



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

08.11.2024 № 790-24/013-03

На №

15324 / 11-05-712696

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу **Федорова Алексея Юрьевича** на тему **«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.

Актуальность диссертационной работы. Важными направлениями исследований в гетерогенном катализе являются разработка и усовершенствование методов тонкой настройки поверхностной структуры катализаторов. В этой области опубликовано много работ, посвященных изучению биметаллических наночастиц: добавление второго металла в систему, проявляющую каталитическую активность, обеспечивает дополнительную степень свободы, позволяющую варьировать геометрию активных центров и изменять электронные свойства активного металла. Поскольку гетерогенные каталитические процессы на твердых промышленных катализаторах происходят главным образом на границах раздела газ-поверхность и жидкость-поверхность, модификация поверхностной структуры влечёт за собой изменение каталитических свойств, в результате биметаллические катализаторы демонстрируют более высокую активность и (или)

селективность по сравнению с монометаллическими аналогами во множестве промышленно значимых реакций (селективное окисление спиртов, селективное гидрирование алкинов до алкенов, низкотемпературное окисление монооксида углерода и другие). В то же время сложная морфология реальных катализаторов и низкое содержание в них активного компонента накладывают существенные ограничения на использование стандартных поверхностно-чувствительных методов исследования для исследования таких систем. Выходом может служить использование модельных образцов — наночастиц, нанесённых на плоскую проводящую подложку (например, высокоориентированный пиролитический графит, ВОПГ). Такие системы, с одной стороны, имитируют реальные нанесённые катализаторы, а с другой — хорошо подходят для изучения спектроскопическими и микроскопическими методами, предназначенными для исследования поверхности.

Представленная диссертационная работа Федорова А.Ю. выполнена в ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» и посвящена установлению закономерностей формирования и эволюции строения биметаллических наночастиц на основе платины и палладия, нанесённых на ВОПГ, в ходе термической обработки (для систем Pt-Au/ВОПГ и Pt-Ag/ВОПГ) и воздействия газовой среды (для систем Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ) с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. Выбранные для исследования биметаллические системы активно используют в качестве гетерогенных катализаторов. Однако для них характерна разная способность к образованию биметаллических частиц, о чем свидетельствуют фазовые диаграммы массивных систем: образцы Pt-Au/ВОПГ и Pt-Ag/ВОПГ образованы металлами, не смешивающимися в широком диапазоне составов, а вот для образцов Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ характерно образование твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений, соответственно. Установление закономерностей эволюции строения этих систем посредством термической обработки и воздействия газовой среды, в данной работе - на примере монооксида углерода, обеспечивает значительный потенциал для их дальнейшего использования и тем самым **актуальность** данной диссертационной работы.

Структура и содержание диссертации. 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.

Во **Введении** автор работы обосновывает актуальность темы исследования, описывает объекты и методы исследования, степень разработанности данной темы, приводит сведения о её научной новизне, теоретической и практической значимости. В главе сформулирована цель диссертационной работы и дан список задач, необходимых для её решения, приведены положения, выносимые на защиту, указаны личный вклад автора и степень достоверности результатов исследования, присутствует информация об апробации результатов исследования, публикациях по теме работы, её структуре и объёме.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, состоящий из четырёх подразделов. Первая часть посвящена описанию биметаллических наночастиц: их морфологии, термодинамическим и кинетическим аспектам их формирования, использованию в гетерогенном катализе. Автор выделяет разные типы биметаллических систем по критерию смешиваемости их компонентов и приводит факторы, влияющие на смешение и сегрегацию элементов в них. Детально рассмотрено влияние размерного эффекта на термодинамическую возможность образования сплава в системах с ограниченной смешиваемостью компонентов, которые являются объектами исследования диссертационной работы (Pt-Au, Pt-Ag). Далее автор рассматривает физические основы методов исследования поверхности, использующихся в работе (РФЭС, СТМ), и описывает принципы проведения экспериментов и анализа результатов. Третий подраздел литературного обзора посвящён обсуждению результатов ранее проведённых исследований для биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит. В завершение литературного обзора автор делает заключение, обосновывающее выбор цели и задач исследования.

