

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

Диссертационная работа Федорова Алексея Юрьевича посвящена исследованию биметаллических наночастиц на основе платины и палладия, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. Известно, что биметаллические катализаторы проявляют лучшие каталитические свойства по сравнению со своими монометаллическими аналогами в целом ряде промышленно значимых реакций, таких как селективное окисление спиртов, низкотемпературное окисление монооксида углерода и многие другие. В связи с этим разработка методов тонкой настройки поверхностной структуры гетерогенных биметаллических катализаторов представляется чрезвычайно актуальным направлением исследований в области катализа и физической химии, а систематическое исследование эволюции строения каталитически активных биметаллических наночастиц под действием внешних факторов (температура, газовая среда и другие) может помочь в оптимизации важных каталитических процессов. Таким образом, данная диссертационная работа, **целью** которой является 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), является **актуальной** как с практической, так и с научной точки зрения.

Научная новизна диссертационной работы состоит в установлении закономерностей влияния условий термической обработки на строение биметаллических наночастиц Pt-Au/ВОПГ и Ag-Pt/ВОПГ и разработке методологии исследования биметаллических наночастиц, нанесённых на планарные носители, по совокупности экспериментальных данных РФЭС и СТМ. Кроме того, соискателем впервые методом РФЭС в режиме *ex situ* изучены возможности использования адсорбционно-индуцированной сегрегации в атмосфере монооксида углерода для целенаправленного изменения структуры поверхности наночастиц, нанесённых на ВОПГ, на примере твёрдого раствора замещения Pd-Au и интерметаллического соединения Pd-In.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в определении важных закономерностей, связанных с эволюцией строения биметаллических наночастиц Pt-Au/ВОПГ и Ag-Pt/ВОПГ в ходе термической обработки, а также Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ при обработке в атмосфере монооксида углерода. Полученные в работе результаты и выводы могут быть полезными для дальнейшего исследования данных систем с использованием РФЭС в режиме *in situ*, а также для оптимизации эксплуатационных характеристик реальных биметаллических катализаторов аналогичного состава. Результаты диссертационной работы можно рекомендовать к применению в научных и промышленных организациях, связанных с использованием биметаллических наночастиц в катализе и материаловедении.

Представленная автором диссертационная работа оформлена в полном соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объём диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам, представляемым на соискание степени кандидата химических наук. Работа изложена на 150 страницах, содержит 4 таблицы и 50 рисунков, состоит из введения, 5 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка работ, опубликованных по теме диссертации, и списка литературы, который содержит 244 наименования.

Во **введении** приводится актуальность темы работы, её степень разработанности, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, положения, выносимые на защиту, обозначены личный вклад автора и степень достоверности результатов исследования.

Первая глава является литературным обзором, состоящим из четырёх частей. Сначала автор рассматривает биметаллические наночастицы с точки зрения морфологии, термодинамических и кинетических аспектов формирования, а также применения в гетерогенном катализе. Обсуждается классификация типов биметаллических систем по критерию смешиваемости их компонентов, описывается влияние размерного эффекта на процессы образования сплава для систем с ограниченной смешиваемостью составляющих. Далее автор подробно излагает физические основы методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), а также особенности, связанные с применением этих методов для исследования наносистем. Литературный обзор завершается обсуждением результатов ранее проведённых исследований, посвящённых биметаллическим наночастицам, нанесённым на ВОПГ, и формулированием мотивации к выполнению данной работы.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть и содержит описание методик приготовления моно- и биметаллических образцов и процедур их обработок при нагревании и в газовой среде, подробное описание параметров измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров и СТМ-изображений, а также обработки первичных экспериментальных данных.

В последующих главах диссертации представлены результаты работы и их обсуждение. **Третья глава** посвящена изучению строения биметаллической системы Pt-Au/ВОПГ и его эволюции в результате термической обработки. С помощью анализа РФЭС спектров автором показано, что, несмотря на наличие широкого разрыва смешиваемости на фазовой диаграмме для массивной системы Pt-Au, при термической обработке образцов Pt-Au/ВОПГ происходит частичное образование поверхностного сплава. На примере приготовленных биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ построена методология определения толщины оболочки в биметаллических наночастицах со структурой ядро-оболочка и долей моно- и биметаллических наночастиц в биметаллических образцах, приготовленных путём последовательного нанесения металлов.

В **четвёртой главе** рассматривается ещё одна система с ограниченной смешиваемостью компонентов, Ag-Pt/ВОПГ. На основании анализа РФЭС-спектров образование некоторого количества поверхностного сплава продемонстрировано автором уже на стадии приготовления биметаллических образцов, в то время как термическая обработка этих образцов при 350 – 400 °С не вызвала значимого перераспределения элементов. Изменение условий температурной обработки привело к интересным эффектам, связанным с трендом на разделение платины и серебра, вытекающее из термодинамических соображений: так, повышение температуры обработки вело к сублимации серебра и разрушению структуры биметаллических наночастиц, а увеличение продолжительности обработки при 350 °С вызывало частичную фазовую сегрегацию с отделением части монометаллических наночастиц серебра в индивидуальном виде.

