

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования*

«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ТОЛЧИНА Дарья Борисовна

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

1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Авакян Леон Александрович

Ростов-на-Дону – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Атомное строение нанокатализаторов, подложек и метод EXAFS спектроскопии (литературный обзор).....	8
1.1 Методы исследования атомной структуры нанокатализаторов.....	13
1.2 Методика EXAFS анализа и построения парных радиальных функций распределения атомов.....	15
2 Влияние термической обработки на атомную структуру «ядро-оболочка» биметаллических наночастиц PtCu в электрокатализаторах PtCu/C	24
2.1 Синтез образцов и измерения методом ПЭМ	25
2.2 Спектры рентгеновской дифракции.....	29
2.3 Измерения и анализ спектров EXAFS.....	33
2.4 Визуализация атомной структуры биметаллических наночастиц PtCu и симуляции XRD.....	42
3 Идентификация архитектуры наночастиц PtCu с использованием машинного обучения и функций парного радиального распределения атомов	47
3.1 Синтез наночастиц и измерения методом ПЭМ	47
3.2 Измерения спектров EXAFS и построение экспериментальных ПРФРА.....	50
3.3 Построение теоретических ПРФРА	60
3.4 Машинное обучение для анализа структуры наночастиц PtCu	67
4 Структура и магнитные характеристики азотсодержащих углеродных образцов.....	82
4.1 Синтез образцов и анализ ПЭМ, СЭМ, EDX изображений.....	84
4.2 Моделирование магнитных участков в N-допированном графите методом теории функционала плотности.....	86
4.3 Рентгеновская дифракция для анализа структуры	89
4.4 Метод РФЭС	89
4.5 Метод комбинационного рассеяния.....	98
4.6 Метод анализа спектров НК-края XANES на основе N1s РФЭС	100
4.7 Магнитные характеристики и их связь со структурой образцов	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
Список литературы	115
Приложение А. Основные публикации автора по теме диссертации.....	131
Приложение Б. Список используемых обозначений и сокращений.....	136

ВВЕДЕНИЕ

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 полу-качественными 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 протяженной тонкой структуры спектров (EXAFS) производится путём Фурье-преобразования 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: 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.

Объекты исследования:

1. Биметаллические наночастицы PtCu в электрокатализаторах PtCu/C, полученные путём последовательного, одновременного или многоступенчатого осаждения атомов на углеродный носитель;

2. Углеродные носители, допированные атомами азота, полученные методом твердофазного пиролиза фталоцианина и фталонитрила при различном давлении.

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°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 PtL₃-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 твердофазного 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 Cu(2+) и Pt(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 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/Pyrolic - N, что коррелирует с увеличением соотношения углеродных гибридизаций sp^3/sp^2 .

1 Атомное строение нанокатализаторов, подложек и метод EXAFS спектроскопии (литературный обзор)

Гетерогенный катализ представляет собой процесс, при котором катализатор и реагенты находятся в разных фазах. Обычно катализатор является твердым веществом, а реагенты — газами или жидкостями. Такой вид катализа широко применяется в промышленности, включая процессы гидрогенизации, окисления и другие химические превращения. Ключевым преимуществом гетерогенного катализа перед гомогенным является простота отделения катализатора от продуктов реакции, что существенно облегчает его регенерацию и повторное использование. Однако эффективность такого катализа определяется рядом факторов, таких как площадь поверхности катализатора, тип используемой подложки или носителя, а также условия реакции — температура и давление. Особый интерес представляет применение наноструктурированных катализаторов, поскольку увеличение удельной площади поверхности наночастиц обеспечивает значительное повышение каталитической активности. Для различных каталитических реакций оптимальный размер катализатора отличается. В частности, для катализатора окисления кислорода в топливной ячейке (рисунок 1.1) было установлено [1], что оптимальным является размер частиц около 5 нм.

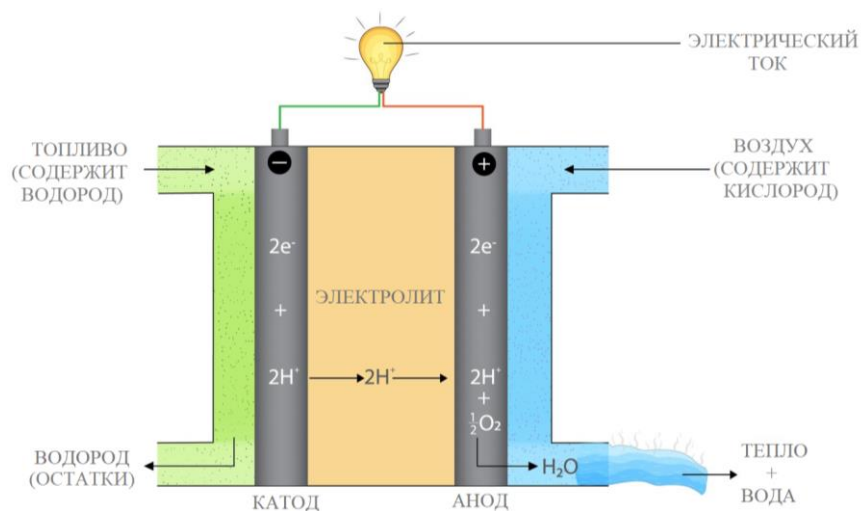


Рисунок 1.1 - Иллюстрация строения топливной ячейки. Электролит (по центру) разделяет катод и анод, на которых протекают реакции окисления водорода и восстановления кислорода, соответственно.

Наночастицы, помимо геометрического увеличения каталитически активной площади поверхности, также могут проявлять уникальные свойства обусловленные квантовыми эффектами изменения электронной структуры, что может благотворно влиять на скорость реакции. Дополнительным преимуществом является снижение затрат на материалы, поскольку требуется значительно меньшее количество редких и дорогостоящих металлов, в частности, платины. Свойства наноразмерных катализаторов окисления кислорода в топливных ячейках играют ключевую роль в повышении эффективности и производительности данных устройств. Помимо высокой каталитической активности в реакции восстановления, важными свойствами являются стабильность и долговечность материала, который, по условию работы, находится в активной кислородной среде. Для создания таких наноразмерных катализаторов, как правило, используют благородные металлы: платина, палладий и другие. Эти металлы обладают высокой устойчивостью к коррозии, а также отличной каталитической активностью. Наночастицы этих металлов размещаются на углеродных материалах, которые обеспечивают проводимость для снятия электрического тока (обеспечивают высокую электрическую проводимость для эффективного снятия электрического тока и увеличивают механическую прочность катализаторного слоя) (рисунок 1.2). Использование углеродных носителей позволяет дополнительно увеличить площадь контакта между наночастицами катализатора и реакционными газами. Однако долговечность этих материалов также ограничивается постепенной деградацией, вызванной окислением или механическими повреждениями, что делает актуальным поиск альтернативных, более устойчивых носителей.

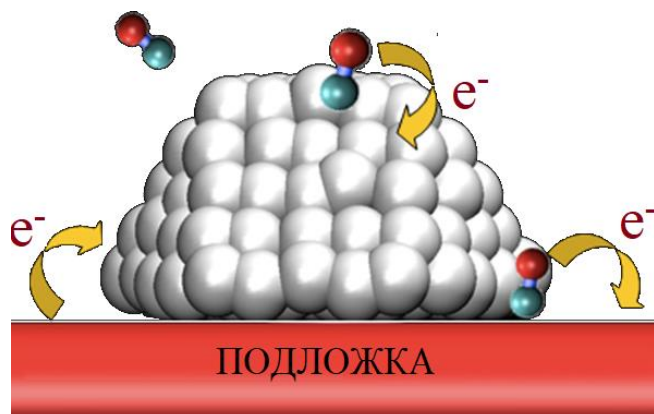


Рисунок 1.2 -
Иллюстрация роли подложки и
атомного строения
нанокатализатора из работы [2].

Наноразмерные катализаторы окисления кислорода активно исследуются для использования в различных типах топливных ячеек, включая: протонно-обменные мембранные топливные ячейки (см. рисунок 1.1) и топливные ячейки на основе окисления метана до метанола $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH}$. В обоих случаях ключевым этапом является восстановление кислорода. Поэтому, разработка и оптимизация наноразмерных катализаторов для процессов окисления кислорода является активной областью исследований, направленной на создание более эффективных и экономичных энергетических систем. Исследования в этой области могут привести к значительному прогрессу в области возобновляемых источников энергии и устойчивых технологий.

Несмотря на активные исследования, направленные на создание бесплатиновых катализаторов [3 - 7], наночастицы платины продолжают оставаться наиболее эффективными катализаторами для восстановления кислорода [8 - 10]. В последние годы множество исследований сосредоточены на повышении стабильности и каталитической активности платиново-углеродных электрокатализаторов, а также на снижении массовой доли благородного металла в их составе [11]. Высокая стоимость платины по-прежнему является серьезным ограничением для широкого внедрения топливных ячеек, что стимулирует поиск альтернативных решений. Перспективным путём преодоления этого ограничения является использование биметаллических наночастиц [A4].

Биметаллические наночастицы $\text{Pt}M$, где M обычно является переходным металлом, таким как Co, Ni, Fe, Cu, Ag и другие металлы со структурой «ядро-оболочка» (с атомами Pt в оболочке и атомами M в ядре [12, 13]), представляют собой один из наиболее перспективных классов катализаторов. Осаждённые на развитые поверхности углеродных подложек, такие наночастицы обладают рядом преимуществ [14 - 23]. Использование биметаллических наночастиц позволит не только снизить содержание платины, но и повысить активность и срок службы катализатора [24, 25]. Однако, термодинамическая стабильность переходных металлов, как правило, значительно ниже, чем у платины [26, 27],

что приводит к селективному растворению M в процессе эксплуатации и, как следствие, к отравлению ионно-обменной мембраны и ухудшению рабочих параметров топливных элементов. Таким образом, ключевыми параметрами, определяющими долговечность и каталитическую активность биметаллических наночастиц типа «ядро-оболочка», являются характеристики оболочки (состав, толщина и непрерывность оболочки, ее атомная структура, форма, морфология поверхности) и детали строения более глубоких слоев, влияющих на морфологию и стабильность наночастиц. Медь является одним из перспективных металлов, который может быть использован для формирования ядер биметаллических наночастиц PtM , поскольку обеспечивает высокую активность и морфологическую стабильность электрокатализаторов $PtCu/C$ [23, 28 - 30]. Важнейшим аргументом в пользу выбора меди служит близость параметров её кристаллической решётки к платине, что позволяет получать наночастицы $PtCu$ с желаемой непрерывной платиновой оболочкой.

В качестве подложки, как правило, применяется коммерчески доступный материал - технический углерод *Vulcan*® *Cabot*, обеспечивающий высокую пористость и стабильность. Несмотря на высокую распространенность и относительную доступность, продолжается поиск альтернативных носителей, например, с использованием оксида олова [31], либо дополнительно допированного азотом углеродного носителя [32, 33]. Использование подобных материалов позволяет улучшить каталитическую активность и долговечность катализаторов за счёт изменения их электронной структуры и повышения устойчивости к окислительной деградации. Однако, полностью уйти от использования углерода пока не удастся. Технический углерод представляет собой нано- и микроразмерные глобулы (рисунок 1.3), объединенные в слабо связанные агломераты, которые, в свою очередь формируют хлопья. На макроскопическом уровне данный углерод выглядит как черный порошок, с чем связано его англоязычное название – *Carbon Black*. Структура глобул на атомном уровне состоит из аморфизированных кристаллитов графита. Таким образом, атомные слои в каждой глобуле можно рассматривать как фрагменты графена,

обладающие упрощенной двухмерной решеточной структурой. Это позволяет применять графеновую модель для анализа взаимодействия подложки с наночастицами катализатора.

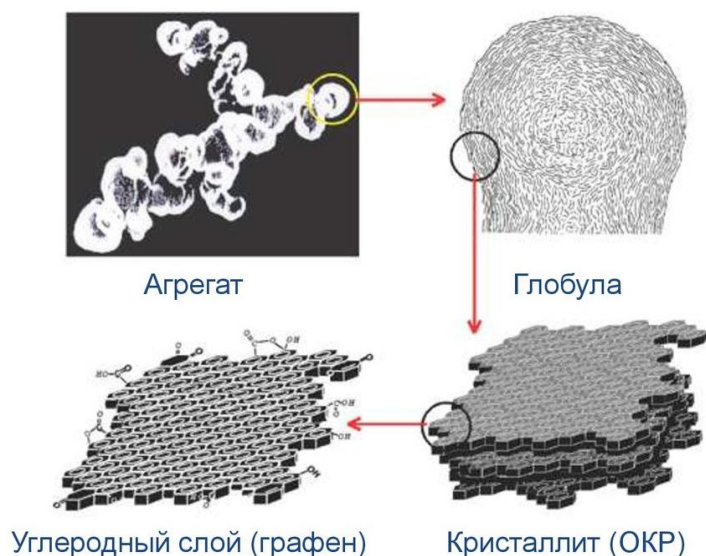


Рисунок 1.3 - Иллюстрация строения технического углерода [34].

Знание атомной структуры гетерогенного нанокатализатора и понимание изменений в этой структуре, имеют критическое значение по следующим причинам:

- оптимизация активности: атомная структура определяет механизм взаимодействия молекул реагентов с поверхностью катализатора. Понимание этих процессов позволяет оптимизировать условия синтеза и модификации катализаторов для достижения максимальной активности;

- подбор компонентов: понимание структуры помогает выбрать наиболее подходящие материалы для создания катализатора. Например, различные металлы и оксиды могут иметь разные каталитические свойства в зависимости от их атомной организации;

- изучение процессов деградации: под воздействием температуры, давления и химических реакций структура нанокатализаторов может изменяться. Анализ этих изменений помогает предсказывать долговечность катализаторов, а также их способность сохранять активность в процессе эксплуатации;

- понимание механизмов каталитических реакций: изучение атомной структуры помогает понять механизмы каталитических реакций, включая пути, по которым реагенты превращаются в продукты. Это знание может быть использовано для разработки катализаторов с улучшенными характеристиками;

- модификация поверхности катализаторов: зная атомную структуру, можно целенаправленно изменять физико-химические свойства катализатора, например, его пористость, гидрофобность или электропроводность, что может значительно повысить его эффективность;

- снижение токсичности: понимание структуры способствует созданию более безопасных, экологически чистых катализаторов, что особенно важно для устойчивого развития и минимизации воздействия на окружающую среду.

- разработка инновационных технологий: знание структуры открывает перспективы для исследования новых применений нанокатализаторов в таких областях как энергетика, химическая промышленность и медицина.

Таким образом, изучение атомной структуры гетерогенного нанокатализатора и понимание изменений, происходящих в этой структуре, являются фундаментальными аспектами для разработки эффективных, устойчивых и экологически чистых катализаторов, направленных на решение актуальных научных и инженерных задач.

1.1 Методы исследования атомной структуры нанокатализаторов

Для исследования нанокатализаторов и наноразмерных материалов используется ряд методов, которые условно можно разделить на прямые и косвенные. Первые являются микроскопическими методами, в частности, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дополняемые элементным картированием (EDX). Преимуществом микроскопических методов является их наглядность: они позволяют напрямую наблюдать структурные особенности наночастиц, их размер, форму и распределение на подложке. Это особенно важно для оптимизации условий синтеза и контроля качества получаемых катализаторов.

Спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) [35, 36] является мощным инструментом для изучения атомного строения наночастиц. Этот метод обладает высокой чувствительностью к локальной атомной структуре и составу, даже в отсутствие дальнего порядка, а также отличается высоким пространственным разрешением. Преимущество EXAFS заключается в его применимости для анализа нанокатализаторов *in situ* в условиях каталитических реакций [37 - 41]. Для биметаллических наночастиц EXAFS может служить важным источником структурной информации, дополняющей описание наночастиц, предоставленную такими экспериментальными методами, как рентгеновская дифракция (XRD), просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая электронная микроскопия (СПЭМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и другими методами [37, 42, 43]. Эти методы вместе предоставляют комплексную картину о структуре нанокатализаторов и их свойствах, что критически важно для разработки высокоэффективных катализаторов.

Появляется все больше работ, в которых с применением EXAFS спектроскопии выявляется структура типа «ядро-оболочка» [44 - 50]. Однако результаты, полученные исключительно с использованием EXAFS, часто не считаются достаточным доказательством, поэтому для подтверждения структуры требуется дополнительный анализ, например, с использованием электронной микроскопии. Так для частиц PtCu EXAFS может указать на образование биметаллических частиц вместо смеси отдельных чистых частиц. Отличия между биметаллическими архитектурами, такими как «ядро-оболочка», инвертированная «ядро-оболочка» или твёрдый раствор, не всегда очевидны, особенно если в структуре присутствуют дефекты. Тем не менее следует отметить, что локальная атомная структура может оказаться чрезвычайно чувствительной к архитектуре наночастиц. В случае идеальной структуры типа «ядро-оболочка» для частиц Cu@Pt (Cu в ядре, Pt в оболочке) можно ожидать, что сумма числа соседей вокруг атома меди будет приближаться к

координационному числу в объёмном образце $N_{\text{Cu-Pt}} + N_{\text{Cu-Cu}} \approx N_{\text{bulk}}$, в то время как сумма координационных чисел платины будет меньше, чем у объёмного образца $N_{\text{Pt-Pt}} + N_{\text{Pt-Cu}} < N_{\text{bulk}}$ ($N_{\text{bulk}} = 12$ для кристаллов *fcc*). Одновременно, межатомные расстояния Pt–Pt и Cu–Cu должны быть схожи с таковым в объёмных образцах. В случае твёрдого раствора эти расстояния должны быть близки к среднему значению [51]. Твёрдый раствор с агрегацией компонентов должен иметь промежуточные расстояния и координационные числа. Однако, стоит учесть, что интерпретация таких данных может быть осложнена рядом факторов: ограниченной точностью измерений, наличием наночастиц с разным составом, размерами и архитектурой в одном материале. Эти особенности требуют комплексного подхода к анализу структуры и использования дополнительных методов исследования.

