

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Федорова Алексея Юрьевича «Закономерности формирования и эволюция строения Pt-Au, Pt-Ag, Pd-Au и Pd-In биметаллических наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Биметаллические катализаторы привлекают большой интерес, поскольку их использование во многих случаях приводит к существенному улучшению каталитических свойств в сравнении с монометаллическими аналогами. Несмотря на большое число публикаций, посвящённых использованию биметаллических катализаторов в отдельных реакциях, высокую актуальность имеет разработка методов целенаправленного формирования активных центров на поверхности каталитически активных систем. При этом систематическое исследование реальных биметаллических катализаторов, как правило, осложнено низким содержанием активного компонента и развитой морфологией, ввиду чего перспективным является использование модельных систем, состоящих из биметаллических наночастиц, нанесённых на планарный носитель, например, высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Такие системы хорошо подходят для изучения комплексом поверхностно-чувствительных физико-химических методов и могут быть эффективно задействованы в исследовании возможностей тонкой настройки структуры поверхности. В связи с этим диссертационная работа Федорова Алексея Юрьевича является **актуальной** и носит высокую фундаментальную ценность. **Целью** данной работы служит установление 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). Основными **методами** исследования в работе выступают рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).

Научная новизна представленной диссертационной работы заключается в установлении закономерностей в эволюции строения биметаллических наночастиц Pt-Au/ВОПГ и Ag-Pt/ВОПГ в результате термической обработки, а также биметаллических наночастиц Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ при воздействии газовой среды на примере монооксида углерода. Отдельная часть работы посвящена разработке методологии

исследования биметаллических наночастиц, нанесённых на планарные носители, используя экспериментальные данные РФЭС и СТМ. **Теоретическая и практическая значимость** работы состоит в определении условий формирования поверхностных сплавов и сегрегации компонентов для исследованных биметаллических систем, что может быть полезно для тонкой настройки структуры поверхности биметаллических катализаторов аналогичного состава в рамках их предобработки перед проведением каталитических превращений, а также для оптимизации уже существующих каталитических процессов.

Цель представленной диссертационной работы, поставленные задачи и полученные результаты соответствуют 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».

Диссертационная работа Федорова Алексея Юрьевича состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка работ, опубликованных по теме диссертации, и списка литературы. Работа изложена на 150 страницах, содержит 4 таблицы и 50 рисунков, а также список литературы (244 источника).

Во **введении** к диссертационной работе отображена актуальность темы исследования, степень её разработанности, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, поставлена цель и определены задачи работы, изложены положения, выносимые на защиту, приведена информация о методологии и методах исследования, личном вкладе автора, достоверности результатов исследования, а также апробации работы и публикациях.

Литературный обзор составляет **первую главу** диссертации и состоит из четырёх частей, посвящённых биметаллическим наночастицам, физическим основам и принципам

методов РФЭС и СТМ и применению этих методов для исследования биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит. Подробно рассмотрены термодинамические факторы, обуславливающие образование наноразмерных сплавов, дана классификация биметаллических систем по характеру смешиваемости составляющих их компонентов.

Во **второй главе** описаны использованные в работе методики приготовления биметаллических образцов и их исследования в условиях термической обработки и воздействия атмосферы монооксида углерода. Также приведены режимы регистрации РФЭС-спектров и СТМ-изображений, указаны параметры обработки соответствующих экспериментальных данных.

Следующие три главы диссертации посвящены обсуждению результатов работы. В **третьей главе** приведены результаты исследования строения биметаллической системы Pt-Au/ВОПГ с ограниченной смешиваемостью компонентов, в том числе в условиях термической обработки. Для биметаллических наночастиц со структурой ядро-оболочка в приготовленных образцах разработана методология оценки толщины оболочки по совокупности данных РФЭС и СТМ, которая обобщена и сформулирована для применения к другим системам аналогичного строения. Показано, что при термической обработке образцов Pt-Au/ВОПГ в поверхностных слоях биметаллических наночастиц формируется сплав платины и золота, что сопряжено с преодолением разрыва смешиваемости за счёт размерного эффекта.

Четвёртая глава посвящена РФЭС- и СТМ-исследованию другой системы на основе платины, характеризующейся ограниченной смешиваемостью компонентов — Ag-Pt/ВОПГ. По данным РФЭС преодоление разрыва смешиваемости с образованием некоторого количества поверхностного сплава платины и серебра произошло уже на этапе приготовления образцов. При этом термическая обработка этих образцов при температурах до 400 °С не привела к значимым изменениям в строении биметаллических наночастиц, а при дальнейшем повышении температуры происходило разрушение их структуры за счёт выхода атомов серебра из твёрдой фазы. Увеличение времени термической обработки при 350 °С вызывало частичную фазовую сегрегацию в образцах с образованием отдельных монометаллических наночастиц серебра. Все результаты, описанные в главе, были получены на основании подробного анализа экспериментальных данных СТМ и РФЭС.

