

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Толчиной Дарьи Борисовны** на тему: «Атомное строение наночастиц PtCu в электрокатализаторах PtCu/C и магнитных центров азота в углеродных наноструктурах», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Рассматривая диссертацию Толчиной Дарьи Борисовны на тему: «Атомное строение наночастиц PtCu в электрокатализаторах PtCu/C и магнитных центров азота в углеродных наноструктурах», которая представлена на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния следует отметить, что переход к возобновляемым источникам энергии требует эффективных технологий хранения и преобразования энергии, среди которых топливные ячейки являются перспективным решением. Однако их практическое применение ограничено отсутствием эффективных катализаторов, особенно для реакции восстановления кислорода, где основным катализатором являются наночастицы платины на углеродном носителе. Кроме того, для широкого внедрения подобных технологий остро стоит задача снижения содержания дорогостоящей платины. Поэтому активно исследуются биметаллические катализаторы PtCu/C, где медное ядро окружено платиновой оболочкой, что обеспечивает эффективность и долговечность катализа. Поэтому детальное понимание строения подобных частиц и факторов, влияющих на распределение в них компонентов, необходимо. Изучение структуры и магнитных характеристик азотсодержащих углеродных наноструктур также является важным направлением для создания новых материалов с применением в электрохимических и энергетических устройствах, включая топливные элементы и спинтронике.

Для анализа структуры углеродных материалов и катализаторов на сегодняшний момент разработан большой набор методов, однако, для многокомпонентных реальных систем большие затруднения возникают при интерпретации результатов в связи с неоднородностью материалов, сложностью построения моделей и неоднозначностью получаемых количественных характеристик из-за корреляции параметров. Спектроскопические методы рентгеновского поглощения (XANES, NEXAFS, EXAFS) представляют собой мощные инструменты изучения локальной атомной структуры

наноматериалов. Актуальна разработка и оптимизация методов анализа рентгеновских спектров, включая применение современных средств машинного обучения.

Таким образом, тема диссертации Толчиной Д.Б., темой которой является определение структуры и свойств биметаллических наночастиц PtCu и азотсодержащих углеродных наноструктур на основе современных методов рентгеновской спектроскопии и анализа данных, является важной и актуальной как с практической, так и с фундаментальной точек зрения. Ключевой метод анализа структуры – спектроскопия EXAFS, дающая подробную информацию о локальном окружении атомов, в сочетании с рентгеновской дифракцией, электронными микроскопическими методами и компьютерным моделированием.

Научная новизна представленной диссертационной работы заключается в развитии и применении методика комбинированного анализа данных, включая машинное обучение для определения архитектуры биметаллических наночастиц. Хотелось бы также особо отметить усилия автора в количественном согласовании данных различных методов физико-химического исследования, например, рентгеновский дифракции и EXAFS, РФЭС и XANES. Предложена модифицированная методика анализа рентгеновских спектров поглощения, учитывающая особенности «ядро-оболочка», «сплав» и «градиентных» структур наночастиц. Теоретически и экспериментально показаны механизмы образования магнитных центров в N-допированном графите, где специфические структурные дефекты и гибридизация углерода (sp^2/sp^3) влияют на ферромагнитные свойства, что подчёркивает принципиальные основы спинтроники на базе углеродных наноматериалов

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в развитии методов количественного анализа локальной атомной структуры биметаллических наночастиц PtCu и углеродных наноструктур, допированных азотом, основанные на комплексном использовании EXAFS, XANES, XPS и других высокочувствительных спектроскопических методов. Разработан и применён метод машинного обучения на основе парных радиальных функций распределения атомов (ПРФРА), обеспечивающий высокоточную классификацию архитектур наночастиц и выделение структурных особенностей. Кроме того, получены важные закономерности строения углеродных материалов, допированных азотом. Выявлены различные конфигурации атомов азота (пиридиновый, пиррольный, четырёхкоординированный), их влияние на электронную структуру и магнитные характеристики углеродных материалов, дополнительно уточнены параметры взаимных связей через комбинированный анализ XPS, XANES и теоретических расчётов. Полученные знания о строении катализаторов и углеродных материалов позволяют оптимизировать процессы синтеза и улучшить долговечность материалов для

электрохимических и энергетических систем. Использование передовых методов машинного обучения на основе спектроскопических данных позволяет автоматизировать и повысить достоверность определения архитектуры наночастиц, что способствует ускорению разработки новых материалов с заданными свойствами и снижению издержек производства.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх разделов, заключения, списка литературы, списка основных публикаций автора по теме диссертации и списка используемых сокращений. Работа изложена на 137 страницах, содержит 41 рисунок, 22 таблицы и 154 библиографических ссылок.

Во **Введении** к диссертационной работе сформулированы актуальность темы исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, объекты и методы исследования, поставлена цель и обозначены задачи работы, изложены положения, выносимые на защиту. В **разделе 1** имеется достаточно полный обзор имеющейся литературы по этой тематике.