1.2 Методика EXAFS анализа и построения парных радиальных функций распределения атомов

Анализ EXAFS спектров является методом количественного анализа, выполняемого на основании предварительно имеющейся информации о локальном окружении атома, поглощающего рентгеновский фотон. Предварительная обработка экспериментальных спектров рентгеновского поглощения, полученных методом EXAFS, является ключевым этапом в анализе структурной информации о материалах на атомном уровне. Этот процесс включает в себя несколько важных шагов, направленных на улучшение качества данных и извлечение необходимой информации о локальной структуре вокруг атомов.

Первоначальные спектры подлежат корректировке, которая включает вычитание фона и нормализацию. Фоновые сигналы могут возникать из-за различных факторов, таких как флуктуации источника рентгеновского излучения или взаимодействие с окружающей средой. Для их удаления часто используется метод полиномиальной подгонки или другие подходы,

позволяющие более точно определить истинный сигнал поглощения. Нормализация спектров необходима для приведения данных к единой шкале, что упрощает их сравнение и анализ. Следующим этапом является преобразование спектров в пространственную область, что позволяет получить информацию о расстояниях до ближайших соседей и их количественных характеристиках. Для этого применяется Фурье-преобразование, которое помогает выделить вклад различных атомов в сигнал. Важно отметить, что интерпретация полученных данных требует учёта множества факторов, таких как термические колебания атомов и эффекты взаимодействия между ними. Завершение предварительной обработки включает в себя применение различных методов анализа, таких как моделирование структуры и оптимизация параметров. Эти шаги позволяют не только получить количественные оценки геометрии локальной структуры, но и выявить возможные отклонения от идеальных моделей, что может быть особенно полезно при исследовании сложных материалов, таких как катализаторы или наноструктуры. В целом, правильная предварительная обработка спектров EXAFS является основой для дальнейшего глубокого анализа и понимания материалов на атомном уровне. Для предварительной обработки, как правило, используется программы Брюса Равела ATHENA [52] или Матью Ньювила LARIX [53].

Следующим этапом является Фурье-преобразование и фильтрация высокочастотных вкладов от дальних координационных сфер, процессов многократного рассеяния и шума. Подгонка экспериментальных спектров рентгеновского поглощения методом EXAFS теоретическими стандартами представляет собой ключевой этап анализа данных, позволяющий извлекать структурную информацию о материалах на атомном уровне. Этот процесс включает сравнение экспериментальных данных с предсказанными значениями, полученными из теоретических моделей, что позволяет определить параметры локальной структуры, такие как расстояния до ближайших соседей, их количество и тип химического элемента.

Существует эмпирическое правило, которое гласит, что для надежного различения химического элемента “В”, внедренного в координационную сферу из элементов “А”, необходимо, чтобы их атомные номера Z отличались на 5 и более: $|Z_A - Z_B| > 5$. Это объясняет, почему в ближайшем окружении меди не удастся достоверно различить соседние атомы кислорода ($Z = 8$) и углерода ($Z = 6$), в то время как ключевые для исследования атомы платины ($Z = 79$) и меди ($Z = 28$) – вполне идентифицируемы.

Перед выполнением процедуры фиттинга требуется предварительно рассчитать фазы и амплитуды рассеяния электронов, выбитых из поглощающего атома, на атомах ближайшего окружения. Для этого расчёта используется программа FEFF версий 6 или 8 [52], работающая в рамках muffin-tin приближения с использованием обменного потенциала Хедина-Лундквиста. Фазы $\varphi_i(k)$ и амплитуды $f_i(k)$ рассеяния входят в EXAFS осцилляции $\chi(k)$ согласно выражению:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} f_i(k) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2\Gamma R_i} \sin(2kR_i + \varphi_i(k)), \quad (1.1)$$

где N — число атомов одного типа находящиеся на расстоянии R от центрального атома, называемое также координационным числом. Параметр Дебая - Валлера σ_i^2 характеризует структурную и тепловую разупорядоченность координационной сферы. Суммирование ведётся по процессам однократного рассеяния по атомам координационных сфер вокруг поглощающего атома. В сумму также могут быть добавлены вклады от процессов многократного рассеяния, имеющие схожую функциональную форму.

В процессе подгонки используются различные алгоритмы оптимизации, такие как метод наименьших квадратов, который минимизирует разницу между экспериментальными и теоретическими спектрами. При этом важно учитывать влияние различных факторов, таких как термические колебания атомов и рассеяние. Эти параметры могут значительно повлиять на форму спектра и должны быть учтены при построении теоретической модели. В результате

подгонки исследователь получает не только значения геометрических параметров, но и информацию о взаимодействиях между атомами в системе.

Таким образом, подгонка экспериментальных спектров EXAFS к теоретическим является важным инструментом для понимания локальной структуры материалов. Она позволяет не только подтвердить существующие теоретические модели, но и выявить новые аспекты структурной организации, которые могут быть полезны для разработки новых материалов и технологий. Этот процесс требует высокой точности и внимательности, так как даже небольшие отклонения могут привести к неверным выводам о структуре исследуемого объекта.

Для выполнения подгонки необходимо выбрать интервал для Фурье-преобразования k_{\min} - k_{\max} и интервал R_{\min} - R_{\max} для сопоставления экспериментальных и теоретических Фурье-преобразованных функций $F(R) = \text{FT } \chi(k)$. Величину k_{\min} выбирают так, чтобы отсечь область вблизи края поглощения, которая плохо описывается наборами путей рассеяния фотоэлектрона. Величина k_{\max} выбирается так, чтобы захватить как можно большую область спектра, в которой имеются структурные осцилляции. Согласно теории сигналов, чем больше длина интервала $\Delta k = k_{\max} - k_{\min}$, тем лучше ожидаемое разрешение межатомных расстояний δR . В частности, согласно теореме Найквиста-Котельникова и с учётом функционального вида EXAFS сигнала (1.1): $\delta R = \pi / (2\Delta k)$. Следует отметить, что это соотношение является оценочным и используется для визуального различения двух вкладов с близкими значениями межатомных расстояний. При использовании подгонки точность определения расстояний может быть значительно выше [54]. Как правило, k_{\min} составляет $\sim 3 \text{ \AA}^{-1}$, а k_{\max} определяется возможностью накопления статистики при съёмке и составляет $\sim 10 \text{ \AA}^{-1}$.

Интервал сопоставления при подгонке $\Delta R = R_{\max} - R_{\min}$ выбирается так, чтобы включить в рассмотрение только учитываемые теоретической моделью вклады. Рекомендуется выбирать $R_{\min} > 1 \text{ \AA}$, так, чтобы исключить область низкочастотных осцилляций коэффициента поглощения, не содержащую

структурную информацию. Величина R_{\max} выбирается так, чтобы учитывать только моделируемые вклады. В случае платины $R_{\max} \sim 3 \text{ \AA}$ для модели локального окружения, содержащего только атомы первой координационной сферы или 5 \AA для моделей, содержащих атомы трёх ближайших сфер.

В ряде программ и пособий по EXAFS анализу фигурирует оценка числа параметров, которые могут независимо варьироваться при подгонке: $N_{\text{idp}} = 2 \Delta R \Delta k / \pi$. Общепринято, что число варьируемых параметров должно быть строго меньше N_{idp} . На самом деле, эта величина является оценкой, сделанной в предположении о равномерности распределении информации в Фурье-образе $F(R)$. Её превышение возможно, хотя и приводит к понижению стабильности подгонки и усилению нежелательных корреляций между варьируемыми параметрами. В любом случае, удачная подгонка должна характеризоваться наименьшим возможным числом варьируемых параметров. Подробности о способах уменьшения числа параметров и регуляризации подгонки представлены далее в этом разделе.

Важно отметить, что в связи с хоть и слабой, но имеющейся зависимостью результата от выбранных интервалов $k_{\min} - k_{\max}$ и $R_{\min} - R_{\max}$ сравнение результатов различных подгонок должно проводиться при использовании строго совпадающих интервалов.

Оптимизацию $F(R)$ экспериментальных данных EXAFS спектров проводили с использованием модифицированных моделей локальной атомной структуры Pt и Cu в электрокатализаторах PtCu/C, предложенных ранее в работе [A9]. При построении таких моделей учитывали структурные особенности исследуемых материалов, содержащих биметаллические наночастицы PtCu различной архитектуры. В зависимости от характера распределения компонентов каждый поглощающий атом окружен либо исключительно атомами Pt или Cu (то есть в «ядре» и «оболочке») или ими обоими (то есть в промежуточной области в ядре-оболочке или в наночастицах сплава). Кроме того, ближайшими соседями Pt и Cu могут быть легкие атомы (кислород и / или углерод). Все возможные варианты локального окружения объединены в

разработанных моделях локальных структур Pt и Cu, где в качестве ближайших соседей поглощающих атомов являются атомы платины и меди, а также легкие атомы.

Обозначая вклады в $\chi(k)$, соответствующие процессам рассеяния фотоэлектронной волны на одном ближайшем атоме конкретного типа, как $\chi_{A-B}(k)$, где первый нижний индекс – поглощающий атом, а второй – рассеивающий, мы можем записать формулы для осциллирующих частей $\chi_{Pt}(k)$ и $\chi_{Cu}(k)$ PtL₃- и CuK-EXAFS, соответственно, в следующем виде:

$$\begin{aligned} \chi_{Pt}(k) = & S_0^2_{Pt} \cdot (N_{Pt-Pt} \cdot \chi_{Pt-Pt}(\{\Delta E_{Pt-Pt}, \sigma_{Pt-Pt}^2, R_{Pt-Pt}\}, k) + N_{Pt-Cu} \cdot \\ & \chi_{Pt-Cu}(\{\Delta E_{Pt-Cu}, \sigma_{Pt-Cu}^2, R_{Pt-Cu}\}, k) + N_{Pt-O,C} \cdot \\ & \chi_{Pt-O,C}(\{\Delta E_{Pt-O,C}, \sigma_{Pt-O,C}^2, R_{Pt-O,C}\}, k) + \tilde{\chi}_{Pt}); \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$\begin{aligned} \chi_{Cu}(k) = & S_0^2_{Pt} \cdot (N_{Cu-Cu} \cdot \chi_{Cu-Cu}(\{\Delta E_{Cu-Cu}, \sigma_{Cu-Cu}^2, R_{Cu-Cu}\}, k) + N_{Cu-Pt} \cdot \\ & \chi_{Cu-Pt}(\{\Delta E_{Cu-Pt}, \sigma_{Cu-Pt}^2, R_{Cu-Pt}\}, k) + N_{Cu-O} \cdot \\ & \chi_{Cu-O}(\{\Delta E_{Cu-O}, \sigma_{Cu-O}^2, R_{Cu-O}\}, k) + \tilde{\chi}_{Cu}). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Применение Фурье-преобразования в процессе фиттинга позволяет исключить последние слагаемые $\tilde{\chi}_{Pt}$ и $\tilde{\chi}_{Cu}$ в выражениях (1.2, 1.3), которые обозначают вклады процессов фотоэлектронного рассеяния на дальних атомах [A9], а также процессы многократного рассеяния. Каждое слагаемое в этих уравнениях характеризуется четырьмя переменными: амплитудным коэффициентом (включающим произведение спектрального коэффициента S_0^2 и среднего координационного числа N), межатомным расстоянием R , параметром Дебая-Валлера σ^2 и энергетическим сдвигом ΔE . Последний параметр представляет собой поправку к значению энергии фотоионизации электрона E_{edge} , необходимую для преобразования энергии фотона в волновое число фотоэлектрона $k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_{edge} - \Delta E)}$.

Использование такого значительного количества независимых параметров в процедуре подгонки неизбежно приводит к неопределенности значений этих

параметров. Эта проблема может быть частично решена в рамках техники снижения упомянутых выше корреляционных эффектов, основанной на определении структурных параметров с помощью наборов их значений, полученных при варьировании длин Δk -интервалов и весовых множителей k^n ($n = 1, 2, 3$) используемых при Фурье-преобразовании функции $\chi(k)$. Более подробную информацию можно найти в [51].

Поскольку для каждого образца имеется два спектра, то их обработка не должна быть совершенно независимой, и должна быть возможность использования результатов фиттинга PtL₃-EXAFS спектра при фиттинге CuK-EXAFS спектра. Поэтому в данном разделе предложенный выше подход был дополнен процедурой одновременного фиттинга обоих спектров, PtL₃-EXAFS и CuK-EXAFS, для каждого изучаемого образца. В рамках процедуры подгонки, реализованной в используемой программе Artemis, проблему большого числа параметров подгонки можно также решить, добавив ограничения и зависимости между некоторыми параметрами. Такой подход позволил уменьшить общее число варьируемых параметров при фиттинге спектров платины и меди и, тем самым, повысить устойчивость результатов. Во-первых, сделано предположение о том, что энергетические сдвиги для вкладов Pt-Pt и Pt-Cu и для вкладов Cu-Cu и Cu-Pt должны попарно совпадать и могут быть установлены равными соответствующим значениям, полученным из спектров фольг платины и меди, соответственно. Затем, поскольку вклады Pt-Cu и Cu-Pt соответствуют одной и той же связи в образце, их межатомные расстояния и параметры Дебая-Валлера должны быть равными.

В случае независимой вариации всех параметров, как это было выполнено нами в работе [A9], совпадение значений этих параметров может рассматриваться как дополнительный показатель хорошего качества выбранной структурной модели и выполненной подгонки. В связи с не идеальностью FEFF расчётов, наличия шума и других факторов, не всегда удается получить точное совпадение межатомных расстояний R_{A-B} и R_{B-A} . Чтобы приблизить значения этих параметров, мы применили ограничения к их разностям, основанные на допустимой погрешности в определении параметров: $|R_{Pt-Cu} - R_{Cu-Pt}| < 0.01 \text{ \AA}$

и $|\sigma_{\text{Pt-Cu}}^2 - \sigma_{\text{Cu-Pt}}^2| < 0.001 \text{ \AA}$. Во-вторых, мы предположили, что спектроскоп – факторы, учитывающие неупругие потери при фотоионизации $S_0^2(\text{Pt})$ и $S_0^2(\text{Cu})$ не зависят от типа атома в окружении поглощающего (центрального) атома и могут быть получены из подгонки EXAFS соответствующих объёмных материалов (фольги), а затем могут быть фиксированы во время подгонки экспериментальных спектров изучаемых материалов.

Следует отметить, что параметр R является параметром преобразования Фурье и не может напрямую трактоваться как межатомное расстояние, хотя и имеет размерность ангстремов. В литературе для различения параметра Фурье-преобразования и межатомных расстояний иногда первый параметр обозначают как $R + \delta$, имея в виду корректировку на фазу рассеяния $\delta(k)$. Средние значения межатомных расстояний R_i и их среднеквадратичные отклонения от средних σ_i^2 определяются в результате подгонки выражением (1.1). В рамках гармонического приближения для колебаний атомов возможно записать парную радиальную функцию распределения атомов:

$$G(R) = \sum \frac{N_i}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \exp\left(-\frac{(R-R_i)^2}{2\sigma_i^2}\right), \quad (1.4)$$

где R уже соответствует межатомным расстояниям. Схематически вид парной радиальной функции распределения представлен на рисунке 1.4.

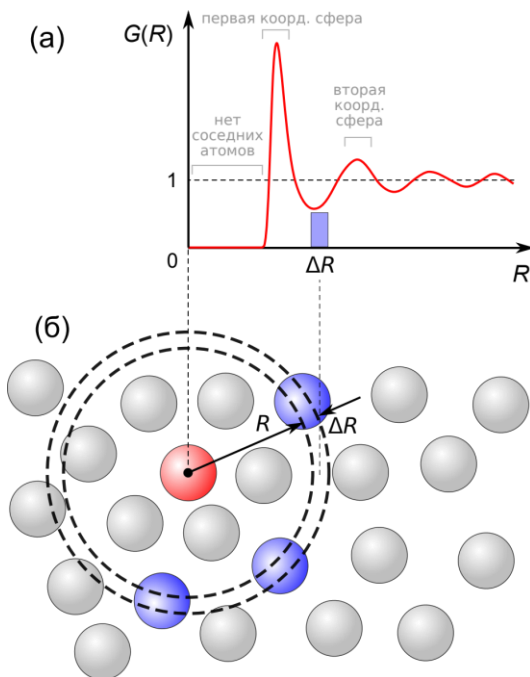


Рисунок 1.4 - Иллюстрация смысла парной радиальной функции распределения атомов.

Вид функции распределения (а); иллюстрация пространственного расположения атомов (б).

Парная функция радиального распределительная атомов (ПРФРА) является универсальной характеристикой конденсированного состояния вещества, применимой для упорядоченных кристаллов, неупорядоченных систем и даже жидкостей. Несмотря на потерю угловых распределений, ПРФРА предоставляет богатую информацию об атомной структуре. Для наноразмерных объектов, ПРФРА, полученная из анализа общего рентгеновского/нейтронного рассеяния [55 - 57], позволяет раскрывать морфологию наночастиц (размер и форму), их поверхностное состояние и структуру кластера.

Другим экспериментальным источником ПРФРА является анализ EXAFS [58 - 60]. Максимальные расстояния в ПРФРА, полученные из EXAFS, обычно ограничены $R \lesssim 5 \text{ \AA}$ из-за ограниченной длины свободного пробега фотоэлектрона [61], тогда как методы рассеяния предоставляют ПРФРА, охватывающие до $\sim 100 \text{ \AA}$. С другой стороны, EXAFS обеспечивает выдающееся элементарное разрешение: тип центрального атома (поглотителя рентгеновского излучения) определяется с высокой точностью, и типы окружающих атомов определяются с обычной погрешностью в атомных числах $Z \pm 2$.

Необходимо отметить здесь усилия проекта RMCProfile [62, 63], где и рассеянные, и поглощенные данные используются для разъяснения атомной структуры. Несмотря на то, что способности и ограничения ПРФРА, полученных из методов рассеяния, тщательно рассмотрены [55], пределы применимости ПРФРА, полученных из EXAFS, не ясны. Настоящее исследование направлено на заполнение этой ниши через теоретическое и экспериментальное рассмотрение ПРФРА биметаллических наночастиц PtCu.

