь разные энергии связи, проблематично; отметил также, что в системах есть нанокластеры, которые в спектрах платины не выделяли, однако для них тоже будет сильный сдвиг в сторону больших энергий связи – это всё в комплексе даёт такую картину, и было

решено описывать спектры платины в таком виде, одним пиком. По поводу спектров для массивной металлической платины указал на их асимметричную форму.

По поводу вопросов д.х.н. Толочко Бориса Петровича пояснил, что для аппроксимации результатов на реальные системы, безусловно, нужно проводить отдельные эксперименты, в том числе и проводить эксперименты в режиме *in situ* сначала для модельных систем, чтобы понять, как они ведут себя в реакционной среде, а затем уже дальше тестирование каких-то реальных образцов. Что касается конкретных отличий модельных систем, которые были использованы, и реальных образцов, отметил, что всё зависит от природы рассматриваемых реальных образцов: если есть какая-то проводящая подложка, то при переносе этих результатов на какие-то реальные образцы, пористые оксидные носители, такая проблема несоответствия может возникнуть; что касается переноса на какие-то аналогичные системы, то конкретных исследований для реальных систем не проводили. Пояснил, что, например, для в случае Pd-Au аналогичные эффекты наблюдались и для реальных систем; если взять палладий и индий, реальные образцы, то же самое: в качестве подложки брали Al_2O_3 , моделировали разные условия, смотрели в том числе адсорбционно-индуцированную сегрегацию – эффекты совпадали, то есть это позволяло провести сегрегацию и эффективно повлиять на проведение каталитической реакции; в случае с Pt-Au и Pt-Ag системами таких исследований для аналогичных реальных образцов не было. По поводу отсутствия использования структурных методов в работе пояснил, что причиной было то, что это наночастицы, и данные методы просто не будут применимы к наночастицам, ведь рентгеноструктурный анализ все-таки предназначен для монокристаллов, либо для порошковых образцов, а в данной работе были системы с подложкой, на которую были нанесены наночастицы, а интересовало именно строение поверхности. Отметил, что в работе старались аккуратно подходить к термину «структура», потому что в данном случае если и говорили о структуре, то только о структуре поверхностных слоёв, а об объёмной структуре в принципе нельзя говорить с использованием поверхностно-чувствительных методов исследования, как,

собственно, РФЭС, то есть в данном случае в принципе не будет применим метод рентгеноструктурного анализа или какие-то подобные структурные методы исследования. По поводу использования EXAFS отметил, что для таких систем, как наночастицы, нанесённые на пиролитический графит, каких-либо удовлетворительных результатов при исследовании методом EXAFS не получается.

По поводу вопросов д.х.н. Тихова Сергея Федоровича пояснил, что пластинка, на которую наносили металлы, имела сантиметровые размеры, а общее количество металла, которое наносили на эту пластинку, не оценивали.

По поводу вопросов д.х.н. Чеснокова Владимира Викторовича пояснил, что когда проводили термическую обработку какой-то конкретной приготовленной системы, появлялся дополнительный компонент – дополнительно это смотрели по изменению атомного отношения, по спектрам Au4f (там сдвиги в принципе меньше – если для одного образца ещё можно оперировать статистической значимостью того, что действительно происходит перераспределение элементов, то для другого образца были совсем небольшие сдвиги) – вообще именно на основании комплексной информации судили об образовании сплава. Если взять обработку при 350 °С, то происходит спекание наночастиц, если далее обрабатывать систему при 400 °С, то уже не ожидается продолжения такого же эффекта спекания: за один час происходит основная часть этого процесса спекания, и дальше уже не ожидается влияния такого размерного эффекта, то есть дальнейшие эффекты связаны именно с перераспределением элементов в том, что получилось. Отметил, что если говорить об обработке при 580 °С, то размер действительно менялся: видно, что выше 500 °С происходит и изменение атомного отношения, связанное со спеканием, но если остановить термическую обработку на температуре 500 °С, то на основании микроскопии (проводили отдельные эксперименты, в которых смотрели за размерами частиц) делали вывод о том, что размеры частиц не менялись, то есть само распределение – как средний размер частиц, так и дисперсия распределения – не менялись.

На заседании 18 декабря 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Федорову А.Ю. ученую степень кандидата химических наук за решение задачи установления закономерностей формирования и эволюции строения биметаллических наночастиц на основе платины и палладия, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, в результате термической обработки (Pt-Au, Pt-Ag) и воздействия газовой среды (Pd-Au, Pd-In). Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Федорова А.Ю. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 10 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали «за» – 18, «против» – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета,
д.х.н.

Олег Николаевич Мартьянов

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

18 декабря 2024 г.