

На правах рукописи

ТОЛЧИНА Дарья Борисовна

**АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ PtCu
В ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРАХ PtCu/C
И МАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ АЗОТА
В УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ**

Специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону – 2025

Работа выполнена на кафедре теоретической и вычислительной физики физического факультета Южного федерального университета.

**Научный
руководитель:** доктор физико-математических наук
Авакян Леон Александрович,
(Южный федеральный университет, физический факультет,
кафедра теоретической и вычислительной физики, профессор)

**Официальные
оппоненты** доктор физико-математических наук, профессор
Лагутин Борис Михайлович,
(Ростовский государственный университет путей сообщения,
энергетический факультет, кафедра «Физика», профессор)

кандидат химических наук
Кардаш Татьяна Юрьевна,
(Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
имени Г. К. Борескова СО РАН», отдел исследования
катализаторов, старший научный сотрудник)

Защита диссертации состоится **10 сентября 2025** года в **12.00** часов на заседании диссертационного совета **ЮФУ801.01.06** по физико-математическим наукам (специальности **1.3.8. Физика конденсированного состояния** и **1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов**) при НИИ физики ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю. А. Жданова ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на официальном сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1345207/>.

Автореферат разослан _____ июля 2025 года

Отзывы на автореферат (укажите дату, свои фамилию, имя, отчество полностью, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность в подразделении, адрес, телефон, e-mail, своё согласие на обработку персональных данных и с нумерацией страниц) в 2 экземплярах, с заверенной подписью рецензента и печатью организации, просим направлять Гегузиной Г. А., учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.06 при НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате .pdf - на e-mail: geguzina@sfedu.ru.

Учёный секретарь диссертационного совета ЮФУ801.01.06
при НИИ физики ЮФУ Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Возобновляемые источники энергии, не связанные со сжиганием ископаемых видов топлива, запасы которого ограничены, интенсивно разрабатываются, главной проблемой чего является транспортировка энергии. Автономные транспортные средства в основном используют жидкое сжигаемое топливо и прежде всего бензин или дизель. Альтернативой им, помимо обладающих существенными недостатками аккумуляторов, является низкотемпературные топливные ячейки, в которых происходит преобразование химической энергии топлива в электрическую на каталитической мембране, причём, топливом может быть более эффективные, по сравнению с бензином, субстанции – водород, метан или другие газы. Такие топливные ячейки потенциально выгодно отличаются более высокой плотностью запасаемой энергии и без сжигания топлива безопасностью, а также достаточной экологичностью: нет выхлопных газов, создающих водяной пар. Тем не менее, практическое применение топливных ячеек ограничено отсутствием доступных и долговечных катализаторов, в частности катализаторов реакции восстановления кислорода (РВК), которые представляют собой наночастицы платины в проводящем углеродном носителе. Улучшение таких катализаторов требует детального понимания структуры наночастиц на основе платины, в том числе, наночастиц со структурой «ядро-оболочка», «сплав» и «градиент», а также строения углеродной матрицы. Таким образом, изучение атомного строения наночастиц с платиной и допированных азотом углеродных структур является актуальным направлением физики конденсированного состояния.

Спектроскопия рентгеновского поглощения является методом, который позволяет получить информацию об атомном строении нанообъектов, не ограничиваясь рассмотрением только их поверхности. Выделяют две области рентгеновских спектров, область вблизи края – XANES (*X-ray absorption fine structure*, тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) или NEXAFS (*Near edge X-ray absorption fine structure* - Околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения), и протяжённую область – EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure* - Протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения), отличающиеся способом их анализа. Анализ спектров NEXAFS выполняется качественными и полукачественными методами: такими

как метод «отпечатка пальцев» или метод подгонки линейной комбинацией спектров стандартов с известной структурой.

Количественный анализ спектров NEXAFS и XANES сталкивается с рядом трудностей: таких как корреляции между варьируемыми параметрами, а также обоснование выбора энергетического сдвига между спектрами. Поэтому необходима разработка методик количественного анализа спектров NEXAFS вблизи края поглощения атомов азота. Анализ протяжённой тонкой структуры спектров (EXAFS) производится Фурье-преобразованием осцилляций коэффициента поглощения и последующего фиттинга с использованием теоретических синусоподобных вкладов (*далее* — Фурье-анализ). Метод является количественным и позволяет измерять межатомные расстояния и определять число и тип атомов, окружающих поглощающий рентгеновский фотон атом. При изучении строения биметаллических наночастиц требуется учёт большого числа теоретических вкладов, соответствующих разным структурным состояниям атомов в наночастице: в ядре, в оболочке, на поверхности или изолированный атом в матрице или другие состояния. Необходимый одновременный подбор большого числа параметров, которые могут коррелировать друг с другом, что приводит к неустойчивостям этих параметров модели в процессе фиттинга, поэтому разработка методики анализа EXAFS спектров многокомпонентных систем является актуальной. Как NEXAFS, так EXAFS спектры дают усреднённые по всем поглощающим атомам характеристики локальной атомной структуры вещества, так что для построения моделей более полной атомной структуры материала требуется привлекать другие источники информации - такие как данные рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и компьютерного моделирования.

Учитывая выше сказанное, выбранная тема исследования, связанная с определением структуры наночастиц PtCu в составе электрокатализаторов PtCu/C и магнитных центров азота в малослойных кластерах нанографена с применением для этого модифицированной методики анализа рентгеновских спектров поглощения, является **актуальной**.

Цель работы: определить структуру биметаллических наночастиц PtCu в составе электрокатализаторов PtCu/C и структуру центров азота в углеродных наноструктурах, установить взаимосвязи между их атомным строением и функциональными характеристиками, для чего модифицировать методы анализа

рентгеновских спектров поглощения и других высокочувствительных методов определения структур и их компьютерного моделирования.

В соответствии с целью поставлены следующие **задачи**:

1) определить параметры локальной атомной структуры вокруг атомов платины и меди на основании Фурье-анализа PtL_3 - и CuK -EXAFS спектров;

2) построить парные радиальные функции распределения атомов металлов, и сравнить их с результатами компьютерного моделирования;

3) методами машинного обучения проанализировать парные радиальные функции распределения атомов и определить чувствительность теоретически определённых к структуре биметаллических наночастиц и определить атомное строение наночастиц $PtCu$ с привлечением дополнительных параметров.

4) интерпретировать спектры РФЭС азотсодержащих углеродных материалов создаваемых на основе малослойных кластеров нанографена в углеродных микро- и наносферах, а также определить типы состояний атомов азота: пиридина, пиррола или графита:

5) определить локальную атомную структуру для каждого типа структурных состояний атома азота в нанокластерах графена в каждом из образцов с помощью прямых расчётов и Фурье-анализа спектров NK -XANES с использованием полученных моделей локального окружения атомов азота.

6) Оптимизировать атомное строение и, как следствие, функциональные характеристики изучаемых наноструктур для эффективного применения в топливных элементах, спинтронике и других областях высоких технологий.

Научная новизна. В результате исследования *впервые*:

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 $250^\circ C$ у наночастицы со структурой типа «ядро-оболочка» разрушается граница между ядром и оболочкой, а дальнейший нагрев приводит ко всё более выраженному её разрушению, образованию твёрдого раствора, агрегации наночастиц и к упорядочению структуры типа «сплав»;

3) построены атомные модели биметаллических наночастиц с использованием, полученных из Фурье-анализа CuK - и PtL_3 -EXAFS спектров,

которые позволяют воспроизвести сверхструктурные рефлексы, совпадающие с рефлексами на экспериментальных рентгеновских дифрактограммах;

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

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

Практическая значимость полученных результатов заключается в разработке высокостабильных и эффективных электрокатализаторов PtCu/C для топливных элементов, а также в оптимизации синтеза углеродных носителей, допированных азотом, что расширяет их применение в электрохимических и энергетических системах, а построение атомных моделей биметаллических наночастиц на основе экспериментальных данных и использование машинного обучения для анализа их структуры позволяют ускорить и повысить точность процессов разработки и контроля качества наноматериалов, снижая тем самым затраты на их изготовление.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Биметаллические наночастицы PtCu со средним размером ~ 5 нм и наночастицы рентгеноаморфного оксида меди образуются в результате последовательного восстановления ионов $\text{Cu}(2+)$ и $\text{Pt}(\text{IV})$ с использованием боргидрида натрия в углеродной суспензии, причём до температурной-обработки около половины меди находится в форме оксида меди, а архитектурой для средней репрезентативной биметаллической частицы PtCu является структура «ядро-оболочка» с ядром из атомов меди и оболочкой из атомов платины.

2. Термообработка образцов PtCu/C при 523 К размывает границу между ядром и оболочкой, а нагрев до $T = (553 - 573)$ К приводит к разрушению архитектуры «ядро-оболочка», формированию структуры твёрдого раствора, агрегации наночастиц и упорядочению структуры сплава, причём атомы Pt по-прежнему преимущественно сегрегируются в поверхностном слое наночастиц, что определяет его обогащение платиной, а дальнейшее повышение температуры обработки до 623 К усиливает агрегацию и увеличивает размеры наночастиц PtCu.