2 Влияние термической обработки на атомную структуру «ядро-оболочка» биметаллических наночастиц PtCu в электрокатализаторах PtCu/C

Поскольку биметаллические наночастицы формируются путём самоорганизации, это может привести к определённому отклонению в составе и архитектуре отдельных наночастиц [15, 18]. Архитектура биметаллических наночастиц в материалах PtM/C может быть изменена в результате постобработки [24 - 27]. Для улучшения непрерывности (сплошности) оболочки и обеспечения коррозионно-морфологической стабильности таких наночастиц, синтезированные электрокатализаторы могут быть обработаны различными способами: кислотная обработка может привести к растворению переходного металла из оболочек дефективных ядро-оболочечных наночастиц [64], термическая обработка может привести к восстановлению оболочки.

В зависимости от состава и структуры исходных наночастиц и параметров постобработки архитектура полученных наночастиц может варьироваться от сегрегации компонентов до более равномерного распределения компонентов по объёму частиц. В работе [A9] было изучено воздействие кислотной обработки на структуру биметаллических наночастиц PtCu с архитектурой «ядро-оболочка». Показано, что электрокатализатор PtCu/C «как получено», полученный с использованием предложенного метода синтеза, содержит наночастицы PtCu со структурой «ядро-оболочка», а также большое количество аморфного оксида меди; кислотная обработка приводит к растворению оксида меди и утолщению платиновой оболочки «средней» наночастицы. В случае термической обработки «ядро-оболочка» наночастиц PtCu ранее было установлено [A6 - A8], что термическая обработка при 300 °C приводит к структурным изменениям, которые проявляются в сдвиге дифракционных максимумов на рентгеновских порошковых дифрактограммах. Показано, что эти изменения связаны с сплавлением наночастиц «ядро-оболочка» до частично упорядоченных твердых растворов. Для установления динамики эволюции структуры и свойств

наночастиц «ядро-оболочка» PtCu в данной работе проведены структурные исследования электрокатализаторов PtCu/C, содержащих биметаллические наночастицы PtCu, синтезированные путём последовательного химического восстановления компонентов и обработанные при разных температурах в диапазоне от 250 до 350 °С (от 523 К до 623 К).

2.1 Синтез образцов и измерения методом ПЭМ

Наночастицы PtCu на углеродной подложке получены командой В. И. Гутермана с кафедры «Электрохимия» химического факультета ЮФУ методом жидкофазного синтеза с использованием NaBH₄ в качестве восстановителя, этот метод подробно описан в [A7]. Избыток свежеприготовленного раствора 0,5 М NaBH₄ добавляли в водно-этиленгликолевую суспензию углеродного порошка (Vulcan XC72, Cabot) и металлических прекурсоров (H₂PtCl₆ и CuSO₄) при pH = 10 (избыток NH₃). Термическая обработка проводилась с использованием печи РТС-1.2-40 (АЭС Теплоприбор) в атмосфере аргона в диапазоне температур от 250 до 350 °С в соответствии со следующей схемой: быстрый (примерно 10 минут) нагрев до заданной температуры, выдержка при установленной температуре в течение 1 часа, медленное самопроизвольное охлаждение после выключения нагрева в течение 4-5 часов до комнатной температуры. Материалы после термической обработки были помечены путём добавления числового значения температуры обработки в качестве индекса к названию материала (RT для «как получено» материала): PtCu_RT, PtCu_250, PtCu_280, PtCu_300 и PtCu_350.

Состав синтезированных нанокатализаторов PtCu/C соответствует массовой доле металлической составляющей ~30%. Соотношение металлов Pt : Cu в образцах определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения РФС-001 (НИИ физики ЮФУ, Россия). Условия проведения анализа: напряжение на рентгеновской трубке – 50 кВ, ток – 150 мкА, материал анода – молибден, диапазон определяемых химических элементов по периодической таблице Менделеева от Al до U, время экспозиции спектра - 300 сек.

Регистрацию и обработку рентгеновских флуоресцентных спектров проводили с использованием программного обеспечения UniveRS (Свидетельство государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010615318 от 18.08.2010г., правообладатель ЮФУ). Атомное соотношение металлов в исследуемых материалах составляет Pt_{0,8}Cu, как до, так и после термообработки.

2.1.1 Анализ ПЭМ изображений

Анализ ПЭМ изображений синтезированных образцов проводился с использованием микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония), работающего при ускоряющем потенциале 120 кВ. Для подготовки образцов для ПЭМ-анализа порошки электрокатализаторов массой ~ 0,5 мг размещались в 1 мл гептана, затем суспензия ультразвуком диспергировалась, и одна капля суспензии наносилась на медную сетку, покрытую углеродом. Для проведения электронно-микроскопических исследований каплю специально приготовленной суспензии (около 0.5 мг катализатора диспергировали ультразвуком в 1 мл изопропанола в течение 5 мин) наносили на медную сетку, покрытую тонким слоем углеродной пленки (для фиксации микрочастиц на поверхности) и сушили около 20 мин в воздушной атмосфере при комнатной температуре. Гистограммы размерного распределения наночастиц в образцах PtCu_RT, PtCu_280 и PtCu_300 были получены путём измерения размеров порядка 1000 частиц на образце.

На ПЭМ изображениях образцов PtCu_RT, PtCu_280 и PtCu_300 (рисунок 2.1) видно, что для образца PtCu_RT (см. рисунок 2.1, а) в катализаторах до термической обработки присутствуют наночастицы разного строения и размера: можно выделить небольшие – размером от 2 до 3 нм, вероятно, с однородной структурой (тёмные и светлые пятна), и более крупные неоднородные со светлой внутренней областью и темной поверхностью наночастицы размером от 12 до 15 нм. Для более крупных наночастиц хорошо заметен контраст между более светлым ядром, когда они состоят из металла с меньшим атомным номером, в данном случае, меди, и более тёмной оболочкой из металла с большим атомным номером, то есть платины, что позволяет нам в

целом надеяться, что в катализаторах до термической обработки присутствуют частицы со структурой «ядро-оболочка». Для наночастиц меньшего размера такой контраст наблюдать намного сложнее, что может быть связано как с отсутствием структуры «ядро-оболочка», так и с невозможностью в рамках данного метода различить оболочку и ядро для наночастиц размером от 2 до 3 нм.

Результаты ПЭМ для PtCu/C материала, обработанного при 280 °С (553 К), (см. рисунок 2.1, б) указывают на некоторое укрупнение размера наночастиц, что хорошо согласуется с данными XRD. В то же время на фотографиях все ещё присутствуют крупные наночастицы со структурой «ядро-оболочка», демонстрирующие устойчивость этой архитектуры к последующей обработке при 280 °С. После термообработки при 300 °С (573 К) на микрофотографиях (см. рисунок 2.1, в) наблюдаются не только увеличение доли крупных наночастиц, но и отсутствие биметаллических наночастиц со структурой «ядро-оболочка». Таким образом, исходя из качественного анализа ПЭМ-микрофотографий можно предположить, что термическая обработка в интервале $T = 280 - 300$ °С приводит к сплавлению изначально неоднородных биметаллических наночастиц PtCu. Наблюдаемые качественные изменения в ПЭМ для исследуемых материалов — это воспроизводимый результат, полученный ранее для электрокатализаторов PtCu/C, синтезированных и обработанных в аналогичных условиях [30], [А6, А9]. Гистограммы распределения наночастиц по размерам, полученные из ПЭМ изображений, а также соответствующие аппроксимации логнормальными распределениями, представлены в правой части рисунка 2.1. Для набора достаточной статистики были измерены размеры порядка 1000 наночастиц для каждого образца. Сплошные линии соответствуют логнормальному приближению экспериментальных данных с параметрами «среднее» и «дисперсия», оцененными путём подгонки и представленными в верхнем правом углу.

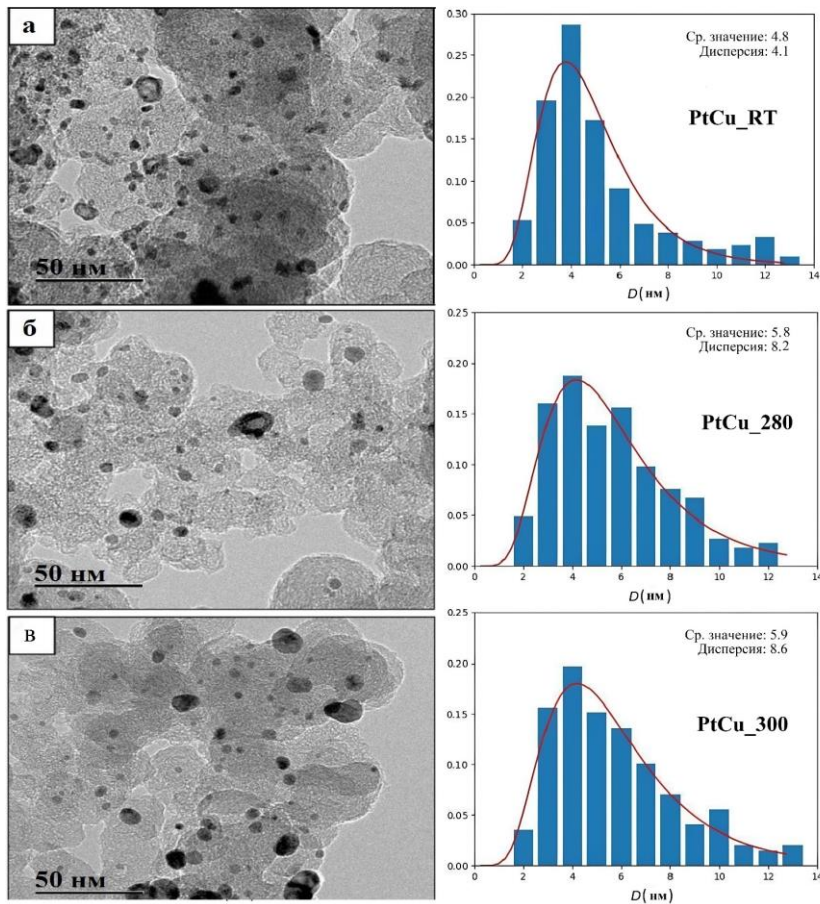


Рисунок 2.1 –
ПЭМ — изображения
образцов PtCu
при $T_{\text{комн}}$ (а),
 $T = 553$ К (б)
и 573 К (в)
с соответствующими
гистограммами
распределения
наночастиц по размерам.

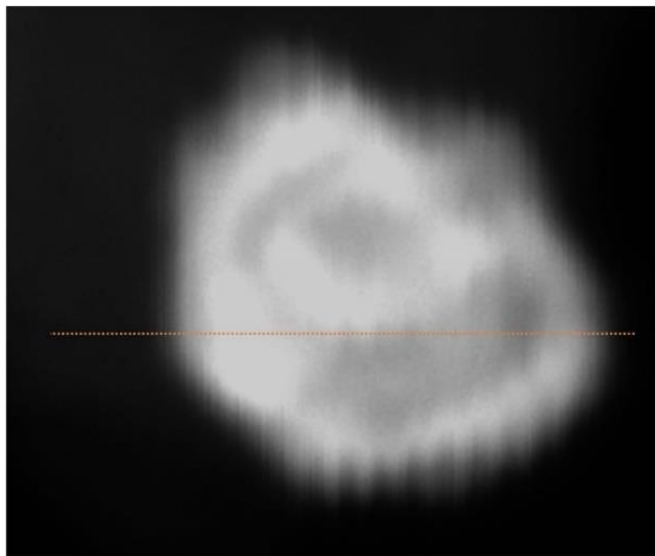
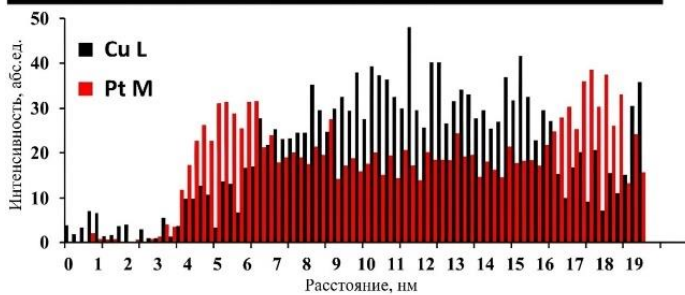


Рисунок 2.2 -
Результат анализа EDX
(линейное сканирование) состава
наночастиц PtCu в образце
PtCu_RT
с неоднородным распределением
компонентов по объёму.



Полученные данные указывают на увеличение среднего размера наночастиц с ростом температуры обработки: сдвиг максимума распределения в сторону больших значений D с 4,8 нм до 5,9 нм. Наблюдаемый бимодальный характер распределения наночастиц по размерам можно объяснить наличием в исходном катализаторе наночастиц с разной архитектурой (см. рисунок 2.1, а), которые характеризуются различными размерными распределениями. Поэтому даже после перераспределения атомов меди и платины в биметаллических наночастицах в результате термической обработки неоднородность размерного распределения сохраняется. Линейное сканирование состава одной изолированной наночастицы в образце PtCu_RT (рисунок 2.2) подтвердило её структуру «ядро-оболочка»: концентрация платины выше в приповерхностной области (оболочка), в то время как концентрация меди выше во внутренней области (ядро).

2.2 Спектры рентгеновской дифракции

Порошковые рентгенограммы материалов измерены на Швейцарско-Норвежской линии BM01 [65] в Европейском центре синхротронного излучения (SNBL в ESRF, Гренобль, Франция). Использовался монохроматический пучок с длиной волны $\lambda = 0,694(89) \text{ \AA}$. Расстояние от образца до детектора, углы наклона детектора и длина волны откалиброваны с использованием стандартного образца LaB_6 NIST. Измерения проводились в непрерывном режиме с шагом 0.02° и скоростью регистрации $2\text{--}4^\circ/\text{мин}$ в интервале углов $2\theta = 15 - 55^\circ$. Для прецизионных измерений применялся пошаговый режим (0.08° с задержкой 12 s) в интервале от 15 до 90° . Рентгенограммы обрабатывались программой GSAS-II для корректного извлечения параметров пиков, что особенно важно при их перекрывании в случае малого размера частиц. Пользуясь условием Вульфа - Брегга: $\lambda = 2d\sin\theta$, можно получить формулу Шеррера: $D = K\lambda/(FWHM\cos\theta)$, где λ – длина волны монохроматического излучения (в \AA), FWHM — ширина рефлекса на половине высоты в радианах, $K = 0.89$ – постоянная Шеррера, D – среднее расстояние между отражающими атомными плоскостями в области когерентного рассеяния в \AA , θ – угол падения пучка

рентгеновского излучения на атомную плоскость в радианах. Погрешность при расчёте среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера – 3%.

Следует заметить, что методы рассеяния, как правило, хорошо работают в случае достаточно крупных наночастиц, и приводят к неоднозначностям при исследовании небольших наночастиц, размером порядка 10 нм и менее. Наличие неоднородностей распределения компонентов в биметаллических наночастицах влияет на характеристики дифрактограмм, которые зачастую не поддаются однозначной интерпретации.

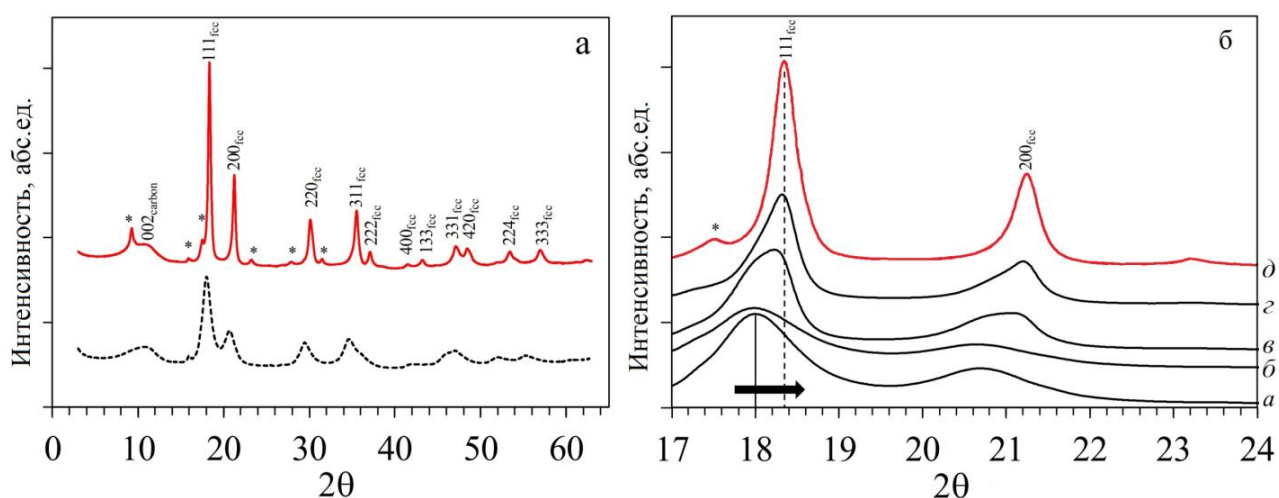


Рисунок 2.3 - Порошковые рентгенограммы образцов PtCu (а) - при $T_{\text{комн}}$ (пунктирная чёрная линия) и 623 К (сплошная красная линия) и (б) - образцов PtCu: а - при $T_{\text{комн}}$, б - при 523 К, в – при 553 К, г – при 573 К и д – при 623 К.

Таблица 2.1 - Характеристики PtCu/C материала до и после термической обработки в инертной атмосфере при различных температурах.

Образец	FWHM, °	Средний размер кристаллитов, $D_{\text{ср}}$, нм	Параметр кристаллической решетки, а, Å
PtCu_RT	1,12	$2,3 \pm 0,2$	$3,843 \pm 0,003$ Å
PtCu_250	1,30	$2,6 \pm 0,2$	$3,847 \pm 0,003$ Å
PtCu_280	0,78	$4,9 \pm 0,3$	$3,829 \pm 0,003$ Å
PtCu_300	0,58	$5,6 \pm 0,5$	$3,798 \pm 0,003$ Å
PtCu_350	0,35	$11,5 \pm 0,5$	$3,777 \pm 0,003$ Å

Порошковые дифрактограммы материала PtCu/C до и после термической обработки (рисунок 2.3), характерны для платиносодержащих катализаторов на углеродной подложке и содержат отражения металлической фазы, соответствующие гранецентрированной кубической решётке с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, а также заметную широкую линию (002) аморфного углерода (графита, например, $P63mc$) при $2\theta \sim 12^\circ$. На дифрактограммах можно наблюдать, что для полученных материалов до термической обработки максимумы отражений смещены относительно максимумов для чистой платины в область больших углов 2θ (см. рисунок 2.3). Это может быть связано либо с образованием твёрдого раствора замещения меди в платине, либо с наложением отражений платины и меди в случае формирования наночастиц со структурой «ядро-оболочка». На всех рентгенограммах отсутствуют отражения, соответствующие фазам чистой меди или её оксидов, за исключением очень слабого отражения при $2\theta \sim 35^\circ$, характерного для направления 111 в Cu_2O , однако, это не исключает наличия в составе полученных материалов небольшого количества этих веществ в рентгеноаморфном состоянии.

