

## ОТЗЫВ

*официального оппонента* на диссертационную работу  
**Толчиной Дарьи Борисовны** «Атомное строение наночастиц PtCu в  
электрокатализаторах PtCu/C и магнитных центров азота  
в углеродных наноструктурах»  
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук по специальности  
1.3.8. - «Физика конденсированного состояния»

Диссертационная работа Толчиной Дарьи Борисовны посвящена комплексному исследованию атомной структуры биметаллических наночастиц PtCu в электрокатализаторах и азот-допированных углеродных наноструктурах с применением современных методов рентгеновской спектроскопии (XANES, EXAFS), электронной микроскопии и машинного обучения.

Представленная работа посвящена решению одной из ключевых проблем современного материаловедения – разработке точных методов структурного анализа сложных биметаллических наносистем. **Актуальность** исследования обусловлена стремлением преодолеть некоторые принципиальные ограничения существующих подходов к изучению локального атомного строения наночастиц, связанных с анализом сложных гетерогенных систем.

Особую значимость приобретает предложенная автором методология, позволяющая преодолеть существенные проблемы EXAFS-анализа, связанные с параметрической корреляцией и пространственной неоднородностью наноразмерных объектов. Разработанные алгоритмы обработки спектроскопических данных обеспечивают необходимую точность в определении тонких структурных особенностей, что критически важно для понимания взаимосвязи между атомной организацией и функциональными свойствами наноматериалов.

Полученные результаты открывают новые возможности для направленного синтеза функциональных наноматериалов с заданными характеристиками, что соответствует современным тенденциям развития прецизионного материаловедения. Работа вносит существенный вклад в развитие методов диагностики атомной структуры наноразмерных объектов

и представляет значительный интерес как для фундаментальных исследований, так и для прикладных задач создания новых поколений функциональных материалов. Поэтому, представленное диссертационное исследование по изучению и определению атомного строения наночастиц атомов переходных и благородных металлов и их соединений, проявлений особенностей этих структур в надежно наблюдаемых физических процессах с участием изучаемых материалов, является **актуальной** задачей по направлению 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

**Достоверность** полученных научных результатов и обоснованность выводов диссертационной работы подтверждается применением современных экспериментальных и теоретических методов исследования. Автором использовано высокоточное оборудование синхротронных центров (BESSY-II) и российских научных установок, что обеспечило высокое качество экспериментальных данных. Применение стандартизированных методик анализа спектров EXAFS с использованием программных пакетов IFEFFIT, Athena и X-ray Larch, а также корректная интерпретация данных электронной микроскопии и рентгеновской дифракции гарантируют надежность структурных характеристик исследуемых наноматериалов. Разработанные автором методики обработки спектроскопических данных прошли предварительную проверку на более простых однокомпонентных системах. Полученные результаты демонстрируют хорошую воспроизводимость и согласуются с фундаментальными принципами физики конденсированного состояния, что подтверждает их научную обоснованность. Результаты работы автора опубликованы в реферируемых высокорейтинговых научных журналах и доложены на международных и всероссийских научных конференциях, что также значимо свидетельствует в пользу достоверности представленных результатов.

**Практическая** значимость работы заключается не только в участии в разработке высокоэффективных катализаторов PtCu/C для топливных элементов и оптимизированных азот-допированных углеродных материалов, но и в создании универсальных методических подходов, применимых к более широкому классу наноматериалов. Разработанные автором методы анализа атомной структуры биметаллических наночастиц могут быть непосредственно применены к любым ГЦК системам. Использование методов машинного обучения для анализа парных радиальных функций

распределения атомов создает основу для разработки новых алгоритмов контроля качества наноматериалов. Этот подход, продемонстрированный на примере PtCu-систем, может быть распространен и на другие биметаллические наночастицы. Практический интерес также представляют полученные результаты о связи атомной структуры рассматриваемых нанокompозитных материалов с их свойствами.

В рамках диссертации рассмотрены такие **объекты исследования** как: 1) биметаллические наночастицы PtCu в электрокатализаторах PtCu/C, полученные путем последовательного и многоступенчатого осаждения атомов на углеродный носитель; 2) углеродсодержащие образцы, допированные азотом, полученные методом твердофазного пиролиза на основе фталоцианина и фталонитрила при различном давлении в газовой камере

Автором получен ряд **новых научных результатов**, среди которых следует отметить:

1) определена локальная атомная структура атомов меди и платины в биметаллических наночастицах, полученных в результате многоступенчатого процесса осаждения на углеродный носитель;

2) установлено, что при термообработке электрокатализаторов PtCu/C при 523 К у наночастицы со структурой типа «ядро-оболочка» разрушается граница между ядром и оболочкой, а дальнейший нагрев приводит ко все более выраженному ее разрушению, образованию твердого раствора, агрегации наночастиц и к упорядочению структуры типа «сплав»;

3) построены атомные модели биметаллических наночастиц с использованием, полученных из Фурье-анализа CuK- и PtL<sub>3</sub>-EXAFS спектров, которые позволяют воспроизвести сверхструктурные рефлексы, совпадающие с рефлексами на экспериментальных рентгеновских дифрактограммах;

4) метод машинного обучения применяется для определения архитектуры наночастицы по ее парным радиальным функциям распределения атомов;

5) определена локальная атомная структура атомов азота в исследованном углеродном материале, полученном в результате твердофазного пиролиза фталоцианина и фталонитрила при различном давлении.