3. Метод классификации k -ближайших соседей, обученный на теоретических парных радиальных функциях распределения атомов в

наночастицах PtCu избирательно чувствителен к их архитектуре, что позволяет определить по экспериментальным парным радиальным функциям распределения атомов из спектров EXAFS структуру твёрдого раствора этих наночастиц на финальной стадии их синтеза.

4. Сопоставление экспериментальных НК-XANES спектров с теоретическими, рассчитанными для атомных моделей, выбранных на основании анализа N1s-РФЭС спектров углеродных образцов, показало, что первые краевые особенности НК-XANES обусловлены вкладами трёхатомных конфигураций C-N-C со структурными параметрами, соответствующими пиридиновому и пиррольному азоту, к которым с ростом энергии добавляется вклад четырёхатомной конфигурации O=N-2C, а увеличение давления при получении углеродных образцов приводит к уменьшению отношения Pyridinic - N/Pyrrolic - N, что коррелирует с увеличением соотношения углеродных гибридизаций sp^3/sp^2 .

Достоверность и обоснованность положений и выводов обусловлены использованием общепринятых и апробированных методик анализа экспериментальных данных, реализованных в программах обработки: IFEFFIT, Athena, X-ray Larch, FDMNES для анализа спектров рентгеновской спектроскопии поглощения. Все полученные экспериментальные данные имеют хорошую воспроизводимость. Анализ экспериментальных данных и теоретическое моделирование проводилось с использованием подходов, находящихся в согласии с существующими физическими представлениями и теориями. Разработанная в нашей научной группе программа построения кластерных моделей была проверена как на синтетических тестах, так и применением к экспериментальным данным для наноматериалов с известным строением.

Апробация основных результатов. Результаты работы были представлены на 50, 51 и 53 Школе молод. учёных «Молодёжная конференция ФКС», Санкт-Петербург, 2016, 2017, 2019 и 2024; III Intern. Conf. on Small Angle Neutron Scattering», посвящённых 80-летию Ю. М. Останевич, 2016; Intern. Student Conf. "Science and Progress", Санкт-Петербург, 2016, и 2017; Нац. молод. науч. школе для молодых учёных, асп. и студ. старших курсов по современным методам исследований наносистем и материалов "Синхротронные и нейтронные исследования", Москва, 2017; 6 Междунар. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов», п. Южный, 2017; The 7th Intern. School for Young Researchers "Smart Nanomaterials", Ростов-на-Дону, 2018; XI Intern. Conf. "Mechanisms of Catalytic Reactions" Сочи, 2019; Intern. Conf. "X-Ray Absorption and Fine Structure, Сидней, Австралия, 2021; 4-th Intern. Conf. on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering, Авейру, Португалия, 2021; Ломоносов 2022, Москва, 2022; APRICOT 2023

“Magnetic nanomaterials in biomedicine synthesis and functionalization”, Армения, Аштарак, 2023; Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований, Москва, 2023.

Публикации автора. По теме диссертации опубликованы 19 работ: 10 статей в ведущих зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и в отечественных изданиях из Перечня ВАК Минобрнауки РФ и базе данных РИНЦ и 9 - в сборниках трудов международных и всероссийских конференций и школ. Основные публикации автора, отмеченные литерой А, помещены в конце автореферата и в приложении к диссертации.

Личный вклад автора. Автор лично провела анализ экспериментальных данных и моделирование теоретических и экспериментальных спектров рентгеновского поглощения в околопороговой (XANES) и протяжённой области (EXAFS), а также участвовала в синтезе наночастиц PtCu, в разработке и тестировании программного кода на языке Python для анализа рентгеновских спектров поглощения и в машинном обучении парных радиальных функций распределения атомов. Совместно с научным руководителем и при консультировании профессора Бугаева Л. А. автором выбраны направление исследований и тема диссертации, сформулированы цели и задачи, научные положения, выносимые на защиту, обсуждены основные результаты и выводы, а также подготовлены совместные публикации. Образцы нанообъектов приготавливались группой химиков ЮФУ под руководством профессора Гутермана В. Е. с участием автора, а также в ИФИ НАН Республики Армения в группе под руководством Манукяна А. С. Измерения и расшифровка спектров РФЭС проводились сотрудниками НИИ физики ЮФУ под руководством профессора Козакова А. Т., исследования методом ПЭМ - в центре коллективного пользования «Высокоразрешённая электронная микроскопия» ЮФУ Панковым И. В, а также в НИИ МИСиС Табачковой Н. Ю.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 154 наименований и двух приложений, изложенных на 137 страницах, включая 22 таблицы и 41 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна, практическая значимость и

достоверность основных результатов и выводов, представлены основные научные положения, выносимые на защиту.

В первом разделе анализируются современные данные об исследованных ранее наночастицах, кратко описывается принцип работы топливных элементов с их использованием, представлены теоретические методы исследования особенностей различных наноматериалов, в том числе наночастиц и, в частности, наночастиц PtCu и других, с описанием основных подходов, используемых в дальнейшем для изучения структуры наночастиц PtCu, а также построены модели, используемые для подгонки экспериментальных данных методом EXAFS.

Второй раздел описывает полученные нами результаты исследования влияния термической обработки на атомную структуру «ядро-оболочка» биметаллических наночастиц PtCu, входящих в состав электрокатализаторов PtCu/C. Представлены (рисунок 1) результаты структурного анализа наночастиц, приготовленных при комнатной температуре - «как получено», и после термической обработки - в диапазоне $T = 523 \dots 623$ К. Полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изображения образцов демонстрируют изменение структуры катализаторов при термической обработке. В исходном образце — PtCu при комнатной температуре (см. рисунок 1, а) присутствуют наночастицы разного строения и размера: мелкие – размером от 2 до 3 нм, вероятно, с однородной структурой, и крупные – неоднородные наночастицы размером от 12 нм до 15 нм, предположительно, со структурой «ядро-оболочка». После термообработки при температуре 553 К происходит (см. рисунок 1, б) укрупнение наночастиц с сохранением присутствия наночастиц со архитектурой «ядро-оболочка». При 573 К наночастицы «ядро-оболочка» исчезают (см. рисунок 1, в), происходит сплавление, что хорошо согласуется с данными рентгеновской дифракции. Сканирование в линию состава наночастиц до термообработки подтвердило структуру «ядро-оболочка» с повышенной концентрацией платины в оболочке и меди - в ядре. Однако, анализ ПЭМ не позволяет однозначно подтвердить наличие структуры «ядро-оболочка» большинства частиц, поэтому, для идентификации структуры наночастиц было выполнено наше исследование [А4 - А9], с использованием совокупности методов, начиная с наиболее распространённого метода рентгеновской дифракции.

Анализ порошковых дифрактограмм (рисунок 2) показал, что термообработка приводит к увеличению среднего размера кристаллитов от 2,3 нм

до 11,5 нм и уменьшению параметра решётки металлической фазы. Это объясняется вхождением рентгеноаморфной меди в состав твёрдого раствора или превращением наночастиц «ядро-оболочка» в частицы твёрдого раствора за счёт взаимной диффузии атомов Pt и Cu. Дополнительно на рентгенограммах после обработки появляются отражения, обозначенные знаком *, которые свидетельствуют о формировании сверхструктуры в процессе нагрева и последующего охлаждения.

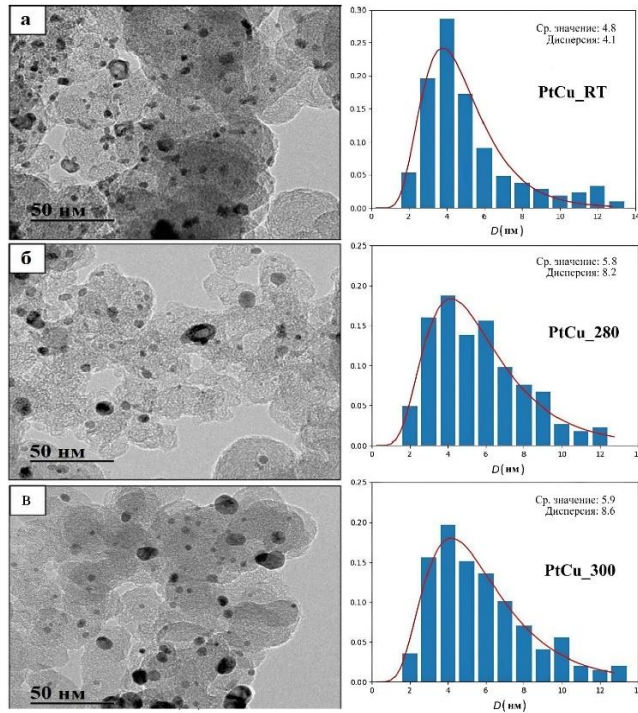


Рисунок 1 –
ПЭМ - изображения
образцов PtCu_
при $T_{\text{комн.}}$ (а),
PtCu при $T = 553$ К (б)
и 573 К (в)
с соответствующими
гистограммами
распределения наночастиц по
размерам.