Все дополнительные отражения слабые, и анализ этих пиков сложен, в том числе и с большим разрешением, так как они имеют большую ширину. Тем не менее, большинство дополнительных отражений могут быть классифицированы как линии сверхструктуры, обусловленной упорядочением атомов металлов. Это приводит к более низкой симметрии по сравнению с чистым металлом или неупорядоченным твёрдым раствором, где любой атом должен рассматриваться как гипотетическая «средняя частица» между двумя компонентами пропорционально их молярному соотношению. Несмотря на упомянутые в работах [21, 24, 66 - 69] несколько возможных структурных моделей с упорядочиванием двух атомов металла, пока не было успешных попыток описать сверхструктуру с хорошим согласованием относительно теоретических ожиданий (возможны пространственные группы: $R\bar{3}m$, $Pm\bar{3}m$, $I4/mmm$) и уточнения, выполненного для пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Другое вероятное объяснение состоит в хорошем согласовании с дифрактограммой

оксида меди (II), например, отражения с $2\theta = 15,9^\circ$ и $17,3^\circ$ вполне соответствуют ему. Однако низкая интенсивность пиков делает идентификацию сложной.

Анализ порошковых дифрактограмм полученных материалов показал, что повышение температуры отжига в инертной атмосфере приводит к уменьшению полной ширины пика на полувысоте (FWHM) (111) (таблица 2.1) и, соответственно, к укрупнению среднего размера кристаллитов от 2,3 нм до 11,5 нм. Необходимо уточнить, что расчёт размера кристаллитов биметаллических наночастиц сопряжён с наличием целого ряда погрешностей [12] и затруднен в случае наночастиц со структурой «ядро-оболочка» за счёт возможного наложения отражений оболочки и ядра. Учитывая сложное распределение компонентов, в этом случае FWHM зависит не только от среднего размера наночастиц, но и от их внутренней тонкой структуры. Таким образом, не существует однозначного решения для определения среднего диаметра кристаллитов (D_{cp}) через уравнение Шеррера. Тем не менее, значительное уменьшение FWHM в диапазоне температур выше 250°C свидетельствует об увеличении среднего размера кристаллитов за счёт их возможной интенсивной агломерации в процессе миграции на поверхность носителя.

Отметим, что образец PtCu_280 представляет собой наиболее сложный случай с точки зрения уточнения структурных деталей, возможно, из-за множества фаз, возникающих в объёме материала, а также их присутствия в виде различных, не слишком крупных, кластеров среди основного объёма. Этот факт хорошо объясняет сильную асимметрию отражений, которая наблюдается на порошковой дифракционной картине (см. кривую *в* на рисунке 2.3, б). На дифрактограммах PtCu/C катализатора наблюдается резкий сдвиг максимума после термообработки при $280 - 300^\circ\text{C}$ (см. кривые *в*, *г* на рисунке 2.3, б). Такой сдвиг, а соответственно, и уменьшение параметра кристаллической решётки металлических наночастиц (таблица 2.1), может быть связан с «досплавлением» материала, то есть с вхождением большего количества меди в решётку платины. Подобные случаи, когда в силу особенностей методики синтеза при получении PtM наночастиц со структурой твёрдого раствора были синтезированы материалы с низкой «степенью сплавления», описанные в некоторых

работах [24, 70]. В этих случаях значительное несоответствие состава твёрдого раствора, рассчитанного по правилу Вегарда, и интегрального химического состава, определённого методами элементного анализа, указывало, что далеко не весь легирующий компонент вошёл в состав твёрдого раствора.

Дальнейшая термообработка этих материалов в инертной атмосфере приводила к укрупнению наночастиц, а также к изменению параметра кристаллической решётки за счёт увеличения «степени сплавления», то есть вхождения большего количества легирующего компонента в состав твёрдого раствора. Следовательно, изменение параметра кристаллической решётки, наблюдаемое для электрокатализатора PtCu/C после термической обработки в инертной атмосфере, может быть связано как с вхождением в состав твёрдого раствора рентгеноаморфной меди, находящейся до обработки в виде отдельной фазы, так и с превращением наночастиц со структурой «ядро-оболочка» в твёрдый раствор за счёт мигрирования атомов платины и меди. Для выяснения причин изменения параметра кристаллической решётки в процессе термической обработки необходимо привлечь дополнительные методы исследования структуры наночастиц.

2.3 Измерения и анализ спектров EXAFS

Параметры структуры ближнего окружения атомов платины и меди в биметаллических наночастицах PtCu в синтезированных материалах получены с помощью метода EXAFS. Спектры EXAFS на краях PtL₃- и CuK- для исследуемых материалов измерены на линии микрофокусировки μ Spot [71] источника синхротронного излучения BESSY-II (Берлин, Германия). За время эксперимента среднее значение тока электронного пучка в накопительном кольце составляло 250 мА в режиме *Top-Up*. Измерения выполнялись с использованием кремниевого Si (111) монохроматора, двух ионизационных камер для измерения интенсивностей падающего и прошедшего пучков, а также *pin*-диода для измерения интенсивности пучка за реперным образцом (платиновая и медная фольги) в режиме на прохождение.

Чтобы избежать флуктуаций интенсивности во время сканирования EXAFS, вращение второго кристалла останавливалось для имитации монохроматора с канальной резкой (*Channel-cut monochromator*). Энергия отсечки фокусирующего зеркала составляет 21 кэВ, что приводит к довольно хорошему подавлению третьей гармоники для энергий выше 8 кэВ. Кроме того, второй кристалл монохроматора был наклонен так, что интенсивность первой гармоники уменьшилась до 70 %, что привело к сильному подавлению третьей гармоники. Ширина энергетического спектра составила $\sim 2,9$ эВ и $2,3$ эВ для PtL₃- и CuK-края, соответственно. Шаг по энергии составлял $\Delta E = 1,0$ эВ в околопороговой области и изменялся квадратично в дальней области для получения постоянного шага в шкале волновых чисел $\Delta k = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ в околопороговой (XANES) и дальней (EXAFS) областях спектра поглощения соответственно, где E - энергия падающего излучения, а k - волновое число фотоэлектронной волны. Нормировка коэффициента поглощения $\mu(E)$ вблизи PtL₃- и CuK-края и последующее выделение из него осциллирующей части $\chi(k)$, выполнялось с использованием *Athena* – части широко распространенного программного пакета *Ifeffit* для обработки данных EXAFS [52, 72].

Фурье-анализ извлеченных χ -функций выполнялся двумя взаимодополняющими подходами:

- 1) с использованием программы *Artemis*, позволяющей выполнять подгонку Фурье-преобразований $F(R)$ на определённых Δk интервалах;
- 2) с использованием программного обеспечения *StepwiseExafsFiting*, разработанного совместными силами кафедры, которое реализует метод снижения влияния корреляций между параметрами подгонки на полученные значения структурных параметров.

Результаты подгонки $\chi_{Pt}(k)$ PtL₃-EXAFS, выполненной с использованием предложенной модели (1.2, 1.3), показывают, что вклад члена $\chi_{Pt-O,C}(k)$ незначителен, поскольку значения его амплитудного коэффициента слишком малы (менее 0,5 для образца PtCu_RT и становятся ещё меньше для остальных образцов). Исключение этого члена из модели фиттинга практически не меняет параметры вкладов от Pt-металл. В случае $\chi_{Cu}(k)$, наоборот, член $\chi_{Cu-O,C}(k)$

оказывается весьма значительным. Кроме того, сравнение результатов, полученных с использованием фаз и амплитуд обратного рассеяния, рассчитанных для атомных пар Cu-O и Cu-C, позволило сделать вывод, что основной вклад обратного рассеяния на лёгких атомах в $\chi_{Cu}(k)$ приходится на связи Cu-O в оксиде меди (II). Этот вывод основан на двух факторах: 1) использование $\chi_{Cu-C}(k)$ в качестве последнего члена в (1.3) приводит к физически неприемлемым значениям структурных параметров, в отличие от $\chi_{Cu-O}(k)$; 2) полученное значение межатомного расстояния Cu-O $\sim 1,93 \text{ \AA}$ соответствует межатомному расстоянию в CuO. Далее, чтобы подчеркнуть сделанный вывод, мы заменили последний член в (1.3) на $\chi_{Cu-O}(k)$. Поскольку оксид меди в виде отдельной фазы не наблюдается в XRD, наличие связей Cu-O можно объяснить слишком малым размером отдельных наночастиц CuO и / или их аморфностью. Тогда, согласно сделанным предположениям и с учетом возможности формирования связей M-O, мы можем переписать выражения (1.2) и (1.3) следующим образом:

$$\chi_{Pt}(k) = S_{0Pt}^2 \cdot (N_{Pt-Pt} \cdot \chi_{Pt-Pt}(k) + N_{Pt-Cu} \cdot \chi_{Pt-Cu}(k)); \quad (2.1)$$

$$\chi_{Cu}(k) = S_{0Pt}^2 \cdot \{C \cdot (N_{Cu-Cu} \cdot \chi_{Cu-Cu}(k) + N_{Cu-Pt} \cdot \chi_{Cu-Pt}(k)) + (1 - C) \cdot 4 \cdot \chi_{Cu-O}(k)\}, \quad (2.2)$$

где C – доля атомов M связанных с металлами, а $(1-C)$, соответственно, с атомами кислорода. Фактор C позволяет оценить долю атомов меди в биметаллических наночастицах и в оксиде. Коэффициент 4 в последнем члене (2.2) соответствует координационному числу оксида CuO. Число ближайших соседних лёгких атомов N_{M-O} в такой записи содержится внутри вклада $\chi_{M-O}(k)$. В выражениях (2.1) и (2.2) спектроскоп фактор S_0^2 , являющийся общим внешним множителем опущен для краткости. Естественно, добавление ещё одного амплитудного множителя C приводит к усложнению анализа, в первую очередь, связанному с ростом корреляций между сходными переменными. Необходимо дополнительно следить за соблюдением ограничений на значения параметра C : $0 < C < 1$.

Фурье-преобразование экспериментальных и теоретических функций выполнялось на интервале волновых чисел от $4,018 \text{ \AA}^{-1}$ до $10,665 \text{ \AA}^{-1}$ в случае

спектров меди, и от $4,324 \text{ \AA}^{-1}$ до 12 \AA^{-1} в случае спектров платины. Сопоставление Фурье-образов проводилось в интервале $1 < R < 3 \text{ \AA}$.

Как уже ранее было сказано в разделе 1, для уменьшения влияния корреляций между параметрами на получаемые структурные параметры дополнительно были наложены ограничения, связанные с тем, что при одновременном фиттинге двух спектров, снятых на разных краях поглощения, но одного и того же материала, связи Pt-Cu и Cu-Pt должны быть симметричными. Математически это выражается в равенствах:

$$R_{\text{Pt-Cu}} = R_{\text{Cu-Pt}} \quad \sigma_{\text{Pt-Cu}}^2 = \sigma_{\text{Cu-Pt}}^2. \quad (2.3)$$

Необходимо различать координационные числа $N_{\text{Pt-Cu}}$ и $N_{\text{Cu-Pt}}$, что очевидно из примера, в котором в кристалле меди имеется единственный атом платины, характеризуемый $N_{\text{Pt-Cu}} = 12$ в то время, как $N_{\text{Cu-Pt}} \approx 0$ для такого предельного случая. В связи с последним замечанием могут возникнуть сомнения в точности наложенных ограничений, поскольку, вообще говоря, несимметричность распределения атомов может приводить к потере Pt-Cu/Cu-Pt симметрии после усреднения. Для проверки обоснованности условия (2.3) нами было проведено молекулярно-динамическое моделирование парных радиальных функций распределения атомов ПРФРА для двух моделей наночастиц – типа «сплав» и типа «ядро-оболочка». Эта функция связана с параметрами, полученными из EXAFS анализа, в рамках гармонического приближения и представляет собой сумму гауссовых экспонент, с центрами на радиусе координационной сферы, ширинами, пропорциональными фактору Дебая-Валлера и высотами, задаваемыми координационными числами.

Межатомное взаимодействие, необходимое для молекулярно-динамического моделирования, задавалось с помощью модели погружённого атома ЕМТ [73] с параметрами, полученными применением теории функционала плотности. Расчёты проводились с помощью программы ASAP3, связанной через Python-интерфейс со средой моделирования ASE [74, 75]. Атомная система предварительно релаксировалась до тех пор, пока силы, действующие на атомы,

не станут меньше порогового значения ($0.1 \text{ эВ/\text{Å}}$). После этого система помещалась в контакт с термостатом, по методу расчёта Нозе [76], и приводилась в тепловое равновесие в течение 4 пс модельного времени. После этого расчёт продолжался ещё в течение 1 пс, на протяжении которых собирались данные для построения ПРФРА.

Полученные с использованием описанного протокола молекулярно-динамического расчёта, радиальные функции распределений для пар атомов Pt-Pt, Pt-Cu, Cu-Cu, Cu-Pt представлены на рисунке 2.4 для двух рассматриваемых моделей наночастиц – типа «сплав» и типа «ядро-оболочка». ПРФРА демонстрируют заметные отличия в зависимости от архитектуры наночастиц, что принципиально позволяет определять их строение по данным EXAFS. Также из вида представленных функций следует, что первая координационная сфера удалена от второй и третьей и не перекрывается с ними. Это позволяет не учитывать в модели фиттинга вторые и более далёкие координационные сферы в случае, если сопоставление Фурье-образов будет проводиться так же в ограниченном R-интервале.

Рассмотрим более подробно ПРФРА первых координационных сфер, соответствующие связям Pt-Cu и Pt-Cu. На рисунке 2.5 сравниваются эти функции (см. рисунок 2.5, а, в), а также функции, полученные после деления на координационное число, так, чтобы согласно (1.4), получить часть ПРФРА, не зависящую от координационных чисел (см. рисунок 2.5, б, г). Можно заметить полное совпадение полученных кривых после «перенормировки», исключаяющей зависимость от N. Причём, значения координационных чисел были получены независимо, на основании подсчёта среднего количества соседей каждого атома в модели, а не подобраны для получения совпадения кривых. Эта иллюстрация подтверждает применимость условия (2.3) для параметров, варьируемых при анализе одновременно двух EXAFS спектров одного и того же образца, измеренных на краях поглощения разных металлов.

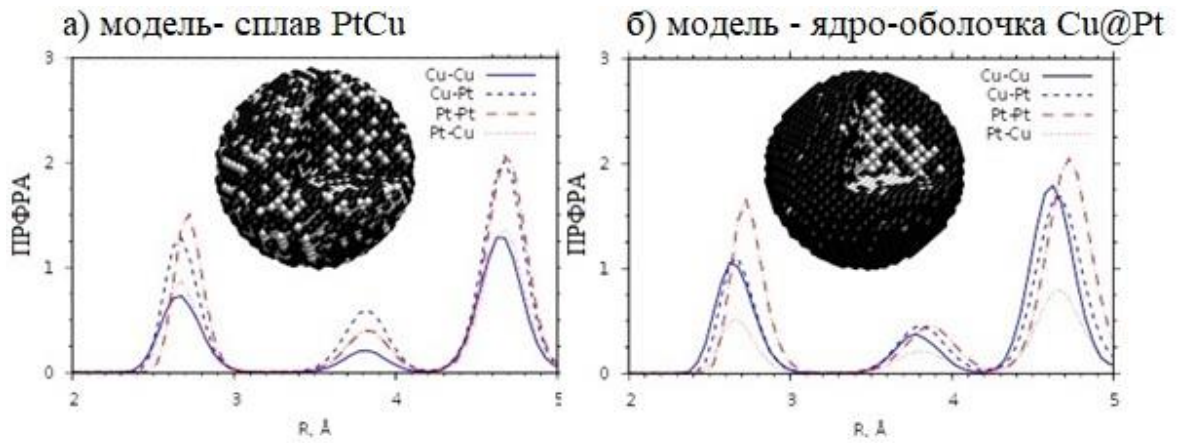


Рисунок 2.4 - Полученные парные радиальные функции распределения атомов платины и меди вокруг центральных атомов платины и меди для моделей наночастиц размером ~ 5 нм со строением «сплав» (а) и «ядро-оболочка» (б).