**Диссертация состоит из** введения, четырех разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 154 наименований и двух приложений, изложенных на 137 страницах, включая 22 таблицы и 41 рисунок.

**Во введении** даны общие характеристики работы, такие как актуальность темы исследования, цели и задачи диссертационной работы, научная значимость результатов исследования, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен анализ современных исследований наночастиц PtCu и углеродных материалов, допированных азотом. Рассмотрены основные методы изучения их структуры: спектроскопия EXAFS, рентгеновская дифракция и просвечивающая электронная микроскопия. Также внимание уделено теоретическим подходам к моделированию атомного строения нанобъектов. Описаны принципы анализа спектров XANES и EXAFS для определения локального окружения атомов.

**Во второй главе** экспериментально изучено влияние термообработки на атомную структуру наночастиц PtCu в катализаторах. Показано, что нагрев до 523 К разрушает границу между ядром и оболочкой, а при 553-573 К образуется твердый раствор. Методами спектроскопии EXAFS и рентгеновской дифракции исследованы изменения координационных чисел и параметров решетки. Построены атомные модели наночастиц, воспроизводящие экспериментальные дифрактограммы. Результаты демонстрируют возможность управления структурой наночастиц катализаторов термической обработкой.

**В третьей главе** разработан подход к классификации архитектур наночастиц PtCu с использованием методов машинного обучения. На основе молекулярно-динамических расчетов создана база данных теоретических радиальных функций распределения. Показано, что метод классификации «k-ближайших соседей» наиболее точно определяет структуру наночастиц по экспериментальным данным EXAFS. Проанализированы ограничения и погрешности различных алгоритмов классификации. Результаты открывают новые возможности для автоматизированного анализа сложных наносистем.

**Четвертая глава** посвящена комбинированному исследованию локального окружения атомов азота в углеродных материалах методами XPS и XANES. Установлены три основных типа азотных центров: пиридиновый,

пиррольный и графитовый. DFT-расчеты подтвердили их влияние на магнитные свойства материала. Показано, что давление при синтезе изменяет соотношение  $sp^2/sp^3$  гибридизаций и типов азота. Результаты важны для создания углеродных материалов с заданными электронными и магнитными характеристиками.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы, полученные в работе.

По диссертационной работе Толчиной Д. Б. имеется ряд **замечаний**:

- 1) В выводах 1 и 2 сформулированы структурные изменения биметаллических наночастиц в результате термообработки (переход от структуры ядро-оболочка к сплаву). Однако, следовало бы четко указать на основании каких теоретических методов были сформулированы эти выводы.
- 2) Обнаружено, что при температуре 280 °С наблюдаются неустойчивости в архитектуре биметаллической наночастицы. Однако, следовало бы обсудить причины такой неустойчивости.
- 3) На рис. 3.7 интенсивность ПРФРА для образца PtCu\_sim значительно выше остальных образцов (стадия 2, 3, 4). Причины этого в работе не указаны.
- 4) При выполнении машинного обучения на основании данных о ПРФРА учитывались диапазоны межатомных расстояний, включающие или только первую координационную сферу, или все три координационные сферы. Представляется важным ответ на вопрос: поменяются ли результаты, если рассматривать только вторую или только третью координационные сферы, параметры которых более чувствительны к архитектуре?
- 5) В третьем разделе при анализе N NEXAFS спектров все внимание уделяется особенностям A-D с энергиями менее 400 эВ, соответствующие возбуждениям электронов пи-связей. В то время как имеются особенности на больших значениях энергий, положение и форма которых приводится в работе (рис. 4.8), соответствующие возбуждениям  $\sigma$ -связей. С чем связано такое игнорирование?
- 6) К замечаниям технического характера можно отнести:
  - стр. 23. Неудачная формулировка в фразе: «... и рассеянные, и поглощенные данные используются для разьяснения атомной структуры»
  - стр. 51, 52. Не объяснены отличия между панелями рисунков.

- в работе присутствуют неточности и опечатки, которые, однако, не вызывают трудности при прочтении диссертации.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, ее научной значимости, и не влияют на ее 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 ученой степени кандидата физико-математических наук действующего «Положения о присуждении ученых степеней в ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", утвержденного Приказом № 66-ОД от 29.03.2025, а ее автор - Толчина Дарья Борисовна - заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

« 22 » августа 2025 г.

Согласен на обработку моих персональных данных

Лагутин Борис Михайлович,

доктор физико-математических наук

(01.04.07 – физика конденсированного состояния),

профессор,

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Ростовский государственный университет путей сообщения»,

кафедра «Физика»,

профессор,

**официальный оппонент**

(Адрес: 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка  
Народного ополчения, д.2, тел. 79034394689 e-mail: bml@rgups.ru)

Подпись

Лагутина Д.Б.

УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник управления делами

ФГБОУ ВО РГУПС

22 августа 2025



6

Т.М. Канина