В **разделе 2** описывается влияние термической обработки на структуру наночастиц PtCu/C. Без термообработки наблюдаются наночастицы с «ядро-оболочка»: ядро меди окружено оболочкой из платины. Под воздействием температуры (от 523 К до 623 К) наблюдается разрушение границы между ядром и оболочкой, формирование и упорядочение твёрдого раствора, агрегация наночастиц и рост их размеров при продолжении нагрева. Эти данные подтверждаются ПЭМ-изображениями, рентгеновской дифракцией и анализом EXAFS спектров. Значения координационных чисел и межатомных расстояний свидетельствуют о переходе от раздельной структуры к более однородной.

Для более точной идентификации архитектуры биметаллических наночастиц в **разделе 3** применяется машинное обучение на основе парных радиальных функций распределения (ПРФРА). Созданы модели различной архитектуры — «ядро-оболочка», «градиент», «твёрдый раствор», «агрегированный сплав» и «Янус», всего 1456 теоретических моделей наночастиц различного размера. На основании полученных моделей рассчитаны кривые ПРФРА, создан и протестирован алгоритм машинного обучения, позволяющий на основе данных ПРФРА определять архитектуру наночастицы. При создании алгоритма учитывались особенности экспериментальных данных, получаемых при анализе EXAFS-спектров. Кроме того, было рассмотрено большое количество методов классификации данных, проведён детальный анализ результатов их применения к полученным данным и выделены наиболее точные методы для анализа структуры. Применение этих моделей к

экспериментальным данным позволяет надёжно определять структуру последних стадий синтеза наночастиц.

Раздел 4 посвящён изучению азотсодержащих углеродных наноматериалов, полученных пиролизом фталоцианина и фталонитрила при различных давлениях. Используются методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и данные XANES, позволяющие определить азотные центры различной природы (пиридиновый, пиррольный, четырёхкоординированный). Проведён подробный анализ и теоретический расчёт на основе атомных моделей NK-XANES спектров, что позволило однозначно и количественно определить вклад азотных конфигураций различной природы. Метод рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и РФЭС использовались для установления и соотношения sp^2/sp^3 -гибридизации углерода. Показано, что добавление азота в структуру графена ведёт к возникновению магнитных центров, что подтверждается теорией функционала плотности и измерениями магнитных свойств. Величина давления при пиролизе влияет на структуру и магнитные характеристики: увеличение давления ведёт к уменьшению соотношения пиридинового и увеличению пиррольного азота, росту доли sp^3 связей и, следовательно, усилению ферромагнитных свойств.

По итогам диссертационного исследования автором сформулированы выводы, которые полностью соответствуют содержанию работы и отвечают поставленным задачам работы. Сделанные выводы обоснованы, значимы и достоверны. Все утверждения автора были подтверждены воспроизводимыми и согласующимися между собой результатами исследований образцов современными физико-химическими методами и сопоставлены с литературными данными. Результаты диссертационной работы опубликованы в 10 статьях в высокорейтинговых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в международных базах научного цитирования Web of Science и Scopus, а также 19 тезисах докладов на научно-практических конференциях.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы:

1) Название раздела 2.2 (стр. 29) «спектры рентгеновской дифракции», неудачно с терминологической точки зрения. Слово «спектр» в физике традиционно означает распределение интенсивности излучения (или частиц) по какому-либо непрерывному параметру — чаще всего по энергии, длине волны или частоте. В случае рентгеновской дифракции мы не измеряем распределение по энергии или длине волны, а регистрируем пространственное распределение интенсивности упруго рассеянного излучения — так называемую дифракционную картину (или дифракционный узор). В случае порошковой

дифракции мы фактически получаем одномерную проекцию усреднённой дифракционной картины.

2) Из таблицы 2.1 и рисунка 2.3 не совсем ясно, сколько пиков использовалось для вычисления параметра решётки гранецентрированной кубической структуры (гцк). Если использовался один пик, то каким образом вычисляли среднее отклонение полученных величин. При этом вызывает вопросы интерпретация дифракционных картин как дифракция от однофазного материала. Пики явно асимметричны, на некоторых кривых выделяется плечо слева от основного максимума. При этом авторы пишут, что кривые сложные и данные невозможно интерпретировать. С данными EXAFS, не менее сложными, эта проблема решается. Так почему же потом, имея данные спектроскопии, не вернуться к данным дифракции и попробовать описать полную рентгенограмму двумя гцк структурами, точно также задав ограничения на варьируемые параметры.

3) Хотелось бы особенно отметить применение автором метода Дебая для моделирования полной дифракционной картины биметаллических наночастиц на основании оптимизированной модели, построенной из данных EXAFS. Получены сверхструктурные рефлексы, но хотелось бы более подробного их анализа. Сверхструктура и дополнительные брэгговские пики появляются, когда возникает дополнительное упорядочение. Возможно ли установить, какая это сверхъячейка и её период? Известны ли литературные данные для аналогичных систем?

4) Автор существенно продвинулся в количественном анализе реальных многокомпонентных систем. В исследуемых катализаторах помимо биметаллических частиц PtCu всегда присутствует какое-то количество аморфного CuO. Насколько сильно наличие оксидной фазы мешает определять архитектуру биметаллических частиц? Кроме того, на снимках ПЭМ (рисунок 3.2) видно широкое распределение частиц по размерам, особенно для образцов после термообработки. Насколько это влияет на результаты интерпретации данных кривых ПРФА? Был ли проделан такой анализ для модельных систем и насколько в этом случае однозначной будет интерпретация данных?