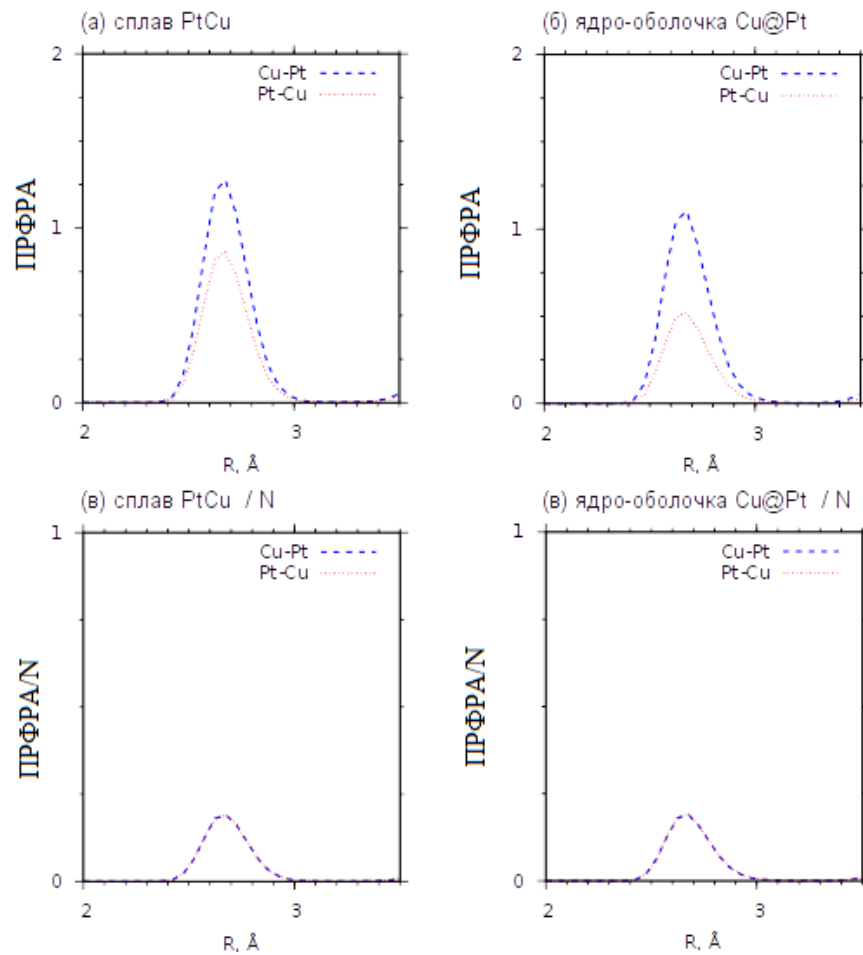


Рисунок 2.5 - Сравнение ПРФРА первой координационной сферы в моделях наночастицы из рисунка 2.4. Части в и г показывают те же функции, но нормированные делением на соответствующие координационные числа.

Прежде чем переходить к спектрам наночастиц необходимо выполнить анализ EXAFS спектров базовых соединений, таких как медная и платиновые фольги. Спектры снимались на той же экспериментальной станции, последовательно со спектрами изучаемых образцов, что позволяет использовать их для установления значения спектроскоп-фактора, которое будет использовано при анализе спектров меди и платины наночастиц.

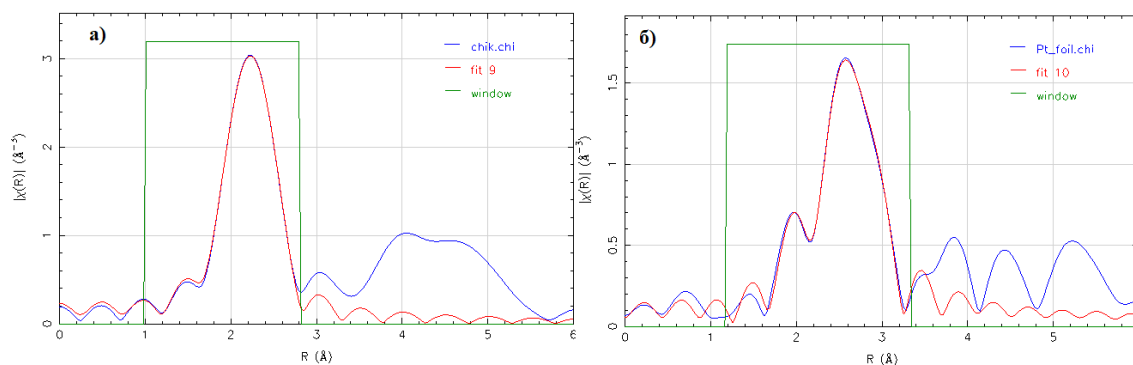


Рисунок 2.6 - Сопоставление модулей Фурье-образов экспериментальных (синяя) и теоретических (красная)-функций для CuK-EXAFS спектров медной фольги (а); PtL₃ - EXAFS-спектров платиновой фольги (б).

Таблица 2.2 - Структурные параметров локального окружения меди в медной фольге и платины в платиновой фольге, полученных из анализа EXAFS.

	S_0^2	N	R, \AA	σ^2 , \AA^2
Медная фольга	0,83	12	2,65 (2,66 *)	0,0087
Платиновая фольга	0,79	12	2,76 (2,77*)	0,0046

Результаты анализа CuK-EXAFS спектра медной фольги (рисунок 2.6, а) и PtL₃ – EXAFS спектров платиновой фольги (см. рисунок 2.6, б), показывают, что экспериментальная кривая хорошо описывается теоретической кривой, близкой к известному значению межатомного расстояния (таблица 2.2). Это подтверждает применимость используемого подхода, включающего в себя выбор интервалов для Фурье-преобразования и фиттинга, для анализа спектров металлической меди и платины, а также позволяет определять неизвестные координационные числа в наночастицах путём фиксации значения S_0^2 .

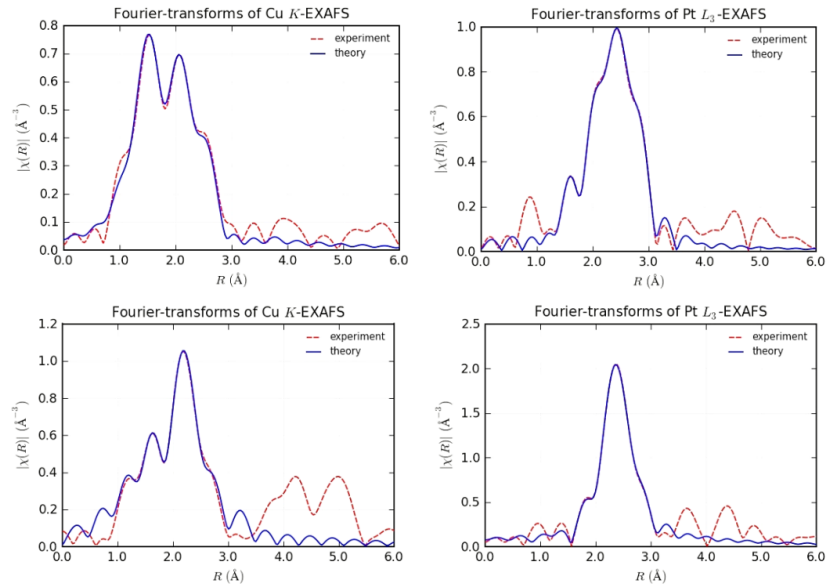


Рисунок 2.7 - Экспериментальные (сплошные кривые) и теоретические (пунктир) модули Фурье-образов CuK- (слева) и PtL₃- (справа) спектров EXAFS исходных (вверху) и обработанных при 623 К (350°C) (внизу) электрокатализаторов PtCu/C^oC.

Таблица 2.3 - Средние значения парциальных координационных чисел для атомов Pt и Cu в биметаллических наночастицах PtCu, входящих в состав исследуемых электрокатализаторов.

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

Таблица 2.4 - Средние значения параметров структуры ближнего окружения атомов Pt и Cu в биметаллических наночастицах PtCu, входящих в состав исследуемых электрокатализаторов.

Образец PtCu/C	Межатомные расстояния, Å				Параметры Дебая-Валлера, Å ²			
	$R_{\text{Pt-Pt}}$	$R_{\text{Pt-Cu}}$	$R_{\text{Cu-Cu}}$	$R_{\text{Cu-O}}$	$\sigma^2_{\text{Pt-Pt}}$	$\sigma^2_{\text{Pt-Cu}}$	$\sigma^2_{\text{Cu-Cu}}$	$\sigma^2_{\text{Cu-O}}$
Исходный	2,74	2,64	2,54	1,95	0,005	0,006	0,008	0,005
После термообработки	2,69	2,66	2,63	1,97	0,004	0,007	0,007	0,011

Сопоставление модулей Фурье-образов $|F(R)|$ экспериментальных и теоретических CuK - и PtL_3 -спектров EXAFS представлено на рисунке 2.7. Полученные значения параметров ближнего окружения атомов Pt и Cu в биметаллических наночастицах PtCu приведены в таблицах 2.3 и 2.4. Значения структурных параметров для приготовленных катализаторов соответствуют значениям, ранее определённым для аналогичных материалов в работе [77] и в нашей работе [A9]. Следует обратить внимание на сравнительно небольшие значения парциальных координационных чисел N_{Pt-Cu} , N_{Cu-Pt} , сравнимые по величине со значением N_{Cu-O} . Сопоставимость этих значений указывает на то, что в катализаторах как до, так и после термообработки, имеется значительное количество оксида меди (где среди ближайших соседей меди отсутствуют атомы металлов), который, как это было отмечено выше, довольно слабо (см. рисунок 2.3) проявляется на дифрактограммах.

Последнее может быть связано как с малыми размерами частиц оксида, так и с их аморфностью. Кроме того, несмотря на то, что на дифрактограммах присутствует максимум, соответствующий оксиду одновалентной меди Cu_2O , представленные в таблице 2.4 средние значения межатомных расстояний R_{Cu-O} характерны для оксида двухвалентной меди CuO [78]. Это, в свою очередь означает, что в материалах до обработки преобладает оксид меди II, в котором каждый атом меди координирован четырьмя атомами кислорода. Это позволяет получить приблизительную оценку доли атомов меди в составе оксида от их общего числа в катализаторе PtCu/C, используя следующее соотношение:

$$C = \frac{\langle N_{Cu-O} \rangle}{N_{Cu-O}}, \quad (2.4)$$

где C – доля атомов меди, входящих в состав оксида, $\langle N_{Cu-O} \rangle$ – усреднённое по образцу число ближайших атомов кислорода, получаемое из анализа EXAFS, N_{Cu-O} – координационное число меди в оксиде. Оценка доли атомов меди в оксиде даёт $C \sim 0,55$ и $C \sim 0,50$ до и после термообработки. Наблюдаемое увеличение суммарного координационного числа медь - металл вместе с уменьшением

координационного числа медь-кислород может быть связано с частичным восстановлением ионов меди в процессе термической обработки. Сделанный вывод подтверждается результатами анализа химического состава наночастиц, выполненного для аналогичных материалов, до и после их обработки в кислоте, в результате которой около половины атомов меди вымываются из образца. Отметим, что анализ химического состава исследуемых материалов, выполненный до и после длительного электрохимического тестирования, также подтверждает факт вымывания приблизительно 50 % меди из образцов.

Сумма парциальных координационных чисел платины в приготовленном катализаторе $\sim 7,6$ заметно меньше, чем в катализаторе после термообработки, где она $\sim 11,7$. Малое среднее число ближайших соседей платины в катализаторе до обработки характерно для наночастиц «оболочка-ядро», в которых атомы платины находятся преимущественно в поверхностном слое – оболочке. Увеличение же значения координационного числа платины до величины $\sim 11,7$ объясняется существенным уменьшением доли атомов Pt, находящихся на поверхности наночастицы, и подтверждает сделанное ранее предположение о сплавлении наночастиц до твёрдого раствора.

2.4. Визуализация атомной структуры биметаллических наночастиц PtCu и симуляции XRD

Значения структурных параметров, полученные из анализа EXAFS, позволяют делать только косвенные выводы относительно атомной структуры биметаллических наночастиц в исследуемых электрокатализаторах. Для выявления связи «условия синтеза – атомная структура – электрохимические свойства нано-катализаторов» этих материалов, мы использовали метод атомно-кластерного моделирования, предложенный в [79] и нами в [A10], чтобы построить модели «средней» наночастицы PtCu в материалах PtCu/C. Сравнение $|F(R)|$ экспериментальных данных PtL₃- и CuK-EXAFS исследуемых материалов с соответствующими $|F(R)|$ фольг Pt и Cu в расширенном диапазоне R до $\sim 6,0$ Å

позволяет сделать вывод, что кластерные модели структур наночастиц PtCu могут быть созданы с использованием *fcc*-кластера, в котором медь и платиновые атомы занимают свои атомные позиции. Чтобы иметь возможность моделировать наночастицы с упорядоченным распределением компонентов, как в интерметаллических соединениях, мы ввели дополнительные периодические условия на функцию вероятности для размещения атомов Pt или Cu [79] вдоль направлений векторов решётки, параметризованных параметром периода l . Варьируя значения l можно получить структуру сплава от сильного чередования атомных плоскостей, когда значение l совпадает с параметром решётки, до «шахматной структуры» атомных подкластеров, что способствует агрегации атомов одного типа внутри наночастицы.

Кластерные модели средних наночастиц PtCu, сгенерированные с помощью предложенной техники для каждого из исследованных катализаторов, за исключением PtCu_280, представлены на рисунке 2.8. Как упоминалось выше, образец PtCu_280, по-видимому, содержит смесь биметаллических наночастиц с разными архитектурами, что приводит к довольно неустойчивым результатам уточнения структуры через полный профиль данных порошкового рентгеновского дифракционного анализа. Аналогичные выводы можно сделать, анализируя данные EXAFS. $F(R)$ экспериментальных данных CuK - EXAFS в PtCu_280 значительно отличается от других образцов. Несмотря на то, что подгонка дала адекватные результаты для этого материала, полученные значения структурных параметров, усреднённые по наночастицам с радикально различной структурой, не могут быть использованы для построения атомно-кластерной модели «средней» наночастицы, поскольку в этом случае она не будет репрезентативной для всего ансамбля наночастиц. Следует отметить, что структурные изменения в моделях биметаллических наночастиц не отражают изменения, происходящие во всей выборке из-за превращений оксидов меди, которые приводят к различным электрохимическим характеристикам образцов PtCu_300 и PtCu_350.

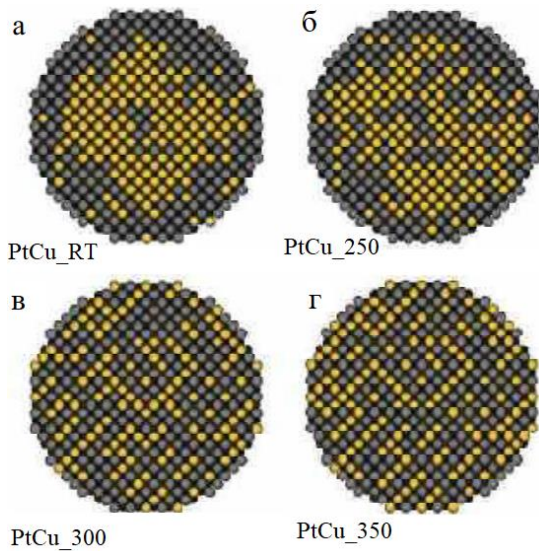


Рисунок 2.8 –
Срезы кластерных моделей,
основанных на значениях
парциальных координационных
чисел, полученных из EXAFS,
соответствующих PtCu_RT (а),
PtCu_250 (б), PtCu_300 (в)
и PtCu_350 (г). Желтые круги - атомы
Cu, серые круги - атомы Pt.

Структуры атомных кластеров, полученные с использованием этого подхода, были релаксированы для получения надежных искажений атомных структур, вызванных поверхностью и различиями в атомных видах. Межатомный потенциал учитывался в рамках теории эффективных сред ЭМТ [73], которая является одной из форм встроенной модели атома (EAM), но с параметрами, рассчитанными из первых принципов. Используемый набор параметров для платины и меди был протестирован для объёмных сплавов, поверхностей и наночастиц [80 - 85]. Релаксация структуры проводилась с использованием модифицированного алгоритма молекулярной динамики метода velocity-Verlet реализованного в программной среде атомного моделирования (ASE) [74, 75]. Полученные значения средних межатомных расстояний, представленные в таблице 2.5, находятся в согласии со значениями межатомных расстояний Pt-Pt, Cu-Cu, Pt-Cu, полученным из EXAFS.

Таблица 2.5– Средние межатомные расстояния, полученные для кластерных моделей, соответствующих образцам PtCu_RT и PtCu_350 после релаксации структуры в рамках ЭМТ-потенциала.

Модель	$R_{Pt-Pt}, \text{Å}$	$R_{Pt-Cu}, \text{Å}$	$R_{Cu-Cu}, \text{Å}$
PtCu_RT (ядро-оболочка)	2,73	2,67	2,65
PtCu_350 (сплав)	2,71	2,67	2,66

Для полученных кластеров было выполнено моделирование рентгеновских дифракционных картин на атомном уровне с использованием формулы Дебая [86]: $I(q) = \sum_{i \neq j} f_i f_j \frac{\sin(qR_{ij})}{qR_{ij}}$, где q - вектор рассеяния ($q = 4 * \pi * \sin(\theta) / \lambda$), R_{ij} - расстояние между i -м и j -м атомами, а f_{ij} - атомные форм-факторы, которые были аналитически вычислены для каждого заданного q . Коэффициент пропорциональности в этом уравнении учитывает динамические и приборные эффекты и был оценен таким же образом, как в работе [86]. Длина волны симуляции была установлена равной $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, что близко к длине волны $\text{CuK}\alpha_1$, используемой в эксперименте по рентгеновской дифракции.

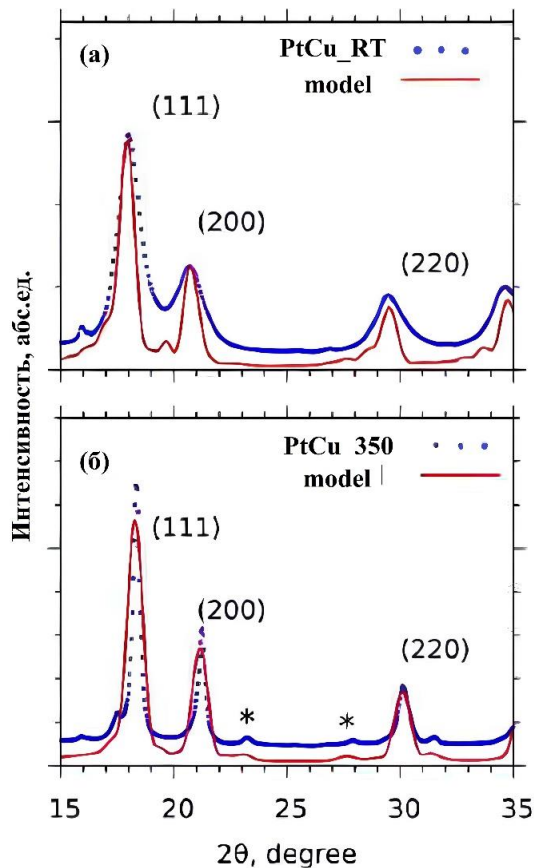


Рисунок 2.9 – Сравнение смоделированных рентгенограмм (сплошные красные линии) релаксированных атомных моделей наночастиц размером ~ 5 нм (содержащих 6699 атомов) «ядро-оболочка» частицы (а) и частично упорядоченной сплавленной частицы (б) с экспериментальными кривыми рентгеновской дифракции соответствующих образцов PtCu_RT и PtCu_350 (пунктирные синие линии).