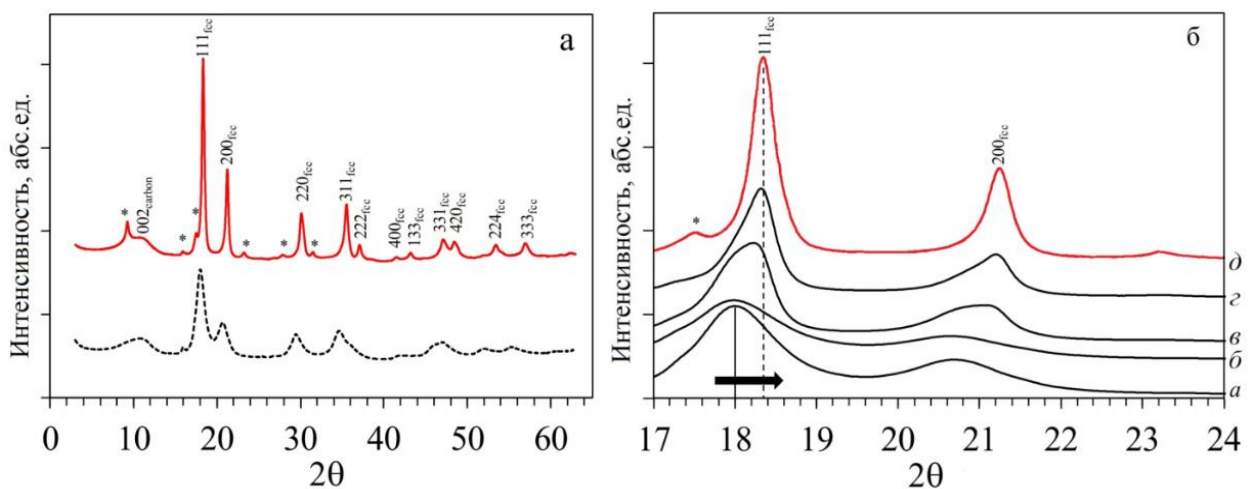


Рисунок 2 - Порошковые рентгенограммы образцов PtCu (а): при $T_{\text{комн.}}$ (пунктирная чёрная линия) и 623 К (сплошная красная линия) и (б) - образцов PtCu при: $T_{\text{комн.}}$ - а; 523 К - б; 553 К - в, 573 К - г и 623 К - д.

Для выяснения причин изменения параметра кристаллической решётки в процессе термической обработки необходимо привлечь спектроскопические методы исследования структуры наночастиц и прежде всего EXAFS. Фиттинг Фурье-образов EXAFS сигнала $F(R)$ был выполнен с использованием следующих выражений для осциллирующих частей $\chi(k)$ коэффициентов рентгеновского поглощения платины и меди, где учтена возможность присутствия связи медь-кислород:

$$\chi_{\text{Pt}}(k) = S_{0\text{Pt}}^2 \cdot (N_{\text{Pt-Pt}} \cdot \chi_{\text{Pt-Pt}}(k) + N_{\text{Pt-Cu}} \cdot \chi_{\text{Pt-Cu}}(k)) \quad (1)$$

$$\chi_{\text{Cu}}(k) = S_{0\text{Pt}}^2 \cdot$$

$$\{C \cdot (N_{\text{Cu-Cu}} \cdot \chi_{\text{Cu-Cu}}(k) + N_{\text{Cu-Pt}} \cdot \chi_{\text{Cu-Pt}}(k)) + (1 - C) \cdot 4 \cdot \chi_{\text{Cu-O}}(k)\}, \quad (2)$$

где C — позволяет оценить долю атомов Cu в биметаллических наночастицах и в оксиде CuO. Коэффициент 4 в последнем члене выражения (2) соответствует координационному числу оксида CuO. Для определения структуры ближнего окружения атомов Pt и Cu в условиях сильной корреляции между параметрами применялась процедура одновременного фиттинга, при котором некоторые из варьируемых параметров связывались между собой соотношениями [A4, A7 - A9]:

$$R_{\text{Pt-Cu}} = R_{\text{Cu-Pt}} \quad \sigma_{\text{Pt-Cu}}^2 = \sigma_{\text{Cu-Pt}}^2 \quad (3)$$

Таблица 1 - Средние значения координационных чисел для атомов платины Pt и меди Cu.

Образец PtCu/C	Парциальные координационные числа				
	$N_{\text{Pt-Pt}}$	$N_{\text{Pt-Cu}}$	$N_{\text{Cu-Pt}}$	$N_{\text{Cu-Cu}}$	$N_{\text{Cu-O}}$
Исходный	5,5	2,1	1,6	2,0	2,2
После термообработки	5,9	5,8	3,6	2,5	2,0

Полученные значения координационных чисел $N_{\text{Pt-Cu}}$, $N_{\text{Cu-Pt}}$ сопоставимы (таблица 1) с координационными числами $N_{\text{Cu-O}}$, что указывает на наличие большого количества оксида меди CuO. До термообработки суммарное координационное число по Pt $N_{\text{Pt-M}} = N_{\text{Pt-Pt}} + N_{\text{Pt-Cu}} \approx 7,6$, что заметно меньше, чем в катализаторе после термообработки, для которого оно составляло $\sim 11,7$, что свидетельствует о переходе наночастиц от структуры «ядро-оболочка», где атомы Pt концентрируются в поверхностном слое, к твёрдому раствору, что подтверждает предположение о сплавлении наночастиц. Для наглядного представления о характере распределения атомов по объёму «средней» наночастицы мы использовали метод кластерного моделирования. Построены кластерные модели

средних наночастиц PtCu, сгенерированных нами в работе [А 4] с помощью предложенной техники для исследованных катализаторов (рисунок 3). Для полученных кластеров нами выполнено моделирование картин рентгеновской дифракции. На рассчитанных для рассмотренных моделей дифрактограммах для модели «ядро-оболочка» (см. рисунок 3, а) отсутствуют сверхструктурные отражения в то время, как для наночастицы «сплава» (см. рисунок 3, б) они хорошо наблюдаются и показаны знаком *).

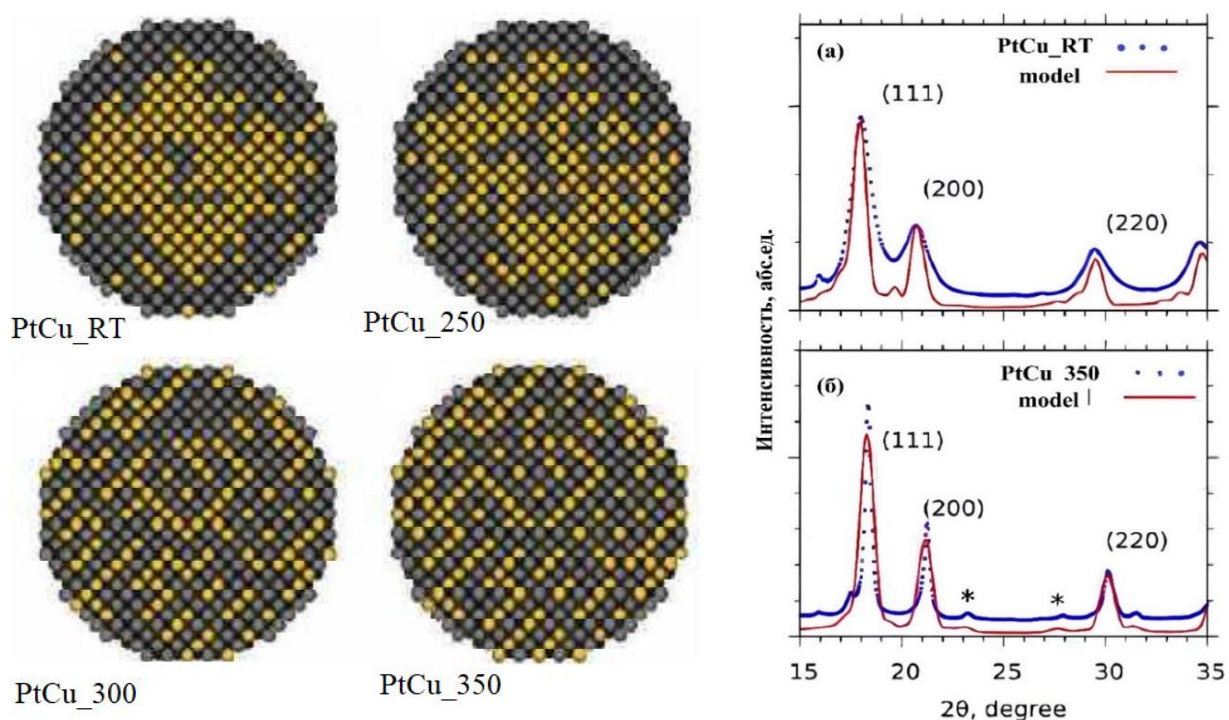


Рисунок 3 - Срезы кластерных моделей, основанных на значениях координационных чисел, полученных из EXAFS, соответствующих: жёлтые круги - атомы Cu, серые круги - атомы Pt – *слева*; и сравнение экспериментальных кривых рентгеновской дифракции для частиц «ядро-оболочка» (а) и частицы «сплава» (б) (точки) с смоделированными рентгенограммами релаксированных атомных моделей наночастиц ~5 нм (сплошные линии). — *справа*.