Глава 2 представляет собой методическую часть. В данной главе приведены характеристики используемых в работе веществ и материалов, описание методик приготовления образцов и процедур их обработок при повышении температуры и в атмосфере монооксида углерода. Автор описывает два метода, результаты которых составили основной массив полученных экспериментальных данных: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на фотоэлектронном спектрометре SPECS, а также сканирующей электронной микроскопии (СТМ) с применением туннельного микроскопа RHK 7000 VT. Также в главе представлены общие параметры обработки и анализа экспериментальных данных.

Основное обсуждение результатов диссертационной работы разделено на три главы.

Глава 3 посвящена выявлению строения биметаллической системы Pt-Au/ВОПГ и путей модификации строения в результате термической обработки. Автор использовал в работе два биметаллических образца, приготовленных с помощью последовательного

термического вакуумного напыления, и выявлял структурные свойства посредством комбинации методов РФЭС и СТМ. Несмотря на наличие широкого разрыва в смешиваемости на фазовой диаграмме для массивной системы Pt-Au, при термической обработке образцов Pt-Au/ВОПГ происходит образование некоторого количества поверхностного сплава, что показано в работе с помощью анализа РФЭ-спектров. Помимо самих экспериментов, автором также проведено теоретическое моделирование интенсивностей сигналов РФЭС с целью определения толщины оболочки в биметаллических наночастицах Pt-Au со структурой ядро-оболочка, а также долей моно- и биметаллических наночастиц в образцах Pt-Au/ВОПГ. Дискуссия и выводы по строению данной системы систематически изложены в этой главе.

Глава 4 посвящена изучению строения другой биметаллической системы с ограниченной смешиваемостью компонентов — Ag-Pt/ВОПГ. Как и в предыдущем случае, комбинацию методов РФЭС и СТМ применяли для определения структурных свойств двух образцов, приготовленных путём последовательного термического вакуумного напыления металлов. Автор на основании анализа результатов РФЭС показал, что частичное образование сплава в поверхностных слоях биметаллических наночастиц происходит уже на этапе их приготовления, однако термическая обработка этих образцов при 350 – 400 °С не позволяет существенно изменить доли металлов, участвующие в образовании сплава. В работе предприняты попытки повлиять на соотношение долей сплавного и металлического состояний за счёт увеличения температуры и времени обработки: в первом случае происходила неконтролируемая сублимация серебра с разрушением структуры биметаллических наночастиц, во втором случае наблюдалась частичная фазовая сегрегация с отделением части монометаллических ансамблей серебра в виде индивидуальных наночастиц. Все результаты интерпретированы автором работы с точки зрения термодинамики и снабжены анализом соответствующих термодинамических параметров и литературных данных.

В **Главе 5** приведены результаты сравнительного анализа структуры и свойств двух разных типов биметаллических систем (твёрдый раствор замещения Pd-Au и интерметаллическое соединение Pd-In) при обработке в одной и той же газовой среде (монооксид углерода) при разных температурах в режиме *ex situ*. На примере этих систем автор попытался найти доводы, подтверждающие гипотезу о том, что воздействие газовой среды может способствовать изменению поверхностной структуры наночастиц за счёт эффекта адсорбционно-индуцированной сегрегации. В работе показано, что обработка в атмосфере CO вызывает поверхностную сегрегацию палладия на поверхность в составе

образца Pd-Au/ВОПГ, усиливающуюся при увеличении температуры обработки, и не приводит к значимым изменениям для образца Pd-In/ВОПГ.

На основании полученных результатов сформулированы корректные **выводы**, которые согласуются с поставленными задачами и отражают суть работы.

Публикации по теме работы. 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.

Обоснованность и достоверность результатов. 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.

Новизна проделанных исследований и полученных результатов. Научная и практическая значимость работы. В рамках работы в результате проведенного впервые систематического анализа влияния условий термической обработки на строение биметаллических наночастиц Pt-Au и Pt-Ag установлены закономерности формирования наноразмерных сплавов на основе биметаллических Pt-Au наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, несмотря на широкий разрыв смешиваемости на фазовой диаграмме. Выявлена возможность образования поверхностных сплавов в результате термической обработки при 350 °С в вакууме, а также спекание металлических наночастиц при температурах выше 500°С. Показана возможность сегрегации серебра на поверхность в системах PdAg/ВОПГ, способных к образованию сплава, и отсутствие такого процесса для Pd-In системы, в которой образование сплава не происходит.