На рисунке 2.9 представлены рассчитанные XRD картины для рассмотренных моделей «ядро-оболочка» и сплавленных частиц с учетом релаксации структуры. Рассчитанная картина для частицы «ядро-оболочка» не показывает сверхструктурные отражения, в то время как для частицы сплава они хорошо наблюдаются (пики обозначены звездочкой (*) на рисунке 2.9, б).

Таким образом анализ структуры биметаллических наночастиц PtCu, нанесенных на углерод, полученных путём химического восстановления металлов в суспензии и подвергнутых последующей термообработке при разных температурах, позволил сформулировать *первое и второе* 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 Cu(2+) и Pt(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 Идентификация архитектуры наночастиц PtCu с использованием машинного обучения и функций парного радиального распределения атомов

Предшествующие работы нашего коллектива [A4 - A9] показали, что наночастицы с архитектурой «ядро – оболочка» (далее по тексту Cu@Pt) обладают высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода (РВК) по сравнению с коммерческим катализатором Pt/C E-ТЕК 20. В процессе долговременного (1000 циклов) вольтамперометрического циклирования выявлено значительное увеличение стойкости катализатора. Дальнейшее повышение стабильности, согласно исследованиям [87, 88], возможно путём формирования плавного переходного слоя между ядром и оболочкой. Такие частицы будут называться «градиентными» [45, 87] и обозначаться как CuPt_grad и PtCu_grad, в зависимости от металла, преобладающего в ядре или оболочке. Такая архитектура наночастиц, определяемая методами их синтеза и обусловленная последовательным осаждением слоев с увеличивающейся концентрацией платины, должна, по мнению наших коллег, способствовать устранению внутренних дефектов, вызванных различием структурных характеристик кристаллических решеток переходного металла и платины.

3.1 Синтез наночастиц и измерения методом ПЭМ

Образцы синтезированы путём осаждения меди и платины из соответствующих прекурсоров (H_2PtCl_6 и $CuSO_4$) при $pH = 10$ (в избытке NH_3) на углеродный порошок (Vulcan XC72, Cabot). Подробности описаны в статье [87]. Для получения «градиентной» структуры, синтез был разделен на несколько этапов: на первом этапе осаждались только атомы меди, на втором и третьем этапах осаждались как атомы меди, так и платины, а на четвертом этапе - только атомы платины (рисунок 3.1). Материалы, полученные на последних трёх этапах, обозначены как "PtCu_стадия2", "PtCu_стадия3" и "PtCu_стадия4".

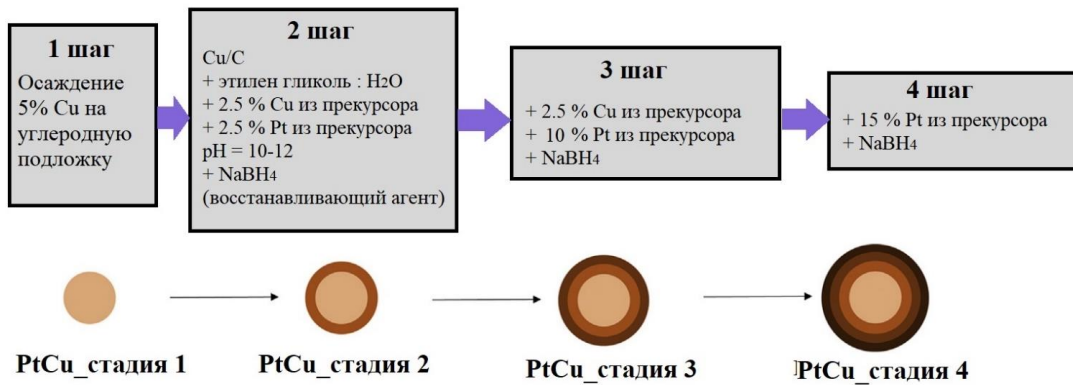


Рисунок. 3.1 - Синтез биметаллических наночастиц с градиентным распределением металла в наночастицах.

Для полноты проведенного структурного исследования были синтезированы ещё два материала с таким же составом, как у "PtCu_стадия4". Первый материал был получен в результате одновременного осаждения атомов платины и меди с ожидаемой структурой «твёрдый раствор» [A4, A9]. Такие частицы будут называться "PtCu_sim". Другой материал был получен в результате последовательного двухэтапного осаждения, с ожидаемой архитектурой частицы «ядро-оболочка» - Cu@Pt [89], [A4]. Этот материал будет называться "PtCu_seq".

Состав синтезированных нанокатализаторов PtCu/C определен с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа с использованием рентгеновского спектрометра ARL OPTIM'X и равен Pt_{0.8}Cu для всех катализаторов. Анализ ПЭМ и СПЭМ проводился с использованием микроскопа ЦКП ВЭМ JEM 200 (JEOL), работающим на ускоряющем напряжении 200 кВ. Анализ элементного состава методом рентгеновской спектроскопии энергодисперсного рассеяния (EDX) выполнялся путём идентификации вторичного рентгеновского излучения на спектре, полученном в заданной точке (области).

ПЭМ — изображения (рисунок 3.2) указывают на формирование наночастиц размером ~ 3–5 нм. В образцах PtCu_seq (см. рисунок 3.2, б) и PtCu_стадия4 (см. рисунок 3.2, д) наблюдаются частицы со сложной внутренней структурой, однако это не подтверждает наличие «градиентной» архитектуры или структуры «ядро-оболочка» для большинства наночастиц.

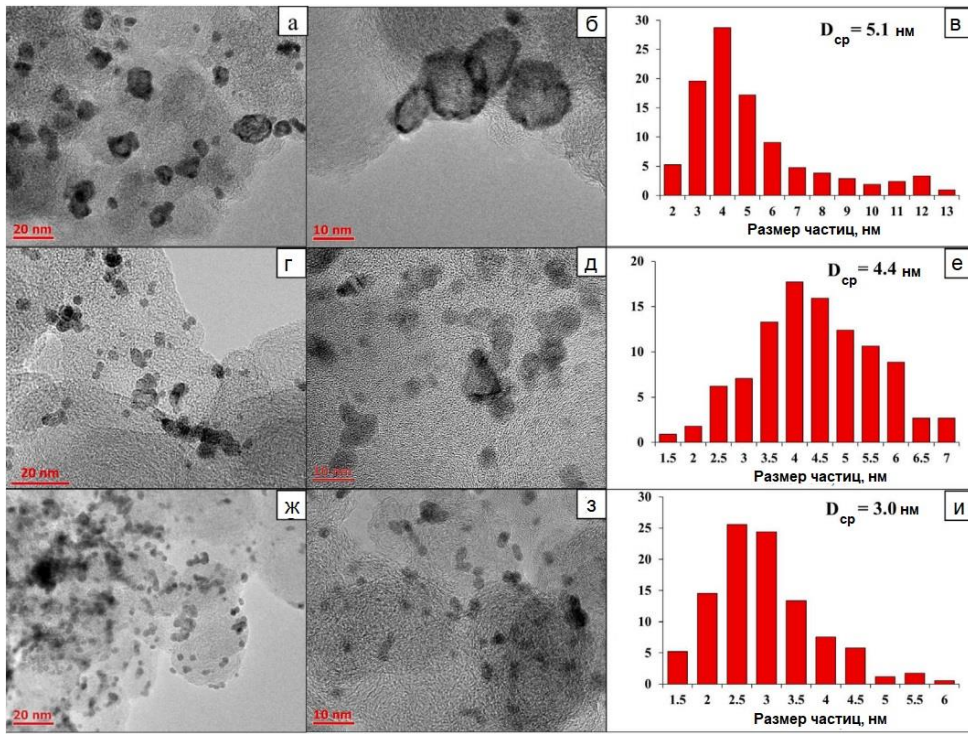


Рисунок 3.2 - ПЭМ — изображения и гистограммы распределения наночастиц по размерам, полученные на основе образцов PtCu_seq (а, б, в), PtCu_стадия4 (г, д, е) и PtCu_sim (ж, з, и).

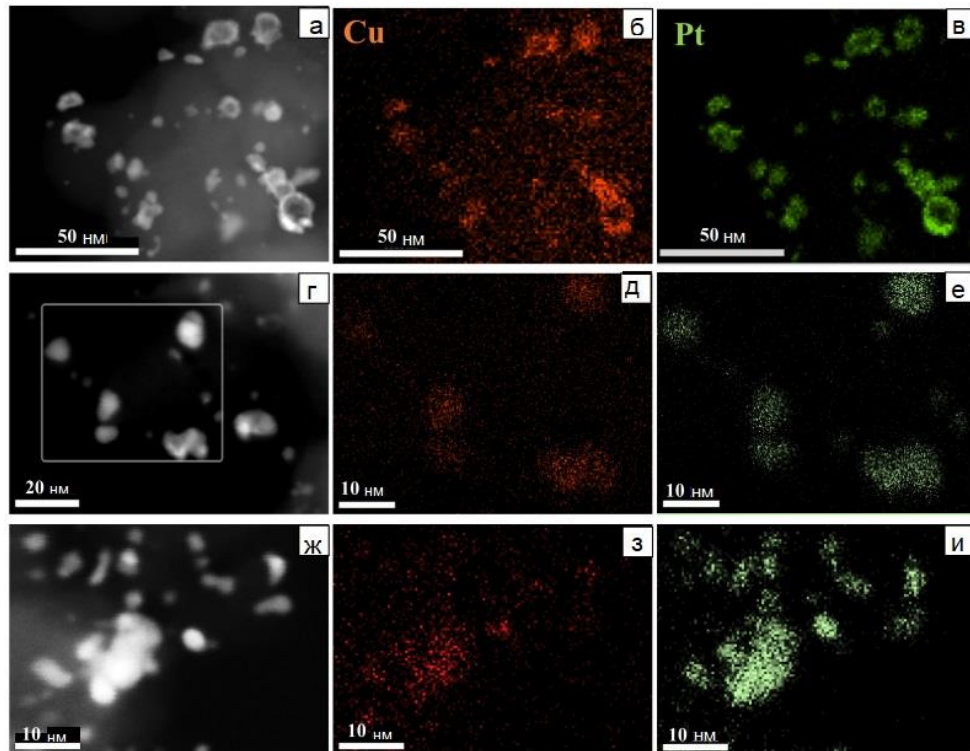


Рисунок 3.3 - СПЭМ—изображения и картографирование EDX образцов: PtCu_seq (а, б, в), PtCu_стадия4 (г, д, е) и PtCu_sim (ж, з, и).

Изображения ПЭМ наглядно демонстрируют разнообразие размеров наночастиц, что характерно для промышленных катализаторов. Вставки *v*, *e* и *и* на рисунке 3.2 содержат гистограммы распределения размеров. Усреднение по наночастицам разного размера может исказить представление о их структуре, в том числе изменить координационные числа [47]. Однако на примере наночастиц PtAg [51], показано, что узкое распределение по размерам (> 10 нм) не изменяют архитектуру средней наночастицы, что делает модель средней наночастицы PtCu репрезентативной. Кроме того, наше предварительное исследование стабильности предсказания архитектуры, основанное на теоретических ПРФРА, усредненных по размерам, продемонстрировало высокую точность нейронной сети для классификации архитектур, при условии, что ширина распределения по размерам не превышает 2 нм (см. пункт 3.4.3). Микрокартирование элементов (рисунок 3.3) демонстрирует корреляцию в распределении атомов Pt и Cu, что свидетельствует о формировании биметаллических частиц. Кроме того, во всех образцах обнаружены атомы C и O.

3.2 Измерения спектров EXAFS и построение экспериментальных ПРФРА

Рентгеновские спектры поглощения образцов были измерены на линии μSpot [71] источника синхротронного излучения BESSY-II в режиме на прохождение с использованием ионизационных камер в диапазоне энергий от 9 до 12 кэВ. Шаги сканирования энергии фотонов были настроены на $\delta E = 1.0$ эВ и $\delta k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ в областях XANES и EXAFS соответственно, где k - волновое число фотоэлектрона. Спектры для соответствующих образцов измерялись одновременно для калибровки по энергии и для анализа эталонов.

Вычитание фона, нормализация и калибровка по энергии рентгеновских спектров поглощения выполнялись с использованием пакета Demeter [52]. Преобразования Фурье $F(R)$ осциллирующих функций $\chi(k)$ и их подгонка проводились с использованием кода X-ray Larch [53]. Необходимые амплитуды и фазы рассеяния были рассчитаны с использованием FEFF6 [90].

3.2.1 Фиттинг EXAFS спектров

Согласно результатам подгонки для платиновой и медной фольги (рисунок 3.4 и 3.5), использование k -интервала с высоким значением $k_{min} = 3,7 \text{ \AA}^{-1}$ для Фурье-преобразования EXAFS-сигнала позволяет корректно воспроизводить ПРФРА в широком диапазоне R (до 5 \AA) без учёта процессов многократного рассеяния. Значительные ошибки, как правило, наблюдаются на удаленной координационной оболочке, используемой для анализа.

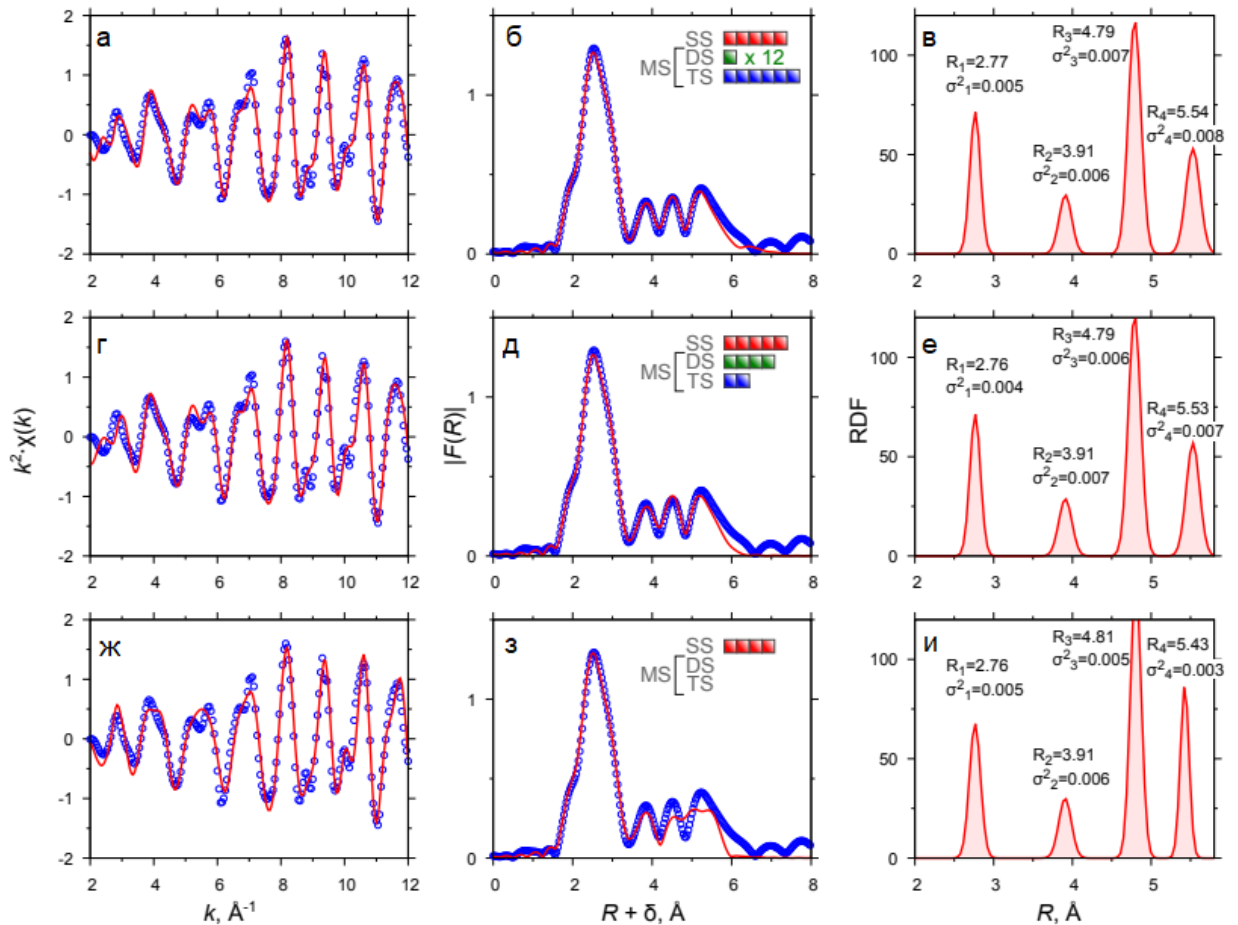


Рисунок 3.4 - Устойчивость ПРФРА, извлеченных из спектров PtL_3 -EXAFS для металлической фольги с использованием моделей локальной атомной структуры различной полноты.

Панели в первом столбце - функции $\chi(k)$ EXAFS с весовым коэффициентом k^2 , во втором - модули Фурье-преобразованных функций $|F(R)|$, в третьем столбце – полученные экспериментальные ПРФРА.