Описанные выше результаты позволили сформулировать *первое* и *второе* научные положения, выносимые на защиту.

Третий раздел посвящён определению нами [А3, А6] атомного строения градиентных наночастиц, исследованию чувствительности парных радиальных функций распределения атомов (далее ПРФРА) к архитектуре биметаллических наночастиц, а также применению машинного обучения [А3] для анализа структуры полученных материалов. Наночастицы с архитектурой «ядро-

оболочка» демонстрируют высокую каталитическую активность, при этом их стабильность может быть улучшена за счёт формирования плавного переходного слоя между ядром и оболочкой, называемого «градиентом». Градиентная структура была получена в результате поэтапного синтеза: на первом этапе осаждались атомы меди, на втором и третьем — одновременно атомы меди и платины (PtCu_стадия2,3), а на четвертом - только атомы платины (PtCu_стадия4). Также рассмотрены два дополнительных материала: полученный одновременным осаждением атомов Pt и Cu, имеет ожидаемую структуру «твёрдого раствора» (PtCu_sim) и полученный методом последовательного осаждения с предполагаемой архитектурой «ядро-оболочка» (PtCu_seq).

Анализ ПЭМ-изображений подтвердил образование наночастиц размерами от 3 нм до 5 нм. Несмотря на то, что некоторые частицы в образцах PtCu_seq и PtCu_стадия4 имеют сложную внутреннюю структуру, однако это не подтверждает наличие структуры «ядро-оболочка» или «градиент» для большинства наночастиц. Локальная атомная структура была изучена нами [A3] с использованием спектроскопии XAFS. Ближние области спектров PtL₃-XAFS имеют очень схожие особенности для всех рассматриваемых образцов (рисунок 4, а), а спектры CuK-XAFS более чувствительны (см. рисунок 4, б). Высокая интенсивность белой линии в спектрах CuK-XANES свидетельствует о наличии значительного количества ионов Cu, связанных с атомами O или S.

Для регуляризации процедуры фиттинга изучаемых спектров нами учтена [A3 - A5] симметрия между параметрами поглотитель-рассеиватель Pt-Cu и Cu-Pt. Наблюдается (см. рисунок 4, в и г) хорошее согласие экспериментальных и теоретических функций $|F(R)|$, соответствующих EXAFS. Вид функций $|F(R)|$ для Pt-EXAFS слабо изменяется по амплитуде и положению основного пика в области от 2.0 до 3.0 Å, что указывает на сходство ближайшего металлического окружения атомов Pt в образцах. Сравнение функций $|F(R)|$ Cu-EXAFS для образцов разных стадий (см. рисунок 4, г) показывает заметное уменьшение амплитуды сигнала в области от 1.0 до 2.0 Å, что свидетельствует об изменении характера взаимодействия атомов меди с атомами кислорода. Чтобы продемонстрировать чувствительность ПРФРА к архитектуре наночастиц, нами были построены ПРФРА (рисунок 5) на основании значений структурных параметров, полученных из анализа EXAFS [A3, A10] согласно:

$$g_{M-A}^{\text{EXAFS}} = \sum_j \left(\frac{N_{M-A,j}}{\sqrt{2\pi\sigma_{M-A,j}^2}} \exp \left(\frac{-(R-R_{M-A,j})^2}{2\sigma_{M-A,j}^2} \right) \right). \quad (4)$$

Экспериментальные ПРФРА допускают сравнение с теоретическими функциями. Для построения теоретических ПРФРА выполнена серия молекулярно-динамических расчётов атомных моделей наночастиц семи различных архитектур с разными размерами от 2 до 6 нм и концентрациями атомов платины и меди. Полученный большой объём данных анализировался с применением методов машинного обучения, таких как метод k -ближайших соседей, метод опорных векторов, гауссовский процесс, нейросеть и другие.

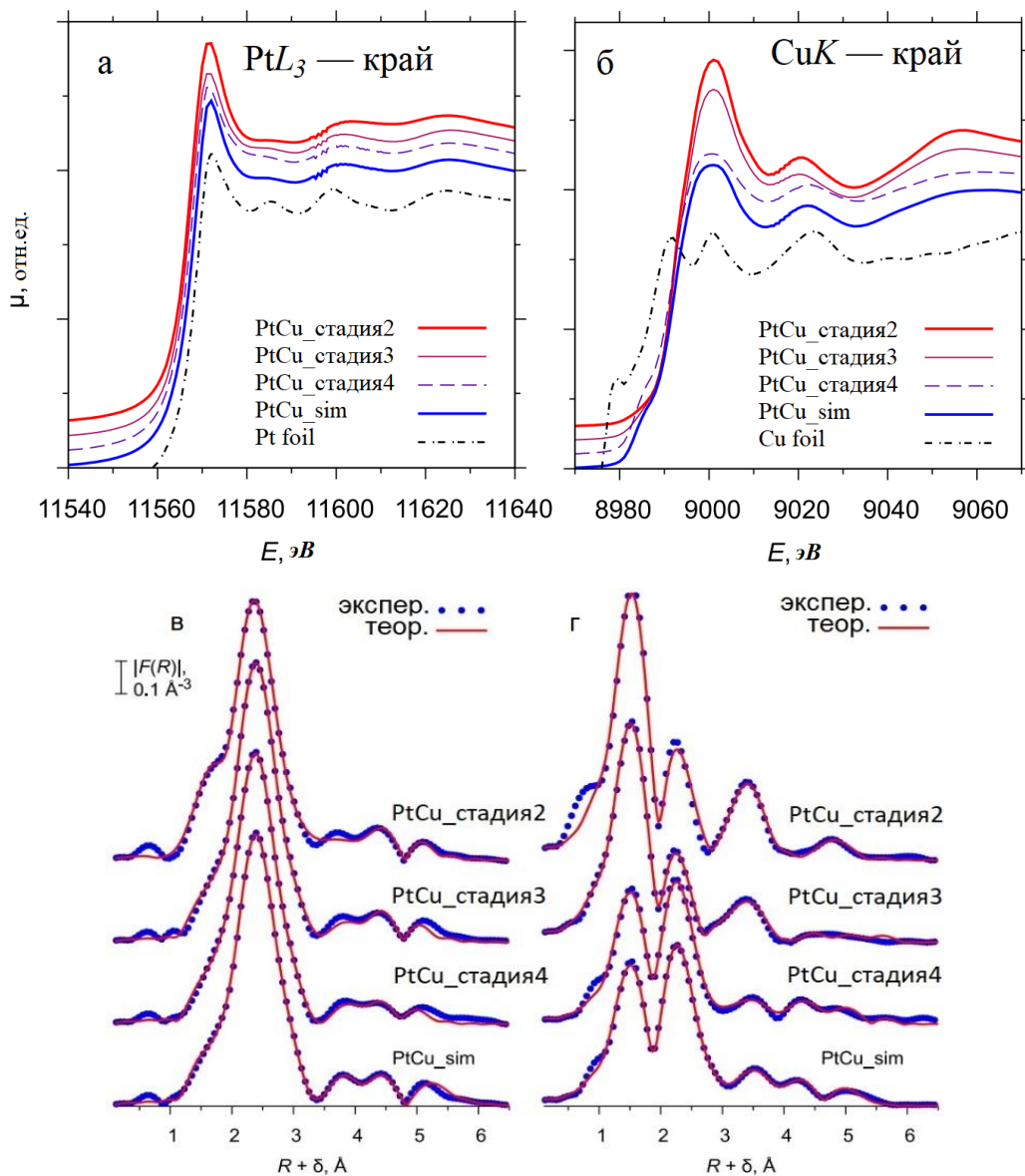


Рисунок 4 - Экспериментальные PtL₃-XANES (а) и CuK-XANES спектры (б) исследуемых образцов и сравнение экспериментальных и теоретических $|F(R)|$ функций для PtL₃- (в) и CuK- EXAFS (г).

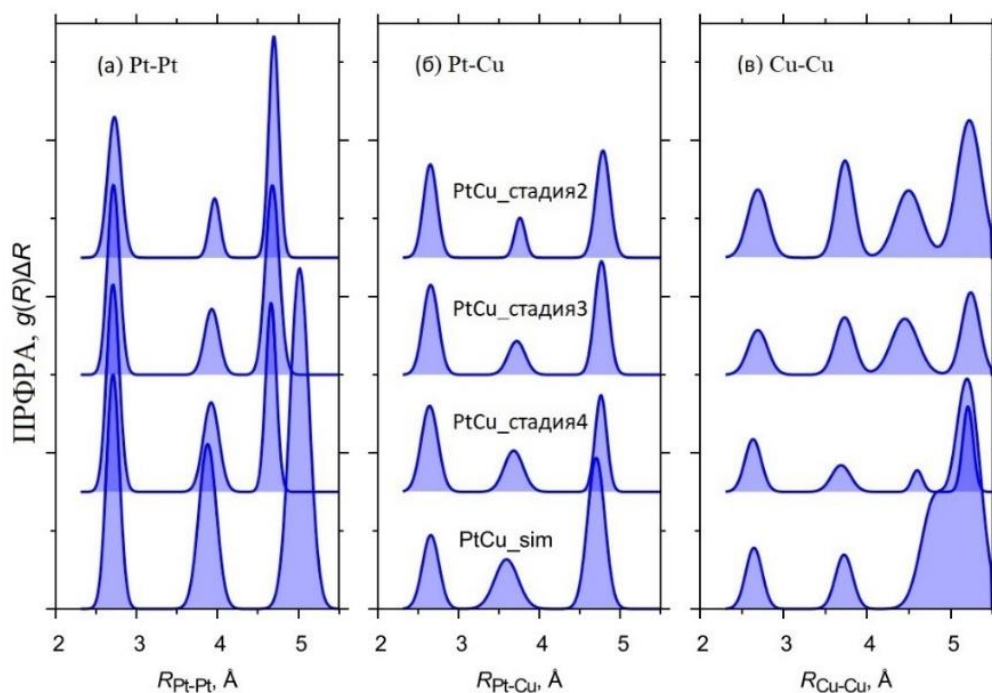


Рисунок 5 - Экспериментальные ПРФРА Pt–Pt (а), Pt–Cu (б) и Cu–Cu (в) полученные в результате EXAFS-анализа для образцов.