В **пятой главе** рассмотрено влияние газовой среды (монооксида углерода) при разных температурах на строение двух биметаллических наносистем с разным типом структурного упорядочения — твёрдого раствора замещения Pd-Au и интерметаллического соединения Pd-In. Все эксперименты были проведены в режиме *ex situ* в камерах фотоэлектронного спектрометра. Провести тонкую настройку поверхности за счёт перераспределения металлических компонентов удалось лишь для образца Pd-Au/ВОПГ: в результате его обработки в среде монооксида углерода происходила адсорбционно-индуцированная сегрегация с выходом палладия на поверхность, причём с повышением температуры обработки степень перераспределения элементов росла.

Выводы диссертационной работы отражают её содержание и основываются на полученных результатах, **достоверность** которых не вызывает сомнений. Результаты диссертации представлены в 3 **публикациях** в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК и индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. Работа прошла апробацию на 4 международных и всероссийских конференциях.

В качестве **замечаний и вопросов** к диссертационной работе можно отметить следующее.

1. На странице 4 в разделе Введение автор указывает «Для анализа состава поверхности таких биметаллических систем могут использоваться различные поверхностно-чувствительные методы исследования (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, EXAFS-спектроскопия и др.)». Следует отметить, что в общем случае методы EXAFS спектроскопии не являются поверхностно-чувствительными, если не используется метод регистрации выхода электронов для мягких краёв поглощения.

2. На странице 23 Литературного обзора проводится обсуждение теоретических методов для определения термодинамической стабильности конфигурации атомов в наночастицах. Автор замечает «...простой расчёт энергий для всех возможных гомотопов представляет фактически невыполнимую задачу [43]. Чтобы обойти эту проблему, используют топологический подход, в рамках которого ...». Следует отметить, что в рамках подходов Монте-Карло и молекулярной динамики на основе потенциалов типа ReaxFF [J. Phys. Chem. C 2024, 128, 7, 3054–3063] существует возможность исследования равновесного распределения атомов и их динамики в биметаллических наночастицах, состоящих из тысяч атомов без каких-либо топологических ограничений.

3. В работе рассматриваются процессы сегрегации в наночастицах AuPd и InPd в атмосфере CO. Обработка синтезированных образцов монооксидом углерода при заданной температуре позволяет управлять свойствами поверхности наночастиц и, следовательно, влиять на их каталитическую активность. Однако катализаторы на основе таких составов применяются многокомпонентных реакционных смесях в процессах жидкофазного гидрирования алкинов, восстановления NO, прямого синтеза H₂O₂, гидродесульфуризации и других. Для каких реакций автор ожидает стабильности полученных атомных конфигураций методом из главы 5? Что будет происходить по мнению автора работы со структурой наночастиц в реакциях, которые были перечислены в качестве практического применения исследуемых объектов?

4. На рисунке 31 после 3го этапа термической обработки автор не показал схематично процесс агрегации монометаллических наночастиц платины, который обсуждается в тексте работы, из-за чего складывается впечатление, что результатом термической обработки являются только биметаллические наночастицы Pt-Au.

5. Автор ответственно подходит к анализу распределений наночастиц по размерам по данным СТМ и использует статистические критерии для идентификации типа распределений. Однако статистическому анализу разложения спектров XPS в тексте диссертации уделено меньше внимания. Является ли использование трёх компонент на спектре рис.33б оправданным? Какая погрешность определения концентрации каждой компоненты? Помогает ли метод двойного дифференцирования установить наличие трёх компонент?

Высказанные замечания **не снижают** высокого уровня и ценности результатов исследования и носят дискуссионный характер. Трактовка результатов достаточно обоснована, а выводы соответствуют поставленным задачам. Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертационной работы. Структура и объём диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам, представляемым на соискание степени кандидата химических наук. По актуальности, достоверности и новизне полученных результатов, а также объёму и уровню выполненных исследований 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» полностью **соответствует** требованиям пп. 9 – 14 «Положения о присуждении

ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а её автор, Федоров Алексей Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук (01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика)

Заместитель директора Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24

тел. +7

e-mail:

Гуда Александр Александрович

18.11.2

Подпись Гуды А.А. заверяю.