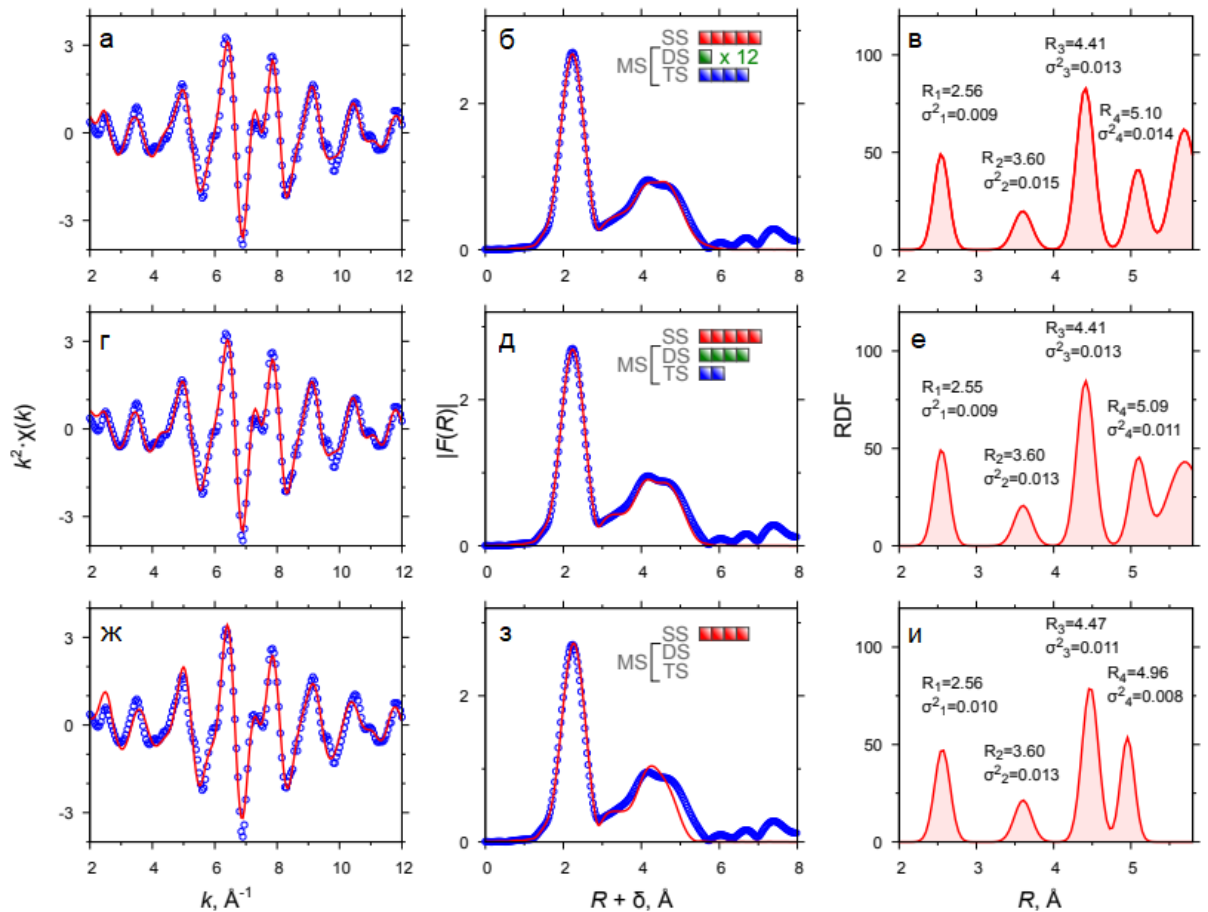


Рисунок 3.5 - Устойчивость ПРФРА, извлеченных из спектров CuK-EXAFS для металлической фольги, с использованием моделей локальной атомной структуры различной полноты.

Панели в первом столбце - функции $\chi(k)$ EXAFS с весовым коэффициентом k^2 , во втором - модули Фурье-преобразованных функций $|F(R)|$, в третьем столбце – полученные экспериментальные ПРФРА.

Таким образом, тесты, проведённые для объёмных Pt и Cu, показывают, что анализ EXAFS может быть выполнен, учитывая только однократные процессы рассеяния, используя такие k и R интервалы. Полученные из экспериментальных данных ПРФРА практически идентичны результатам, учитывающим многократное рассеяние.

Для всех спектров диапазон Фурье-преобразования функции $\chi(k)$ с k^2 был выбран одинаковым: $3,7 < k < 11,8 \text{ \AA}^{-1}$. Подгонка $F(R)$ PtL₃- и CuK- EXAFS спектров выполнялась в диапазоне R до $5,5 \text{ \AA}$.

Для регуляризации процедуры фиттинга изучаемых спектров нами была учтена симметрия между параметрами поглотитель-рассеиватель Pt-Cu (центральный атом Pt) и Cu-Pt (центральный атом Cu) [47], поэтому введено ограничение (2.3), предложенное в разделе 2, а также:

$$N_{\text{Pt-Cu},j} \cdot n_{\text{Pt}} = N_{\text{Cu-Pt},j} \cdot n_{\text{Cu}}, \quad (3.1)$$

где n_M — это отношение атомов металла ($M = \text{Pt}, \text{Cu}$) в образце ($n_{\text{Pt}} + n_{\text{Cu}} = 1$). Это уравнение отражает равенство количества связей Pt-Cu и Cu-Pt. Для уменьшения числа варьируемых параметров подгонки концентрации атомов установлены в соответствии с данными рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

3.2.2 Построение ПРФРА из спектров EXAFS

Существуют подходы, позволяющие извлекать функции радиального распределения атомов непосредственно из EXAFS без использования метода гармонического приближения. Тем не менее, в данной работе мы демонстрируем принципиальную чувствительность ПРФРА архитектурным особенностям наночастиц и используем полученные ПРФРА из EXAFS спектра. В рамках данного подхода применение гармонического приближения оказывается достаточным для достижения поставленных целей. В данном случае функции радиального распределения атомов окружения типа A ($A = \text{Pt}, \text{Cu}$) относительно центрального атома M ($M = \text{Pt}, \text{Cu}$) вычисляются на основе значений структурных параметров, извлеченных из EXAFS, следующим образом [58]:

$$g_{M-A}^{\text{EXAFS}} = \sum_j \left(\frac{N_{M-A,j}}{\sqrt{2\pi\sigma_{M-A,j}^2}} \exp \left(\frac{-(R-R_{M-A,j})^2}{2\sigma_{M-A,j}^2} \right) \right) \quad (3.2)$$

Координационные числа могут быть получены из $g_{M-A}(R)$ путём интегрирования по R в пределах, соответствующих выбранной координационной оболочке.

3.2.3 Параметры структуры и построение экспериментальных ПРФРА

Особенности в околопороговой области спектров PtL_3 -XAFS (рисунок 3.6, а) похожи для всех рассматриваемых образцов. Более резкие, но аналогичные особенности видны и в эталонном спектре платиновой фольги (Pt foil). Это указывает на схожесть локальной атомной структуры наночастиц, содержащих Pt, со структурой фольги. В то же время, спектры CuK -XAFS (см. рисунок 3.6, б), напротив, демонстрируют большую вариативность и значительные отличия от спектра медной фольги. Высокая интенсивность белой линии в спектрах CuK -XANES свидетельствует о наличии значительного количества ионов Cu, связанных с атомами O или S.

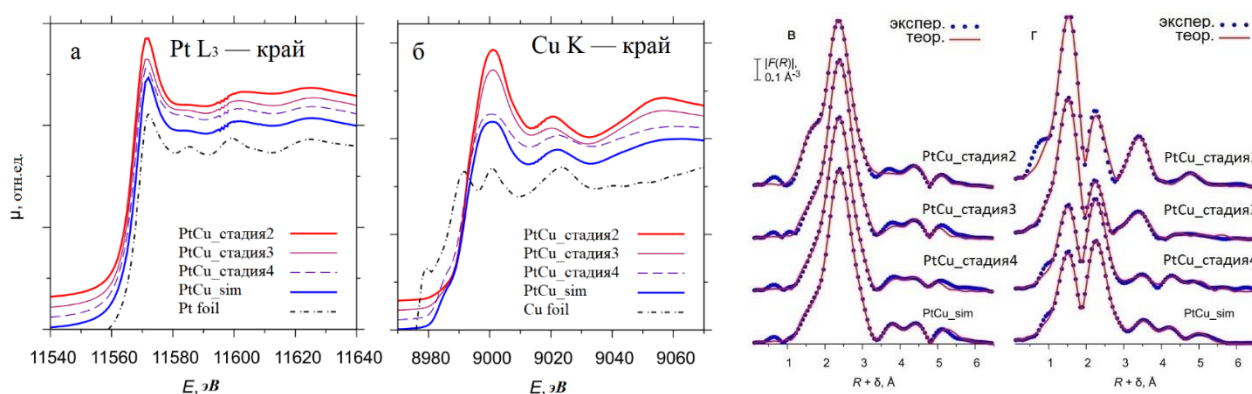


Рисунок 3.6 - Экспериментальные PtL_3 -XANES (а) и CuK -XANES (б) спектры исследуемых образцов. Сравнение экспериментальных и теоретических $|F(R)|$ функций для PtL_3 - (в) и CuK - EXAFS (г).

Для обнаружения связей Pt–Cu и Cu–Pt в биметаллических наночастицах был проведен анализ спектров PtL_3 - и CuK -EXAFS. На рисунке 3.6, в, г наблюдается хорошее согласование между экспериментальными и теоретическими спектрами при сравнении модулей $|F(R)|$. Описание $F(R)$ при $R \sim 2.0 \text{ \AA}$ возможно только при учете связей металл (и Pt, и Cu) – лёгкий атом (C или O). Поскольку свойства обратного рассеяния электронов атомов C и O схожи, их невозможно надежно различить с помощью EXAFS. Поэтому в дальнейшем мы будем предполагать, что ближайшими соседями атомов металла являются атомы кислорода, что соответствует данным EDX [87]. Произведенный Фурье-анализ спектров PtL_3 - и CuK -EXAFS предоставил информацию о координационных числах, межатомных расстояниях и параметрах Дебая Валлера (таблицы 3.1, 3.2. и 3.3).

Таблица 3.1 - Координационные числа N, полученные из анализа EXAFS-спектров образцов.

Образцы	Сфера лёгких атомов		Первая координационная сфера			
	N_{Pt-O}	N_{Cu-O}	N_{Pt-Pt}	N_{Pt-Cu}	N_{Cu-Pt}	N_{Cu-Cu}
PtCu_стадия2	1.9 ± 0.2	4.0 ± 0.4	3.8 ± 0.4	2.6 ± 0.3	0.5 ± 0.1	2.7 ± 0.3
PtCu_стадия3	1.1 ± 0.1	3.5 ± 0.4	4.6 ± 0.5	2.7 ± 0.3	1.4 ± 0.1	1.7 ± 0.2
PtCu_стадия4	0.7 ± 0.1	1.9 ± 0.2	5.2 ± 0.5	2.3 ± 0.2	2.0 ± 0.2	1.4 ± 0.1
PtCu_sim	0.9 ± 0.1	2.3 ± 0.2	6.0 ± 0.6	2.4 ± 0.2	2.4 ± 0.2	1.9 ± 0.2
PtCu_seq	0.3 ± 0.1	2.5 ± 0.3	6.0 ± 0.6	3.0 ± 0.3	3.0 ± 0.3	2.8 ± 0.3

(Продолжение таблицы 3.1 по горизонтали)

Образцы	Вторая координационная сфера			Третья координационная сфера				
	N_{Pt-Pt}	N_{Pt-Cu}	N_{Cu-Pt}	N_{Cu-Cu}	N_{Pt-Pt}	N_{Pt-Cu}	N_{Cu-Pt}	N_{Cu-Cu}
PtCu_стадия2	$1,3 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$
PtCu_стадия3	$1,9 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,3$
PtCu_стадия4	$2,8 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$
PtCu_sim	$5,7 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	13 ± 1	$5,2 \pm 0,5$	$5,2 \pm 0,5$	$5,4 \pm 0,5$
PtCu_seq	$1,8 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,1$

Таблица 3.2 - Межатомные расстояния R, полученные из анализа EXAFS-спектров образцов, Å.

Образцы	Сфера лёгких атомов		Первая координационная сфера		
	R _{Pt-O}	R _{Cu-O}	R _{Pt-Pt}	R _{Pt-Cu}	R _{Cu-Cu}
PtCu_стадия2	2,03 ± 0,01	1,95 ± 0,01	2,75 ± 0,01	2,65 ± 0,01	2,69 ± 0,01
PtCu_стадия3	2,01 ± 0,01	1,94 ± 0,01	2,71 ± 0,01	2,65 ± 0,01	2,69 ± 0,01
PtCu_стадия4	2,00 ± 0,01	1,93 ± 0,01	2,71 ± 0,01	2,64 ± 0,01	2,64 ± 0,01
PtCu_sim	1,98 ± 0,01	1,94 ± 0,01	2,71 ± 0,01	2,65 ± 0,01	2,65 ± 0,01
PtCu_seq	1,90 ± 0,01	1,95 ± 0,01	2,72 ± 0,01	2,60 ± 0,01	2,57 ± 0,01

(Продолжение таблицы 3.2 по горизонтали)

Образцы	Вторая координационная сфера			Третья координационная сфера		
	R _{Pt-Pt}	R _{Pt-Cu}	R _{Cu-Cu}	R _{Pt-Pt}	N _{Pt-Cu}	N _{Cu-Cu}
PtCu_стадия2	3,97 ± 0,04	3,76 ± 0,04	3,74 ± 0,04	4,70 ± 0,05	4,50 ± 0,05	4,57 ± 0,05
PtCu_стадия3	3,93 ± 0,04	3,72 ± 0,04	3,73 ± 0,04	4,68 ± 0,05	4,77 ± 0,05	4,45 ± 0,05
PtCu_стадия4	3,92 ± 0,04	3,68 ± 0,04	3,69 ± 0,04	4,66 ± 0,05	4,76 ± 0,05	4,60 ± 0,05
PtCu_sim	3,88 ± 0,04	3,59 ± 0,04	3,72 ± 0,04	5,02 ± 0,05	4,70 ± 0,05	4,80 ± 0,05
PtCu_seq	3,91 ± 0,04	3,72 ± 0,04	3,75 ± 0,04	4,66 ± 0,05	4,74 ± 0,05	4,50 ± 0,05

Таблица 3.3 - Параметры Дебая-Валлера σ^2 , полученные из анализа EXAFS-спектров образцов, Å^2

Образцы	Сфера лёгких атомов		Первая координационная сфера		
	$\sigma^2_{\text{Pt-O}}$	$\sigma^2_{\text{Cu-O}}$	$\sigma^2_{\text{Pt-Pt}}$	$\sigma^2_{\text{Pt-Cu}}$	$\sigma^2_{\text{Cu-Cu}}$
PtCu_стадия2	$0,008 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,001$	$0,007 \pm 0,002$	$0,007 \pm 0,002$	$0,015 \pm 0,002$
PtCu_стадия3	$0,009 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,002$	$0,009 \pm 0,002$	$0,014 \pm 0,002$
PtCu_стадия4	$0,006 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,002$	$0,011 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,002$
PtCu_sim	$0,007 \pm 0,001$	$0,007 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,002$
PtCu_seq	$0,004 \pm 0,001$	$0,009 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,002$	$0,015 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,002$

(Продолжение таблицы 3.3 по горизонтали)

Образцы	Вторая координационная сфера			Третья координационная сфера		
	$\sigma^2_{\text{Pt-Pt}}$	$\sigma^2_{\text{Pt-Cu}}$	$\sigma^2_{\text{Cu-Cu}}$	$\sigma^2_{\text{Pt-Pt}}$	$\sigma^2_{\text{Pt-Cu}}$	$\sigma^2_{\text{Cu-Cu}}$
PtCu_стадия2	$0,004 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,002$	$0,011 \pm 0,005$	$0,007 \pm 0,004$	$0,008 \pm 0,004$	$0,025 \pm 0,009$
PtCu_стадия3	$0,008 \pm 0,004$	$0,011 \pm 0,005$	$0,013 \pm 0,006$	$0,005 \pm 0,003$	$0,007 \pm 0,004$	$0,025 \pm 0,009$
PtCu_стадия4	$0,010 \pm 0,004$	$0,014 \pm 0,007$	$0,013 \pm 0,006$	$0,004 \pm 0,002$	$0,005 \pm 0,003$	$0,004 \pm 0,002$
PtCu_sim	$0,012 \pm 0,004$	$0,021 \pm 0,009$	$0,011 \pm 0,005$	$0,014 \pm 0,007$	$0,011 \pm 0,006$	$0,025 \pm 0,009$
PtCu_seq	$0,006 \pm 0,003$	$0,010 \pm 0,005$	$0,025 \pm 0,009$	$0,007 \pm 0,004$	$0,005 \pm 0,003$	$0,006 \pm 0,003$

Среднее число лёгких атомов N_{Pt-O} , окружающих каждый атом Pt, составляет $\lesssim 1$ для большинства образцов. Такая низкая координация может быть объяснена адсорбцией молекул или взаимодействием с углеродной подложкой. Однако, более высокое среднее количество лёгких атомов вблизи атомов Cu ($N_{Cu-O} \sim 2-4$), указывает на наличие соединений меди в форме карбида или оксида.

Наличие таких комплексов металл–лёгкий атом, наряду с металлическим наночастицам, существенно усложняет интерпретацию координационных чисел металл–металл. Основная сложность заключается в том, что координационные числа, определенные из EXAFS, усредняются по всем поглощающим атомам как в наночастице, так и в комплексах. Реальное координационное число металлов в наночастицах ($N_{M-A}^{M \in NP}$) выше, чем измеренное (N_{M-A}) на коэффициент $1/\xi_M$, где ξ_M - относительное количество атомов M, входящих в состав наночастицах ($0 < \xi_M \leq 1$). Соответственно, координационное число металлов в комплексах выше, чем измеренное, на коэффициент $1/(1 - \xi_M)$.

Оценка ξ_M требует предположения о среднем координационном числе в комплексах $N_{M-O}^{M \notin NP}$. Однако, предположение о 4-координированных атомах металла в комплексах (как в большинстве оксидов переходных металлов) не согласуется с наблюдаемым $N_{Cu-O} = 4$ в образце PtCu_стадия2. Это указывает на то, что в этом образце медь формирует высоко координированные комплексы с легкими атомами. Наличие таких комплексов затрудняет определение среднего координационного числа $N_{M-O}^{M \notin NP}$ и оценку отношения ξ_M .