В работе впервые методом РФЭС в режиме *ex situ* показано, что индуцированную адсорбцией СО сегрегацию сплава можно применять для целенаправленного изменения структуры поверхности наночастиц, нанесённых на ВОПГ, относящимся к разным типам биметаллических систем (твёрдый раствор замещения Pd-Au и интерметаллическое соединение Pd-In). Обнаруженный в работе эффект обогащения поверхностного слоя палладием в системе Pd-Au/ВОПГ под действием СО может быть использован для управления каталитической активностью биметаллических наночастиц такого состава в

реальных системах. Продемонстрировано отсутствие сегрегации в системе Pd-In на том же носителе при воздействии CO в интервале 25 – 150 °С.

Полученные в работе результаты, объясняющие условия⁹ образования наноразмерных сплавов и сегрегации на монометаллические составляющие в исследованных биметаллических системах, могут быть использованы в ходе определения зависимости условий образования и сегрегации компонентов в модельных системах другого состава в ходе обработки газовыми смесями, составленными из газов, присутствующих в реакционной среде востребованных промышленных процессов. Весьма полезным при получении этих данных будет использование РФЭС в режиме *in situ*. Таким образом, результаты настоящей работы могут помочь в оптимизации важных каталитических процессов.

Разработана методология выявления строения биметаллических наночастиц, нанесённых на плоский носитель, при использовании сочетания методов РФЭС-спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии путем сопоставления результатов теоретического расчёта интенсивностей РФЭС-сигналов с экспериментальными данными. Метод дает возможность оценить доли моно- и биметаллических⁹ наночастиц в биметаллических образцах, толщину оболочки в биметаллических наночастицах со структурой ядро-оболочка, а также атомные соотношения металлов в поверхностных слоях таких наночастиц. Возможности метода показаны в работе на примере системы Pt-Au/ВОПГ, для которой определено соотношение моно- и биметаллических наночастиц, оценены средние значения толщины оболочки из атомов платины и атомное отношение платины к золоту в биметаллических Pt-Au наночастицах. Полученные результаты демонстрируют, что этот метод может быть весьма полезен при изучении металлсодержащих наносистем различного состава и является важным вкладом в разработку теории метода РФЭС.

Нечасто в литературе появляются работы, посвященные развитию теории методов анализа поверхности композитных систем, включающих наночастицы металлов и носитель. Для разработки теоретических основ и моделей, подходящих для обработки экспериментальных результатов с получением богатого набора данных⁹ о структуре и свойствах таких систем необходимо сочетание глубоких теоретических знаний, экспериментального мастерства и доступа к современному научному оборудованию высокого класса. Все это присутствует в настоящей работе. Весьма интересна дискуссия о причинах асимметрии пиков РФЭ, высказанные соображения и выводы могут быть полезными широкому кругу исследователей при анализе спектров РФЭ катализаторов и иных систем, включающих наночастицы металлов на подложке.

Таким образом, результаты и выводы диссертации имеют важное значение для развития следующих направлений в физической химии: Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов, Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.

Нужно отметить, что диссертация написана практически безупречным языком, что большая редкость в настоящее время, и, по существу, не содержит несогласованных предложений и опечаток.

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.

При ознакомлении с текстом диссертационной работы Федорова А.Ю. возникли следующие вопросы и **замечания**.

1. Запись спектров РФЭ образцов после исследования методом СТЭМ проводили после удаления кислорода с поверхности посредством отжига при 350°C (по-видимому, в вакууме). Не могло ли при этом происходить изменение размеров наночастиц в образцах или другие процессы, приводящие к изменению их строения?

2. Удивительный факт снижения среднего размера частиц после нанесения платины на Au/ВОПГ автор объясняет исходя из наложения распределений частиц по размерам в монометаллических системах и образования монометаллических наночастиц металла, который наносили вторым. Однако здесь можно предложить и альтернативное «физическое» объяснение, связанное с изменением формы и размера частиц в ходе нанесения второго металла. Если такие физические процессы имеют место, сложно ограничиваться рассмотрением структур ядро-оболочка, как это далее делает автор. В частности, при задании параметров моделирования РФЭС спектров автор на с. 71 пишет, что при нанесении платины «В рамках такого предположения распределение частиц по размерам не должно менять свою форму, лишь сдвигаясь вправо с увеличением всех диаметров наночастиц в латеральном направлении на одну и ту же величину», в то время как в реальности распределение частиц сдвигается влево. Аналогичные соображения можно высказать также по одному из образцов AgPt/ВОПГ.