Таблица 2 - Архитектуры образцов PtCu, предсказанные рассмотренными методами классификации, применённых к экспериментальным ПРФРА.

Метод	PtCu_стадия2	PtCu_стадия3	PtCu_стадия4	PtCu_sim	PtCu_seq
Опорных векторов	Cu@Pt	CuPt_grad	сплав	CuPt_grad	CuPt_grad
<i>k</i> -соседей	Cu@Pt	Cu@Pt	сплав	сплав	Cu@Pt
Гауссовский процесс	Cu@Pt	Cu@Pt	сплав	CuPt_grad	aggr. сплав
Градиентный	Cu@Pt	сплав	PtCu_grad	PtCu_grad	PtCu_grad
Нейросеть	Cu@Pt	CuPt_grad	сплав	Pt@Cu	PtCu_grad

Применение различных методов классификации к теоретическим ПРФРА в диапазоне значений R от 2 до 5 Å показало высокую чувствительность ПРФРА к архитектуре наночастиц PtCu, вне зависимости от размера наночастиц, который варьировался в диапазоне от 2 нм до 6 нм и концентрации атомов Pt от 20 до 80 %. Применение к экспериментальным ПРФРА методов классификации, обученных на теоретических ПРФРА, позволяет предсказать [A3, A10] строение наночастиц в образцах (таблица 2). Методом *k*-ближайших соседей получен результат, наиболее близкий к нашим ожиданиям: PtCu_sim описывается как «сплав», а PtCu_seq — как «ядро-оболочка» с медным ядром, что делает этот метод наиболее подходящим

для определения архитектуры биметаллических наночастиц по ПРФРА, что позволило сформулировать **третье** научное положение, выносимое на защиту.

Четвёртый раздел посвящён структуре углеродных образцов, допированных азотом, как перспективной матрице для каталитических систем, позволяющих настроить пористость, площадь поверхности и электропроводимость углеродного материала. Также в таком объекте возникают неспаренные спины, что может приводить к появлению магнитных свойств и открывает новые технологические возможности. Синтез образцов проводился [A1, A2] методом твёрдофазного пиролиза фталоцианина ($PC = C_{32}N_8H_{16}$) и фталонитрила ($PN = C_8H_4N_2$) в атмосфере N_2 при 973 К в течение 30 минут при разных давлениях. Изображения образцов PN-0 и PN-15 при 0,01 бар и 15 бар, и PC-0 и PC-1 при 0,01 бар и 1 бар со сканирующего электронного микроскопа демонстрирует наличие однородных микросфер диаметром около 2 мкм. Элементное картирование подтверждает, что сферы состоят преимущественно из атомов углерода с равномерно распределёнными атомами азота.

Для демонстрации природы магнитных центров в N-допированных графитовых материалах выполнены [A1, A2] расчёты методом теории функционала плотности (DFT). В качестве базовой модели мы рассматривали небольшой графеновый кластер (рисунок 6, а), в который для имитации различных участков в N-допированном графите вводились дефекты заменой атома углерода на атом азота: графитовый (см. рисунок 6, б), пиридиновый (см. рисунок 6, в) и пиррольный (см. рисунок 6, г). DFT моделирование показало, что в подобных материалах может формироваться магнитный момент. Азот может внедряться в разных позициях: в шестичленных кольцах (*Pyridinic* - N), где общая намагниченность не изменяется, и в пятичленных кольцах (*Pyrrolic* - N), где намагниченность увеличивается. Анализ дифрактограмм показал наличие интенсивных пиков (рисунок 7, а) при $\sim 25^\circ$ характерных для неупорядоченных графито-подобных структур. Пик (002) расщеплён на два компонента, соответствующие менее развитому (LDCC - *less-developed crystalline carbon*) и более развитому (MDCC - *more developed crystalline carbon*) кристаллическому углероду (см. рисунок 7, б). Структурные параметры и соотношение I_{LDCC}/I_{MDCC} (таблица 3) показывают, что с увеличением давления доля неупорядоченного графита LDCC возрастает при незначительных изменениях межслоевых расстояний d_{002} .

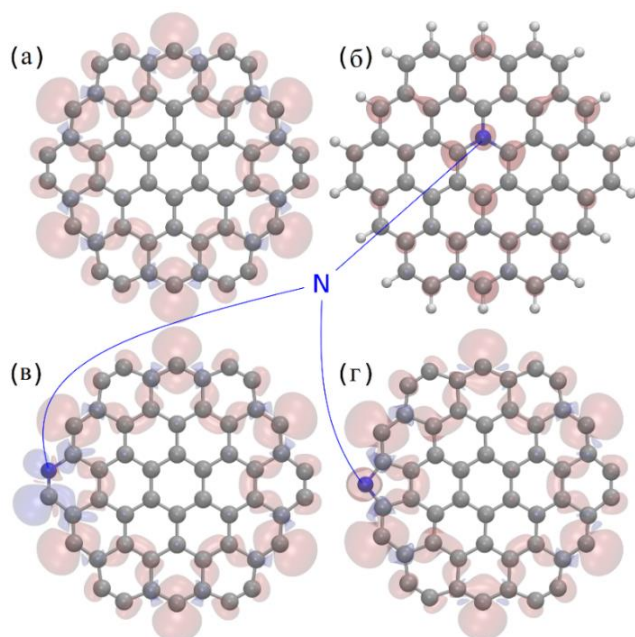


Рисунок 6 - Вычисленная плотность намагниченности для зигзагообразного графенового кластера (а), *Graphitic – N* (б), *Pyridinic – N* (в), *Pyrrolic – N* (г). Красная и синяя поверхности показывают плотности намагниченности с изом значением 0,01 и -0,01 μ_B/a_B^3 , соответственно.

Таблица 3 - Структурные параметры и соотношение I_{LDCC}/I_{MDCC} для различных образцов

Образец	$d_{002}(\text{Å})$		I_{LDCC}/I_{MDCC}
	002 Пик (LDCC)	002 Пик (MDCC)	
PC-0	3,764	3,467	1,65
PN-0	3,754	3,456	1,74
PN-15	3,767	3,462	4,19

Для определения элементного состава и типов химических связей в материалах применялась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). На обзорных РФЭС - спектрах присутствовали только линии $O1s$ -, $C1s$ - и $N1s$ - пиков, относящихся к кислороду, углероду и азоту, соответственно. Для выявления наличия атомов углерода с гибридизацией sp^3 или sp^2 использовались Оже-электронные спектры (СКЛЛ) (рисунок 8, а) для всех образцов. Отношения sp^3/sp^2 , определены (таблица 4) в результате анализа точек пересечения линий A и B (см. рисунок 8, а) с каждым из СКЛЛ спектров и из разложения $C1s$ -РФЭС по компонентам (см. рисунок 8, б). Для образца PN-0 количество атомов с sp^2 и sp^3 гибридизациями почти одинаковы, но с увеличением давления в автоклаве количество атомов углерода с sp^2 -гибридизацией уменьшается. Приведены (см. таблицу 4) диапазоны значений энергии связи в $N1s$ РФЭС (см. рисунок 8, в) для каждого типа дефекта с возможной вариацией атомной структуры.