5) При анализе разложении C 1s спектров на компоненты, соответствующие sp^2 и sp^3 типам углерода, автор ориентировался на данные Оже-спектроскопии. Однако, кинетическая энергия анализируемых для Оже-спектров и C 1s спектров отличается – <300 и >1000 эВ соответственно. Это указывает на то, что глубина анализа для соответствующих линий также значительно отличается – ~ 1.5 и 6 нм – в большую сторону для C 1s электронов. В работе этот аспект не обсуждается и, по-видимому, предполагается

одинаковое распределение sp^2 и sp^3 на поверхности и в объеме частиц нано/микро углерода, что на самом деле может не соответствовать действительности.

6) При разложении C 1s спектров на компоненты, соответствующие sp^2 и sp^3 типам углерода, автор опирался на литературные данные с реперными соединениями для безазотных углеродных систем – НОРГ, графит, алмазные плёнки и др. Было бы неплохо привести эти реперные C1s спектры непосредственно в работе, как это сделано в случае Оже-спектров.

В то же время известно, что допирование углеродной структуры азотом, вызывает изменение проводимости и дефектной структуры всей углеродной матрицы, что может сказываться на таких параметрах как положение основного максимума C 1s, его полуширина и асимметрия, в первую очередь, для sp^2 -гибридизованного углерода. В частности, введение азота вызывает сдвиг максимума C 1s на 0.2 - 0.3 эВ, его уширение и рост параметра асимметрии. Были ли попытки учесть влияние азота?

7) Вызывает некоторые вопросы анализ дифракционных картин для углеродных материалов, допированных азотом. Автор разлагает основной пик 002 на две гауссовых кривых. Однако, судя по описанию экспериментальных данных, рентгенограммы получены в режиме «отражение» с медным анодом без монохроматора на первичном пучке. Не исключено также, что использовался многоканальный детектор. Тогда для подобного анализа следовало бы вычесть $CuK\alpha_2$ -компоненту, а также учесть возможную асимметричность линий из-за аксиальной расходимости пучка. Более того, для данных рентгеновской дифракции принято описывать форму дифракционных линий, используя функцию псевдо-Войта, то есть линейную комбинацию Гаусса и Лоренца. Для упрощения анализа было бы правильнее взять функцию Лоренца, поскольку её вклад обычно более существенен.

8) Анализ регионов N 1s вызывает вопросы и не согласуется с данными анализа спектров NK-XANES, несмотря на общность наблюдаемых изменений для представленных образцов. Так, например, для образца PC-0 в отличие от PN-0 и PN-15 (рисунок 4.7) проседает компонента В (пиррольный азот) и вырастает компонента С (четвертичный азот). На рисунке 4.4, б по форме экспериментальной кривой N 1s видно, что для образца PC-0 в сравнении с PN-0 и PN-15 падает сигнал в районе 399 эВ и вырастает в районе 401 эВ – что согласуется с данными NK-XANES. Однако, представленные в работе разложения эту картину искажают за счёт того, что используется разная полуширина и разное положение пиков N 1s, особенно, выделяется различие полуширин В и С компонент в ~ 3 раза, а также сдвиг максимума В компоненты на ~ 1 эВ для образца PC-0. Более корректным было бы при

разложении соблюдать общие или близкие значения полуширин и положения максимумов для одних и тех же по природе N-азотных групп и описывать наблюдаемые спектральные различия за счёт вариации интенсивности соответствующих компонент. В любом случае, в работе не поясняются детали в выборе различных полуширин и различных положений для одних и тех же компонент при анализе спектров N 1s.

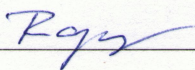
Указанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, ее научной значимости, и не влияют на её основные результаты и выводы.

Заключение о соответствии диссертации установленным критериям

Основные научные положения и выводы обоснованы, достоверны, имеют научную и практическую значимость. В публикациях с достаточной полнотой отражены основные результаты диссертационной работы. Автореферат корректно отражает содержание диссертации.

Диссертация «Атомное строение наночастиц PtCu в электрокатализаторах PtCu/C и магнитных центров азота в углеродных наноструктурах» является завершённой научно-квалификационной работой, которая выполнена на высоком научном уровне и соответствует требованиям, предусмотренным пунктами 2.1 - 2.4, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук действующего «Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", утверждённого Приказом № 66-ОД от 29.03.2025, а её автор - Толчина Дарья Борисовна - заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

18 августа 2025 года




Согласна на обработку моих персональных данных
Кардаш Татьяна Юрьевна, кандидат химических наук
по спец. 02.00.04 - физическая химия,
Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук,
отдел исследования катализаторов,
официальный оппонент

(Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
тел. +7(923) 121-31-71
e-mail: kardash@catalysis.ru)

Ученый секретарь Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
Кандидат химических наук




Ю.В. Дубинин