Пятая глава содержит результаты сравнительного исследования двух биметаллических систем, относящихся к разным типам структурного упорядочения (твёрдый раствор замещения Pd-Au и интерметаллическое соединение Pd-In) при обработке в среде монооксида углерода при разных температурах в режиме *ex situ*. На примере двух выбранных систем автор исследовал гипотезу о том, что за счёт некоторой газовой среды можно влиять на поверхностную структуру наночастиц (эффект адсорбционно-индуцированной сегрегации). На основании анализа данных РФЭС автором показано наличие сегрегационных эффектов с миграцией атомов палладия на поверхность

для образца Pd-Au/ВОПГ и отсутствие значимых изменений состава поверхности для образца Pd-In/ВОПГ в результате обработки в атмосфере CO.

Выводы, сформулированные по итогам работы, полностью отражают её содержание и поставленные задачи. **Обоснованность и достоверность** результатов исследования не вызывают сомнений, что обеспечивается применением современных физико-химических методов исследования поверхности (РФЭС, СТМ), сопоставлением полученных данных с литературой, **публикациями** результатов диссертации в 3 статьях в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus, а также представлением работы на 4 международных и всероссийских конференциях.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания и вопросы**.

1. Почему в работе не использовался РФЭС с угловым разрешением? Это позволило бы более корректно восстановить профиль распределения элементов по глубине и повысить чувствительность к поверхности вплоть до 1 нм, уменьшив вклад от подложки ВОПГ. Полагаю, что представленные математические модели могут быть согласованы и уточнены на основе угловой информации РФЭС.
2. В методическом разделе диссертации отмечается, что СТМ проверялась на чистых поверхностях ВОПГ и Si(111)-(7x7). Следовало бы привести в работе СТМ-изображения с атомным разрешением поверхности чистой ВОПГ, после ионной обработки и после отжига в вакууме и доказать тезис, что отжиг приводит к “залечиванию” межплоскостных дефектов ВОПГ. Сопоставление СТМ-изображений поверхностей Pt-Au/HOPG на рис. 20 и 30 до и после отжига не позволяет утверждать, что факт “залечивания” имеет место. Для этого требуются СТМ-изображения с более высоким разрешением и топологические СТМ-профили, почему они не приводятся? Использование Pt-Ir СТМ-игл предполагает риск двойникования (и более) изображений за счет двух-трех вершин иглы вместо единственной. Следует доказать, что качество представленных изображений соответствует заявленным атомарным характеристикам микроскопа. В противном случае, СТМ-изображения и гистограммы распределения частиц по размерам оставляют вопросы.
3. Имеются вопросы следующего характера. Приводимые проценты концентраций металлов по отношению к углероду из ВОПГ-подложки в таблицах варьируются для изучаемых систем от 0.008 до 0.0023. Это очень малые концентрации металла на поверхности, из СТМ-изображений складывается впечатление о более высокой

концентрации металлов. При этом аналогичное соотношение Ag/C после ионной подготовки заявляется на уровне 0.001. То есть примесного аргона в подслое ВОПГ почти половина от золота на поверхности в системе $Pd-Au/ВОПГ$ (таблица 4). Отмечается, что после отжига в атмосфере CO отношение Au/C в этой системе уменьшается на 3% (стр.114). Возможно ли оперировать столь малыми изменениями концентраций при исключительно малых концентрациях металлов и на фоне большой доли примеси аргона в поверхностных слоях. Позволяет ли точность метода РФЭС определять концентрационные соотношения с точностью десятитысячных (Табл. 4). Это же относится и к соотношениям долей различных состояний металлов с точностью в проценты, полученных математическим разложением спектров на составляющие. Здесь присутствует отчасти субъективный “авторский” подход и точность не может быть высока. В работе следует внимательно отнестись к вопросам точности приводимых цифровых значений и определить доверительные интервалы на всех графиках и таблицах.

4. Экспериментальные исследования и теоретические расчеты и модели в представленной работе предполагают поверхность ВОПГ идеально структурированной с созданными ионным травлением поверхностными дефектами; полученная поверхность после адсорбции атомов металлов и роста металлических частиц, отжигается в вакууме, в частности, для залечивания межплоскостных дефектов (стр.53). В математической модели наночастиц металла на поверхности не учитывается углеродная подложка. В то же время, в обзорной главе и в имеющейся литературе приводятся данные об интеркаляции атомов напыленного серебра и золота под поверхность графита (графена) при термическом нагреве в вакууме. Можно допустить, что этот процесс усиливается на разрушенной ионным пучком Ar^+ поверхности ВОПГ. Таким образом, вывод о снижении концентрации серебра в системе $Ag-Pt/ВОПГ$ после отжига при $500\text{ }^\circ C$ за счет сублимации в вакуум может иметь иное объяснение - интеркаляция серебра в пустоты ван-дер-Ваальсовых щелей структуры ВОПГ. В любом случае, модель описания наночастиц металлов и биметаллов должна включать в себя поверхностные слои ВОПГ и возможность интеркаляции в них атомов благородных металлов.

Сделанные замечания имеют частный характер, не касаются основных выводов и не умаляют достоинств и значимости диссертационной работы Федорова Алексея Юрьевича. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают основное содержание диссертации. Результаты диссертационной работы 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». Диссертация Федорова Алексея Юрьевича «Закономерности формирования и эволюция строения Pt-Au, Pt-Ag, Pd-Au и Pd-In биметаллических наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит» является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, объёму экспериментальных данных и содержанию **соответствует** 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 химических наук (02.00.21 – Химия твердого тела), старший научный сотрудник,
Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

тел. +7

e-mail:

Кузнецов Михаил Владимирович

16.11.2024