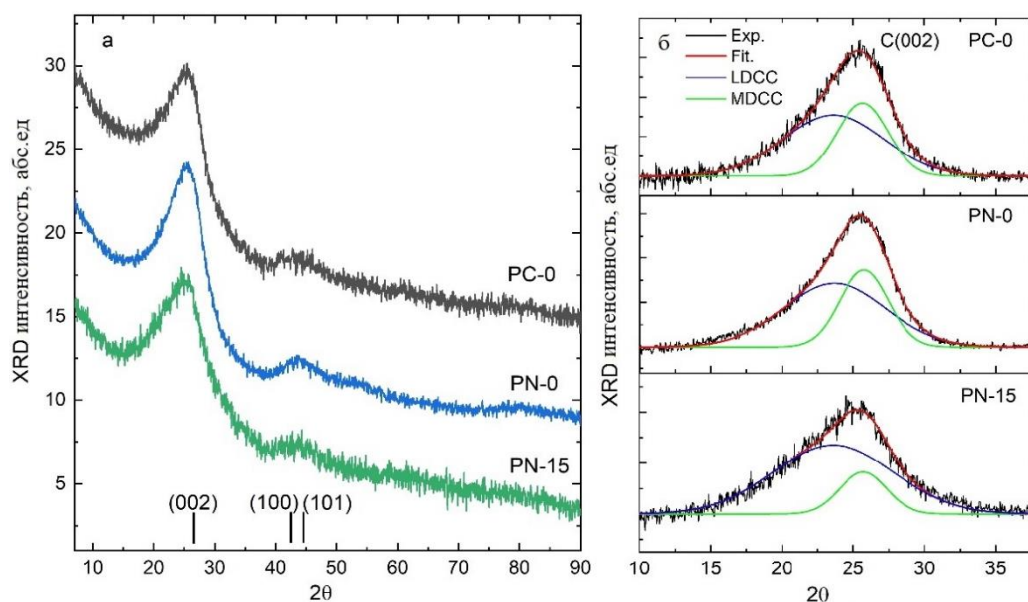


Рисунок 7 - Дифрактограммы образцов PC-0, PN-0 и PN-15 с рефлексами (002), (100) и (101) объёмного графита – (слева) и аппроксимация пиков (002) с использованием двух гауссовских компонент – (справа).

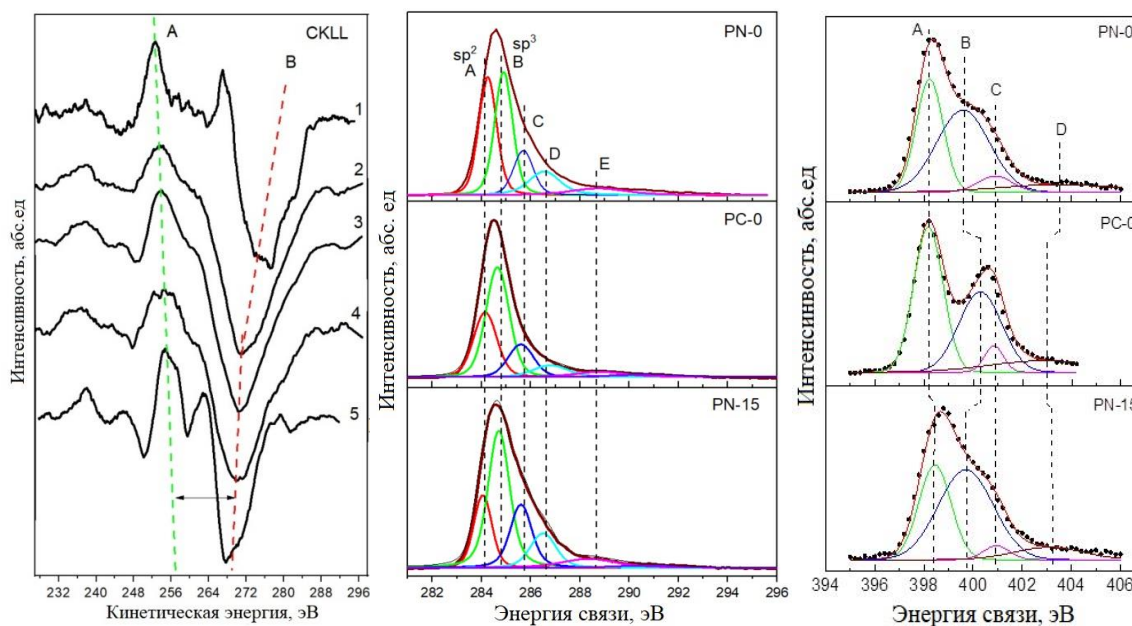


Рисунок 8 - Оже-электронные спектры: 1 - графит; 2 - образец PN-0, 3 - образец PC-0, 4 - образец PN-15, 5 - полиэтиленовая пленка (слева); разложение на компоненты C1s РФЭС образцов: PN-0, PC-0 и PN-15 (посередине) и разложение N1s РФЭС на компоненты для образцов: 1 - PN-0, 2 - PC-0, 3 - PN-15 (справа).

Увеличение интенсивности компонент A и C в N1s РФЭС может указывать на обилие функциональных групп, связанных с азотом, и высокую степень химической модификации образцов. Анализ РФЭС свидетельствует о многообразии структурных состояний азота в изучаемых образцах.

Таблица 4 - Соотношения sp^2/sp^3 связей в образцах PN-0, PN-15 и PC-0, по СКЛЛ – Оже-спектрам и по $C1s$ – РФЭС и энергетические положения компонентов в разложении $N1s$ РФЭС.

Образец	Давление в автоклаве, бар	sp^2/sp^3 из СКЛЛ	sp^2/sp^3 из $C1s$ РФЭС	Энергии компонентов в спектре $N1s$ РФЭС, эВ			
				A <i>Pyridinic</i> - N	B <i>Pyrrolic</i> - N	C <i>Quaternery</i> - N	D <i>Graphitic</i> - N
				398,3 - 399,0	399,3 - 400,3	400,4 - 401,1	402,1 - 403,6
PN-0	0,01	0,92	0,95	398,3	399,8	400,8	403
PN-15	15	0,43	0,42	398,9	400,0	400,9	402,7
PC-0	0,01	0,56	0,59	398,3	399,4	400,5	401,8
PC-1	1	-	-	398,45	399,6	400,8	401,75

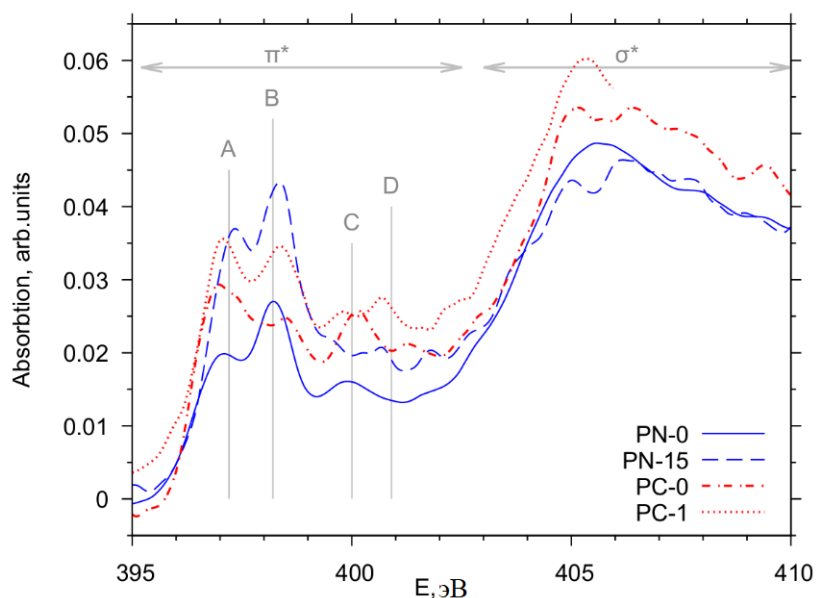


Рисунок 9 -
Экспериментальные
NK-XANES спектры
образцов:
PN-0 – синяя линия;
PN-15 – штриховая линия;
PC-0 – красная штрих-
пунктирная линия и
PC-1 – красная пунктирная
линия.

Более детальная информация извлекается в результате анализа NK-XANES спектров образцов. Сравнение экспериментальных спектров NK-XANES демонстрирует (рисунок 9) высокую чувствительность тонкой структуры спектров как к выбору прекурсоров, так и к условиям синтеза. При этом, если тонкая структура спектров в интервале энергий от 395 до 402 эВ (пики А-Д), приписываемая занятым π -орбиталям, очень чувствительна к условиям синтеза, то широкая особенность при ~ 406 эВ, приписываемая σ -состояниям, является менее чувствительной. Экспериментальные NK-XANES спектры образцов могут быть описаны линейной комбинацией теоретических спектров, рассчитанных методом конечных разностей, как это реализовано в программе FDMES, для

различных моделей локального атомного окружения атома N, соответствующих разным структурным состояниям (см. таблицу 4). Одним из классов моделей являлась цепочка из трёх атомов C-N-C, рассматриваемая как универсальный фрагмент, входящий в состав графитовых, пиридиновых и пиролитических дефектных структур, для которых длина (R_{N-C}) и угол связи (α_{C-N-C}) различаются.

Таблица 5 - Значения отношения (Pyridinic - N / Pyrrolic - N) полученные в результате фиттинга экспериментальных NK-XANES спектров.