3. Из приведенных объяснений неясно, почему полусферу, изображенную на рис. 22 и 23, аппроксимируют именно полыми цилиндрами и каковы размеры полости этих цилиндров. Возможно, следовало бы привести рисунок, объясняющий такую аппроксимацию.

4. При описании методологии оценки строения биметаллических частиц из данных электронной микроскопии и РФЭС желательно было более четко описать вклад данной работы по сравнению с работой Смирнова [47], на которой базируется описанная методология.

5. В средней части рис. 31 лучше было бы сделать изображение общей подложки для частиц Pt и PdAu, поскольку в теперешнем виде создается впечатление, что можно получить при данной обработке системы, содержащие только биметаллические и только платиновые частицы. На этом рисунке форма частиц металлов показана как полусферическая, а в тексте обсуждается усеченная полусфера. На рис. 45, где приведены схемы превращения в системе AgPt/ВОПГ, изображенная форма частиц ближе к обсуждаемой, однако по рисунку создается впечатление, что оба металла наносили на подложку одновременно, а это не так.

6. Было бы полезным шире использовать в работе другие вспомогательные методы. Например, применение методов, предназначенных для независимого определения содержания металлов на носителе, помогло бы более убедительно обсуждать проблему потери серебра из систем PtAg/ВОПГ в ходе высокотемпературной обработки. Запись ИК-спектров адсорбированного СО позволила бы подтвердить выводы, сделанные в ходе изучения воздействия СО на распределение металлов в биметаллических частицах.

7. В диссертации не рассмотрена возможность взаимодействия металлов с углеродным носителем, например, с образованием карбидоподобных фаз. При этом соотношение атомов углерода и металла на поверхности образцов по данным РФЭС составляет около 100:1, что делает высокой вероятностью присутствия атомов металла в окружении атомов углерода.

8. Автор не приводит ни обзорных спектров металлсодержащих образцов, ни результатов их анализа, хотя в экспериментальной части указано, что такие спектры регистрировали. Отсутствие этих данных не позволяет читателю независимо оценить степень чистоты поверхности образцов и возможное влияние примесей (например, кислорода) на состояние металлов.

9. СТМ-изображения образцов Ag-Pd/ВОПГ на рис. 32 демонстрируют практически полное заполнение поверхности частицами, которые автор считает металлическими. При среднем размере частиц 2-3 нм толщина даже монослоя из этих частиц будет составлять

около половины глубины анализа методом РФЭС (около 5 нм, стр. 62 диссертации). В этом случае соотношение металл/углерод на поверхности по данным РФЭС должно составлять около 1, и, вероятно, даже больше, так как металлы распределены неравномерно по глубине и расположены ближе к поверхности. Однако, согласно данным РФЭС, приведенным в диссертации (табл. 3, стр. 92), отношение металл/углерод в этих образцах на два порядка меньше (около 0.01). Это противоречие требует разумного объяснения. Аналогичная ситуация наблюдается и для СТМ изображений некоторых других образцов.

10. На с. 107 и в районе этой страницы автор противопоставляет металлическое состояние платины и серебра и сплавное состояние платины. Однако в обоих случаях состояние платины металлическое, и разумнее было бы сопоставлять монометаллическое состояние платины с ее состоянием в составе сплавов.

Заключение по диссертационной работе.

Приведённые вопросы и замечания носят уточняющий и дискуссионный характер, они не снижают общей положительной оценки работы. 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».

Отзыв подготовила

Локтева Екатерина Сергеевна
Доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры физической химии

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 13 от «06» ноября 2024 г.

Заведующий кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Д.х.н.

А.А.Горюнцов

Почтовый адрес: *(кафедры)*

Телефон: +7

Электронная

Секретарь заседания, д.х.н.

В.А.Иванов

Зам. декана Химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,

д.х.н