Образец	$Pyridinic - N / Pyrrolic - N$	$Pyridinic - N$ (%)	$Pyrrolic - N$ (%)	Четырех-координированный N (QN, %)
PN-0	0,91	39	43	18
PN-15	0,55	29	53	18
PC-0	1,27	39	30	31
PC-1	1,01	35	35	27

Полученные в результате фиттинга значения энергетических сдвигов ϵ_i проверялись сравнением разностей $\epsilon_i - \epsilon_j$ с такими же разностями энергий связи 1s-уровней N в соответствующих атомных конфигурациях в РФЭС данных. Из сопоставления экспериментального NK-XANES спектра образца PN-0 и рассчитанных для атомных цепочек C-N-C с двумя различными наборами межатомных расстояний R_{N-C} и углов связей α_{C-N-C} теоретических спектров, типичными для пиридиновой ($R_{N-C} = 1,48 \text{ \AA}$ и $\alpha_{C-N-C} \sim 118^\circ$) и пирролевой ($R_{N-C} = 1,43 \text{ \AA}$ и $\alpha_{C-N-C} \sim 105^\circ$) структуры видно, что пиридиновая структура точно воспроизводит пик А (рисунок 10, а), пик В связан с вкладом Pyrrolic - N (см. рисунок 10, б), что согласуется с данными РФЭС. Следует отметить энергетическую разделённость пиков А и В друг от друга на ~ 1 эВ, так и их значительную отдалённость от следующего широкого пика Е, обычно связываемого с вкладом незанятых σ -орбиталей. Для объяснения особенностей С и D в диапазоне от 399 до 402 эВ NK-XANES спектров (см. рисунок 9) вариации длин и углов связи только для цепочек C-N-C оказались недостаточными и необходимо было учитывать вклад O=N-2C четырех-координированного и частично окисленного азота (см. рисунок 10, в). Приведено сопоставление экспериментального NK-XANES с теоретическим спектром (см. рисунок 10, г), рассчитанным как сумма вкладов трёх структурных состояний атомов N в образце, предложенных по результатам N1s РФЭС (см. таблицу 4).

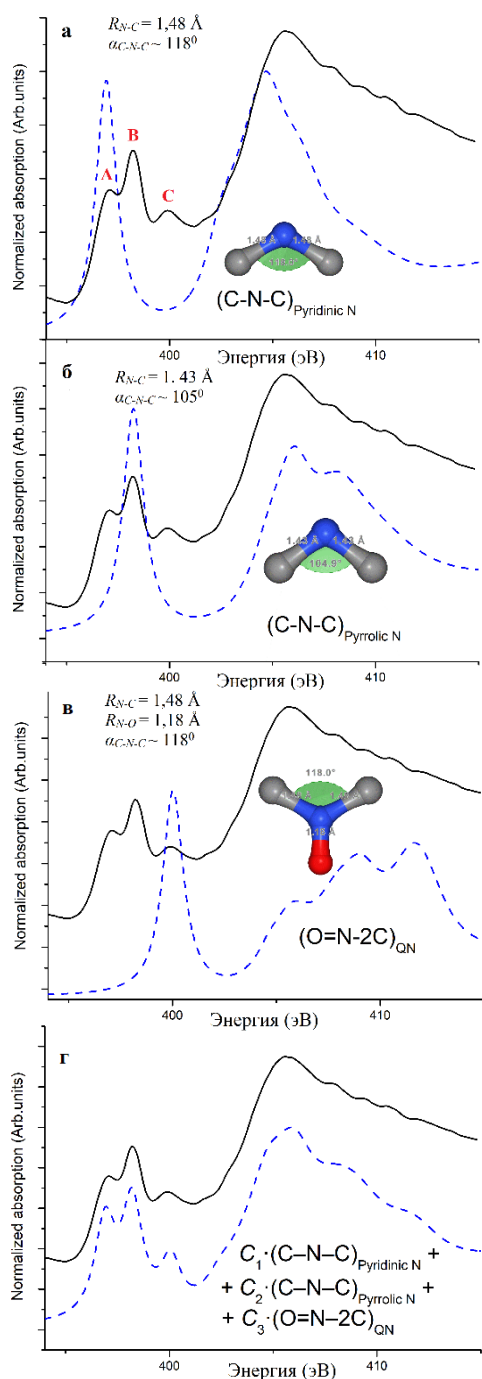


Рисунок 10 - Сравнение экспериментального N K-XANES спектра (сплошная чёрная линия) образца PN-0 и теоретических спектров (пунктирные синие линии), рассчитанных для:

- (а) - атомной цепочки (C-N-C) *Pyridinic* - N с $R_{N-C} = 1,48 \text{ \AA}$, $\alpha_{C-N-C} \sim 118^\circ$, характерной для *Pyridinic* - N;
- (б) - атомной цепочки (C-N-C) *Pyrrolic* - N с $R_{N-C} = 1,43 \text{ \AA}$, $\alpha_{C-N-C} \sim 105^\circ$, характерной для *Pyrrolic* - N;
- (в) - атомной цепочки (O=N-2C)_{QN} с $R_{N-O} = 1,18 \text{ \AA}$, $R_{N-C} = 1,48 \text{ \AA}$, $\alpha_{C-N-C} \sim 118^\circ$ характерной для четырех-координированного N;
- (г) — линейная комбинация трёх описанных вкладов.

Величины отношения (*Pyridinic* - N / *Pyrrolic* - N), полученные в результате фиттинга экспериментальных NK-XANES изучаемых образцов, выполненного нами [A1, A2] на основе модели ближнего окружения азота, состоящей из суперпозиции определённых выше трёх вкладов: $C_1 \cdot (\text{C-N-C})_{\text{Pyridinic N}} + C_2 \cdot (\text{C-N-C})_{\text{Pyrrolic N}} + C_3 \cdot (\text{O=N-2C})_{\text{QN}}$ (таблица 5) показали, что материал, синтезированный под высоким давлением, обладает менее развитой кристаллической структурой, меньшим количеством общего азота и более высокой долей sp^3 -гибридизации и *Pyrrolic* - N. Описанные выше результаты позволили сформулировать **четвёртое** научное положение, выносимое на защиту.

В **Заключении** представлены основные результаты и выводы:

1. Методом последовательного восстановления соединений $\text{Cu}(2+)$ и $\text{Pt}(IV)$ боргидридом натрия в суспензии углеродного носителя установлено образование биметаллических наночастиц PtCu и наночастиц аморфного оксида меди (II), архитектура которых соответствует структуре «ядро-оболочка».

2. Термообработка исходного приготовленного наноматериала приводит к разрушению границы раздела ядра и оболочки наночастицы PtCu при нагреве до 523 К, а при более высоких температурах от 553 К наблюдается образование твёрдого раствора, агрегация наночастиц и упорядочение структуры сплава;

3. Достигнутое хорошее согласование с экспериментом наблюдается для построенных на основе координационных чисел из CuK- и PtL₃-EXAFS спектров с последующей ЕМТ-релаксацией атомных моделей наночастиц, включая воспроизведение сверхструктурных рефлексов по формуле Дебая.

4. Методы машинного обучения позволяют с высокой точностью классифицировать архитектуры наноматериалов по парным радиальным функциям распределения атомов, полученным методом молекулярной-динамики, что подтверждает высокую эффективность такого метода для определения структуры наночастиц.

5. Анализ матриц ошибок выявил устойчивую закономерность: наибольшее количество ошибочных предсказаний структуры наблюдается между парами структур «случайный сплав» и «градиент» Cu@Pt, а также «агрегированный сплав» и «градиент» Pt@Cu, что свидетельствует о схожести первых координационных сфер в этих типах атомных конфигураций наночастиц.

6. Применение классификаторов, обученных на теоретических парных радиальных функциях распределения атомов, к экспериментальным данным показало наилучшую эффективность классификатора *k*-ближайших соседей, в то время как метод опорных векторов и гауссовский процесс показали наименьшую, но статистически значимую точность.

7. Классификатор *k*-ближайших соседей достигает максимальной точности в определении структуры наночастиц по межатомным расстояниям, что особенно ценно, благодаря возможности их точного экспериментального определения методом EXAFS, создавая таким образом строгую основу для сопоставления расчётных и экспериментальных результатов.

8. Эффективным подходом, позволившим определить атомную структуру ближнего порядка различных состояний атомов азота в исследуемом образце углеродного материала, является последовательное применение анализа

$N1s$ - РФЭС, выявляющего типы атомных связей азота, и прямых расчётов НК-XANES на их основе.

9. Спектральные особенности в энергетической области выше 403 эВ в НК-XANES, которые приписываются вкладам незанятых σ -орбиталей, формируются как результат суммы вкладов двух типов трёхатомных конфигураций C–N–C, соответствующих пиридиновому и пиррольному азоту, и вклада четырехатомной конфигурации O=N–2C.

10. Спектральные особенности в области от 395 до 402 эВ в НК-XANES, связанные со вкладами незанятых π -орбиталей, демонстрируют высокую чувствительность к условиям пиролиза, а именно, к выбору исходного прекурсора и давлению в камере, которые обусловлены вкладами трёхатомных конфигураций C–N–C, соответствующих пиридиновому и пиррольному азоту, а спектральные особенности выше 403 эВ, связанные со вкладами незанятых σ -орбиталей, формируются за счёт вкладов трёхатомных конфигураций C–N–C и четырёхатомной конфигурации O=N–2C.

11. Установленное энергетическое разделение первых двух пиков в НК-XANES пиридинового и пиррольного азота обеспечило устойчивость и однозначность фиттинга экспериментальных спектров, что позволило определить длины и углы связей в трёхатомных C–N–C и в четырёхатомных конфигурациях O=N–2C, а также процентные соотношения этих структурных состояний азота в образцах, которые показали уменьшение доли пиридинового и увеличение пиррольного азота с увеличением давления в камере.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и/или Web of Science

A1. Graphene clusters in carbon: Structural features and magnetic properties / H. Gyulasaryan, **D. B. Tolchina**, L. A. Avakyan [et al.] // Applied Surface Science. – 2025. – Vol. 687 – Art. No 162284 (12 p.). – DOI:10.1016/J.APSUSC.2024.162284. K1

A2. Атомное и электронное строение допированных азотом кластеров нанографена по данным комбинированного анализа методами XPS и XANES / **Д. Б. Толчина**, Л. А. Авакян, В. В. Срабионян [и др.] // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66, № 3. – С. 452–459. – DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57488.244. K1

A3. Ultimate sensitivity of radial distribution functions to architecture of PtCu bimetallic nanoparticles / L. A. Avakyan, **D. B. Tolchina**, V. V. Barkovski [et al.] // Computational Materials Science. – 2022. – Vol. 208 – Art. No 111326 (12 p.). – DOI: 10.1016/j.commatsci.2022.111326. Q2

A4. Effect of Thermal Treatment on the Atomic Structure and Electrochemical Characteristics of Bimetallic PtCu Core–Shell Nanoparticles in PtCu/C Electrocatalysts / V.

V. Pryadchenko, S. V. Belenov, **D. B. Shemet** [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122, No. 30. – P. 17199–17210. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03696. Q1

A5. Post-treatment of Pt-M (M = Cu, Co, Ni)/C Electrocatalysts with Different Distribution of Metals in Nanoparticles: Evolution of Structure and Activity. / S. V. Belenov, V. S. Menshchikov, A. K. Nevelskaya [et al.] // Springer Proceedings in Physics. – 2018. – Vol. 207– P. 65–77. – DOI: 10.1007/978-3-319-78919-4_5. K3

A6. Phase behavior of Pt–Cu nanoparticles with different architecture upon their thermal treatment / S. V. Belenov, V. A. Volochaev, V. V. Pryadchenko [et al.] // Nanotechnologies Russia. – 2017. – Vol. 12 – P. 147–155. – DOI: 10.1134/S1995078017020033. K3

A7. Влияние термообработки на атомную структуру core–shell наночастиц PtCu в составе электрокатализаторов PtCu/C / В. В. Прядченко, С. В. Беленов, **Д. Б. Шемет** [и др.] // Физика твёрдого тела. – 2017. – Т. 59, № 8. – С. 1642–1649. – DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44771.43. K1

A8. The effect of thermal treatment on the atomic structure of PtCu core-shell nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts. / D. B. Shemet, V. V. Pryadchenko, V. V. Srabionyan [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 848 - No. 1. – P. 012018. – DOI: 10.1088/1742-6596/848/1/012018.

A9. Bimetallic PtCu core-shell nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts: Structural and electrochemical characterization / V. V. Pryadchenko, V. V. Srabionyan, A. A. Kurzin [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2016. – Vol. 525, No. 5. – P. 226–236. – DOI:10.1016/j.apcata.2016.08.008. K1

A10. Континуальная модель биметаллической наночастицы для расчёта парциальных координационных чисел / **Д. Б. Шемет**, В. В. Прядченко, В. В. Срабионян, К. Э. Бдоян // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2016. – Т. 80, №. 11. - С. 1529-1532. – DOI: 10.7868/S0367676516110296. K2

Статьи, опубликованные в сборниках тезисов и трудах конференций:

A11. Применение комбинированного анализа XPS и XANES для изучения атомного и электронного строения кластеров нанографена, допированного азотом / **Д. Б. Толчина**, Л. А. Авакян, В. В. Срабионян [и др.] // Молодежная школа по физике конденсированного состояния (Школа ФКС-2024), 11 - 15 марта 2024 года, пос. Лосево, Ленинградская область : сборник тезисов докладов / Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» ; [сборник подготовили Н. Н. Губанова, А. И. Васильев, В. Н. Васильева]. – Гатчина: НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ, 2024 – С. 104. – URL: <https://oiks.pnpi.spb.ru/media/2024/9/11/fks-2024.pdf>.

A12. Атомное и электронное строение допированных азотом кластеров нанографена по данным комбинированного анализа методами XPS и XANES / **Д. Б. Толчина**, Л. А. Авакян, В. В. Срабионян [и др.] // Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований, Курчатов ФСНИ-2023, 24-27 октября

2023 года, Москва : международный форум природоподобных технологий : тезисы. – Москва, 2023. – С. 195. – URL: https://api.kcsni-service.ru/media/rsini/%D0%A2%D0%B5%D0%B7%D0%B8%D1%81%D1%8B_%D0%A4%D0%A1%D0%9D%D0%98_2023.pdf.

A13. Толчина, Д. Б. Исследование структуры и магнетизма малослойных кластеров нанографена в углеродных микро- и нано-сферах допированных азотом / **Д. Б. Толчина** // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2022» : [XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам] : Секция "Физика". Подсекция "Физика твёрдого тела" / ответственные редакторы И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. – Москва: МАКС Пресс, 2022. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2022/data/section_35_25754.htm.

A14. Experimental and theoretical study of carbon micro- and nano-spheres doped by nitrogen / L. A. Avakyan, A. S. Manukyan, **D. B. Tolchina** [et al.] // 4th International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering (ICNMSME 2021), July 6-9, 2021, Aveiro Portugal : Book of Abstracts / University of Aveiro, UA Editora, Editors: Igor Bdikin, Gil Alberto Batista Gonçalves, Raul Simões. – Aveiro, Portugal, 2021. – P. 140. – ISBN: 978-972-789-698-1. – URL: <https://nmsme.org/wp-content/uploads/2021/07/ICNMSME2021-abstract-book.pdf>.

A15. RDF-recognition of PtCu bimetallic nanoparticle architecture / L. A. Avakyan, **D. B. Tolchina**, S. V. Belenov [et al.] // 4th International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering (ICNMSME 2021), July 6-9, 2021, Aveiro Portugal : Book of Abstracts / University of Aveiro, UA Editora, Editors: Igor Bdikin, Gil Alberto Batista Gonçalves, Raul Simões. – Aveiro, Portugal, 2021. – P. 114. – ISBN: 978-972-789-698-1. – URL: <https://nmsme.org/wp-content/uploads/2021/07/ICNMSME2021-abstract-book.pdf>.

A16. Atomic Structure and Catalytic Properties of Bimetallic Nanoparticles PtM (M = Ni, Co, Cu) in Metal-Carbon PtM/C Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells / **D. B. Shemet**, V. V. Pryadchenko, V. S. Menshikov [et al.] // Mechanisms of Catalytic Reactions : XI International Conference, Sochi, Krasnodar region, Russia, October 7-11, 2019 : Abstracts / Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia [et al.] ; eds.: V. Bukhtiyarov, K. P. Bryliakov, E. A. Kozlova, V. V. Kaichev. – Novosibirsk: BIC, 2019. – P. 189. – URL: https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2019/Abstracts-MCR-XI_2019.pdf.

A17. Atomic structure of bimetallic PtCu “gradient” nanoparticles in the composition of PtCu/C electrocatalysts / **D. B. Shemet**, V. V. Pryadchenko, V. S. Menshikov [et al.] // The 7th international school for young researchers "Smart nanomaterials". Workshop "Design of polyfunctional structures: theory and synthesis", 23-26 October 2018, Rostov-on-Don, Russia : Book of Abstracts / Ministry of science and higher education of the Russian Federation, Federal state autonomous educational institution of higher education "Southern Federal University". – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2018.

– С. 78. – URL:
https://docs.wixstatic.com/ugd/920363_1b7c8a32938a46c7bad7e8da5fe2c0ed.pdf.

A18. Влияние термообработки на атомное строение наночастиц PtCu в составе электрокатализаторов PtCu/C / Д. Б. Шемет, В. В. Прядченко, С. В. Беленов [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития (LFPM-2017) : труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума (г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 2-6 сентября 2017 г.) : Вып. 6 : в двух томах. Т. 2 / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Российский фонд фундаментальных исследований, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" [и др.]. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. – С. 366-370. – URL: https://lfpm.sfedu.ru/Files/2017/LFPM-2017_Proceedings_V2.pdf.

A19. Приближение непрерывной плотности для расчета парциальных координационных чисел в биметаллических наночастицах / Д. Б. Шемет, В. В. Прядченко, В. В. Срабионян [и др.] // L Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния. ФКС-2016, 14–19 марта 2016 г., Санкт-Петербург : сборник тезисов и список участников / Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» ; [сборник подготовили А. И. Огороков, Н. Н. Губанова, Н. М. Чубова]. – Гатчина: ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2016 – С. 249. – URL: http://fks2016.pnpi.spb.ru/uploads/attachment/12/%D0%A2%D0%B5%D0%B7%D0%B8%D1%81%D1%8B_%D0%A4%D0%9A%D0%A1-2016.pdf.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: № 20-52-05011 Арм_a и № 18-32-00632 мол_a) и Южного федерального университета (Грант № ВнГр-07/2017-06).