Поскольку мы не располагаем информацией о соотношении атомов в наночастицах ξ_M , абсолютные значения координационных чисел не могут быть надёжно интерпретированы. Вместо этого целесообразно использовать относительные параметры, такие как $N_{Pt-Cu,1}/N_{Pt-Pt,1}$ и $N_{Cu-Pt,1}/N_{Cu-Cu,1}$ [79]. В текущем рассмотрении [A3] мы предпочли использовать нормированные ПРФРА, чтобы сумма первых координационных чисел для Pt и Cu соответствовала значению, характерному для объёмной структуры:

$$\int_{R_{m \in, 1}}^{R_{max, 1}} g_{Pt-Pt}(R) + g_{Pt-Cu}(R) dR = N_{bulk} \quad (3.3)$$

$$\int_{R_{m \in, 1}}^{R_{max, 1}} g_{Cu-Pt}(R) + g_{Cu-Cu}(R) dR = N_{bulk}$$

Для включения первой координационной оболочки были выбраны пределы интегрирования $R_{min,1} = 2,2$ и $R_{max,1} = 3,2$ Å. Нормирование на $N_{bulk} = 12$ было выбрано произвольно, при этом возможно использование любого согласованного значения, например, единицу.

Применение масштабирования согласно уравнению (3.3) следует выполнять как для экспериментальных, так и для теоретических ПРФРА. Хотя масштабирование и приводит к потере некоторой информации, в данной работе мы демонстрируем, что оставшихся данных достаточно для надежного определения структуры наночастиц.

На рисунке 3.7 представлены экспериментальные ПРФРА для связей Pt–Pt, Pt–Cu и Cu–Cu. ПРФРА Cu–Pt не показаны, так как их значения отличаются от Pt–Cu лишь множителем, зависящим от концентрации как это следует из уравнения (3.1).

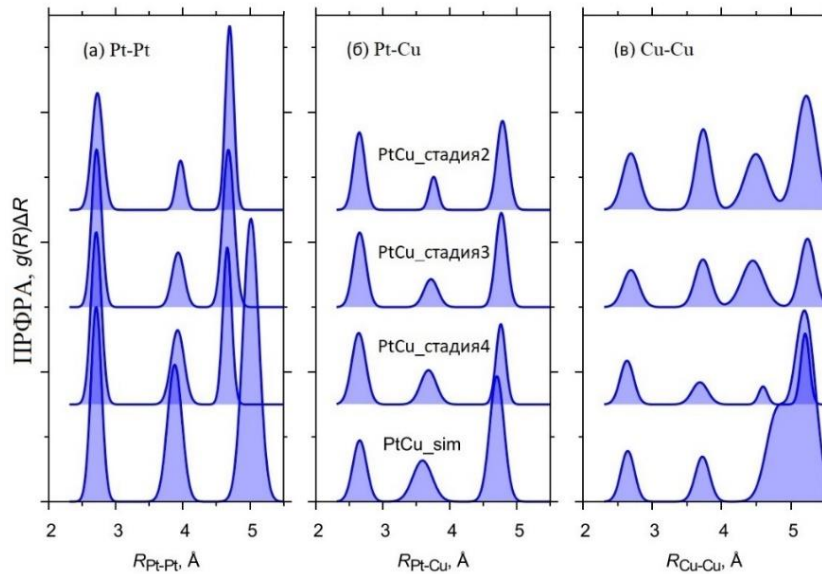


Рисунок 3.7 - Экспериментальные ПРФРА Pt–Pt (а), Pt–Cu (б) and Cu–Cu (в) полученные в результате EXAFS-анализа для образцов.

Для наглядности функции сдвинуты по вертикали.

3.3 Построение теоретических ПРФРА

Далее мы перешли к теоретическим расчётам. Для моделирования были выполнены классические расчёты методом молекулярной динамики (МД) с использованием полуэмпирического потенциала межатомного взаимодействия, построенного в рамках «теории эффективной среды» (EMT) [73]. Этот подход применял встроенные атомные модели (EAM) [91], параметры которых были рассчитаны из первых принципов. Использование пакета Atomic Simulation Environment (ASE) [75] в сочетании с библиотекой ASAP3 и собственными скриптами на Python [92] позволило построить атомистические модели, выполнить их релаксацию, запустить расчёты молекулярной динамики и выполнить дальнейший анализ полученных траекторий.

В качестве атомистических моделей наночастиц использовались сферические кластеры размерами от 2 до 6 нм, вырезанные из кристаллической *fcc* структуры. Мы рассмотрели следующие 7 архитектур наночастиц:

- две типа «ядро-оболочка» с Cu или Pt в ядре ("Cu@Pt" и "Pt@Cu" соответственно);
- две типа «градиентные» частицы ("CuPt_grad" и "PtCu_grad" в зависимости от типов атомов в ядре - Cu или Pt);
- твёрдый раствор – «сплав» (alloy);
- кластеризованный или агрегированный твёрдый раствор («агрегированный сплав» - aggr.alloy);
- частицы «Янус» - двухсторонние частицы (Janus).

На рисунке 3.8 показаны структуры, соответствующие каждой архитектуре. Модели частиц со структурой «Янус» строятся путём постепенной замены атомов одного металла другим, снизу вверх, до достижения заданной концентрации. Другие архитектуры отличаются внутренним распределением металлов $P_M(r)$ от центра к поверхности наночастицы.

Для биметаллических наночастиц $P_{\text{Pt}} + P_{\text{Cu}} = 1$. У частиц со структурой «ядро-оболочка» функция $P_{\text{Pt}}(r)$ имеет ступенчатый характер, у «сплава» — равномерный, а для градиентных частиц мы использовали $P_M(r) = r^{n_M-3}$, где n_M — это отношение металлических атомов ($M = \text{Pt}$ для ядра из Cu и $M = \text{Cu}$ для ядра из Pt). Модели «агрегированных сплавов» формируются путём замены не отдельных атомов, а кластеров из 13 атомов (центральный атом и 12 ближайших соседей). Такая модель позволила описать биметаллические наночастицы PtAg (PtAg_sim) [51].

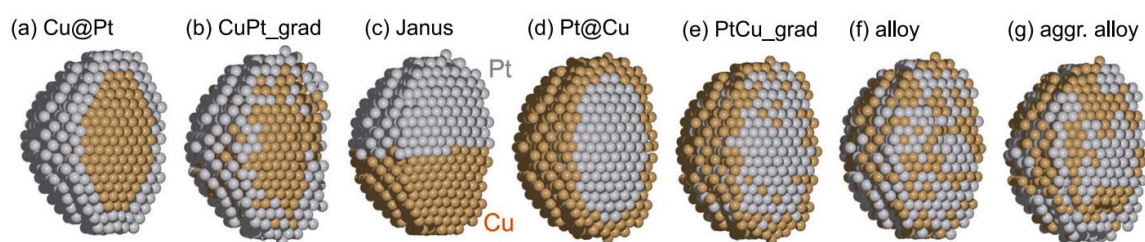


Рисунок 3.8 - Структура наночастиц различной архитектуры с размером $\sim 3,5$ нм и соотношением Pt : Cu = 1 : 1.

Отношение атомов платины варьировалось в диапазоне от 0,2 до 0,8 для наночастиц каждого размера и архитектуры. Это позволило получить 1456 различных моделей наночастиц.

Для каждой модели проводилась релаксация атомной структуры методом сопряжённых градиентов до достижения максимальной сила, не превышающей 0,05 эВ/Å. После этого МД-расчёты выполнялись в каноническом ансамбле (NVT) при $T = 300$ К. Интегрирование траектории проводилось с временным шагом 1 фс, а управление температурой осуществлялось с использованием термостата Нозе–Гувера с параметром релаксации $\tau_{\text{dump}} = 50$ фс. Каждый расчёт включал 8000 шагов для термодинамического равновесия, а парные радиальные функции распределения атомов вычислялись на основе данных последних 2000 шагов. с использованием ширины гистограммы $\Delta R = 0,025$ Å. Пример Python скрипта (produce_RDFs.py) для расчёта ПРФРА доступен онлайн [93].

3.3.1 Проверка модели межатомного потенциала

Качество полученных ПРФРА определяется качеством модельного потенциала, используемого для аппроксимации взаимодействий между атомами. Используемый потенциал ЕМТ широко применяется для d-металлических систем, включая наночастицы [94, 95] [A4].

Мы сопоставили результаты с использованием метода ЕМТ с предсказаниями расчётов, полученными на основе теории функционала плотности (DFT), которая обрабатывает межатомные связи на квантово-механическом уровне и обеспечивает более высокую точность. Расчёты DFT проводились с применением пакета Quantum Espresso с плосковолновыми функциями [96]. Для описания электрон-электронных взаимодействий использовали обменно-корреляционный функционал PBE. Основные электронные состояния описывались с помощью ультрамягких псевдопотенциалов, а разложение волновых функции и полулокального потенциала были в базисе производилось с ограничением по энергии обрезания, равным 40 и 400 Ридберг, соответственно.

Чтобы продемонстрировать точность ЕМТ - потенциала для систем Pt и Cu, мы начали с анализа объёмных металлов. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчётами, выполненными на двух уровнях (PBE и ЕМТ), для свойств объёмных кристаллов *fcc* (таблица 3.4) показало хорошее согласование параметров ячейки, энергии когезии и, в меньшей степени, модуля объёмной упругости (таблица 3.4). Следует отметить, что функционал PBE завышает параметр ячейки платины на 0,06 Å, что приводит к увеличению межатомного расстояния $R^{\text{PBE}}_{\text{Pt-Pt}}$ на 0,04 Å. Это известное ограничение полулокального DFT для металлических систем [97], которое может быть скорректировано в рамках более сложных теорий: гибридный функционал плотности, GW-приближение и другие теории.

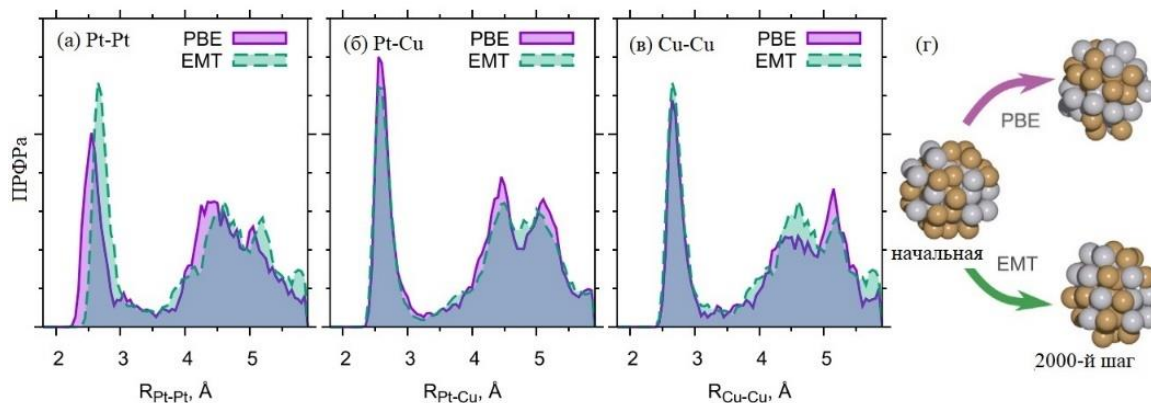


Рисунок 3.9 - Сравнение ПДФРА Pt-Pt (а), Pt-Cu (б) и Cu-Cu (в), полученных с использованием МД моделирования на уровне EMT и PBE наночастицы типа «сплав» $Pt_{21}Cu_{22}$.

На вставке (г) показана атомная структура наночастицы в начале и на 2000-м шаге.

Таблица 3.4 - Сравнение экспериментальных и вычисленных свойств объёмных металлов (параметр ячейки a , энергия когезии E_{coh} и модуль объёмной упругости B).

Материал	Источник данных	a , Å	$E_{ког}$, эВ/атом	B , ГПа
ГЦК - Pt	EMT	3,922	5,85	280
	PBE	3,979	5,93	250
	Эксперимент	3,923	5,84	230
ГЦК - Cu	EMT	3,594	3,51	130
	PBE	3,638	3,65	140
	Эксперимент	3,615	3,49	140

Хорошее согласие теоретических и экспериментальных свойств объёмных материалов ожидается для EMT - потенциала, поскольку он был разработан для их воспроизведения. Однако более показательным тестом является сравнение ПДФРА [98], рассчитанных с использованием различных подходов. В качестве тестового объекта была выбрана наночастица $Pt_{21}Cu_{22}$ типа «сплав» размером около 0,8 нм, для которой были рассчитаны ПДФРА на EMT- и PBE-уровнях.

На рисунке 3.9 представлены сравнительные данные ПДФРА, полученные с применением EMT- и PBE- методов описания межатомного потенциала. Несмотря на различие в конечных координатах атомов (см. рисунок 3.9, г), общая

форма ПРФРА остаётся схожей. Наиболее заметное расхождение наблюдается в Pt–Pt, что связано с завышением межатомных расстояний в расчётах, получаемых методом РВЕ. Небольшое различие между ПРФРА свидетельствует о надёжности ЕМТ-потенциала для моделирования подобных систем.

3.3.2 Результаты молекулярно-динамического моделирования

В рамках проведенного исследования было проанализировано 1456 [A3] моделей наночастиц с семи различными архитектурами, 16 размерами от 1,3 до 6 нм и тринадцатью соотношениями Pt : Cu от 2:8 до 8:2. На рисунке 3.10 представлены три близкие архитектуры: Cu@Pt, CuPt_grad и «сплав», при фиксированном соотношении Pt : Cu = 1 : 1. Как и ожидалось, при переходе от оболочечной структуры Cu@Pt к структуре типа «сплав» наблюдается увеличение интенсивности сигналов Pt–Cu в ПРФРА и одновременное уменьшение интенсивностей сигналов Pt–Pt и Cu–Cu. Это связано с увеличением степени смешивания компонентов в наночастице. Указанное различие должно сохраняться и после масштабирования, выполненного в соответствии с уравнением (3.3), однако может испытывать влияние изменения соотношения металлов в образцах. Данный эффект подчеркивает важность учёта соотношения компонентов при анализе структурных характеристик наночастиц.

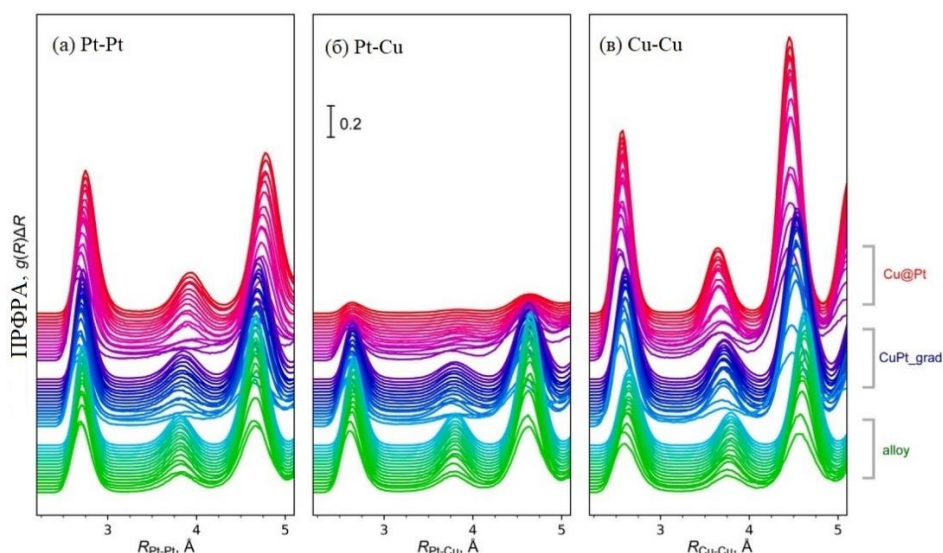


Рисунок 3.10 - ПРФРА Pt–Pt (а), Pt–Cu (б) и Cu–Cu (в) полученные в результате МД-моделирования для наночастиц Cu@Pt (красные линии), CuPt_grad (синие линии) и «сплава» (зеленые линии). Показаны данные для соотношения Pt : Cu = 1 : 1.

Разница в потенциале взаимодействия между платиной и медью обеспечивает дополнительный «маркер» архитектуры наночастиц - межатомное расстояние или радиус первой металлической координационной оболочки $R_{M-A,1}$. Преимущество этого маркера заключается в высокой точности измерения, достигающая $\pm 1\%$ при стандартном анализе EXAFS. Кроме того, межатомные расстояния можно получить из ПРФРА в виде положения первого пика. Для их определения в рамках данного исследования значения $R_{M-A,1}$ были извлечены из ПРФРА, полученных методом молекулярной динамики (МД), с использованием гауссовой подгонки согласно уравнению (3.2).

На рисунке 3.11 представлен набор полученных межатомных расстояний $R_{M-A, 1}$ для наночастиц семи рассмотренных архитектур. 3D-график по осям $R_{Pt-Pt, 1}$, $R_{Pt-Cu, 1}$ и $R_{Cu-Cu, 1}$ (см. рисунок 3.11, а) демонстрирует тенденцию к кластеризации точек, соответствующих одной и той же архитектуре.

Для архитектуры «сплав» наблюдается характерная линейная организация точек в 3D-пространстве, что свидетельствует о высокой степени смешивания компонентов. В то же время для структур типа «Янус» и «ядро-оболочка» (обе вариации) точки формируют размытые облака, однако остаются чётко отделёнными от точек, соответствующих другим типам архитектур. Это различие подчёркивает значимость межатомных расстояний как маркера для идентификации архитектуры наночастиц. Агрегированные архитектуры «сплав» и обе «градиентные», являясь переходными типами, не образуют чётко выраженных кластеров точек. Тем не менее, распределение данных для этих архитектур может быть выявлено и охарактеризовано с использованием методов машинного обучения. Такие подходы способны выявить скрытые закономерности и различия в структурах, которые сложно определить визуально или с использованием традиционных аналитических методов. Это открывает дополнительные возможности для более точного описания и классификации архитектур наночастиц.

Ожидаемая симметрия между расстояниями Pt-Cu и Cu-Pt, которые должны быть одинаковыми для всех случаев согласно уравнению (3.1) показана

на рисунке 3.11, г. Несколько точек, которые не лежат на одной линии и относятся к случаям неравенства расстояний, соответствуют небольшим частицам со слабой кристаллической упорядоченностью. Такие отклонения обусловлены возможными ошибками при определении положения пиков в ПРФРА. Учитывая общий размер выборки (1456 моделей), данные отклонения связаны лишь с четырьмя случаями и могут быть интерпретированы как статистические аномалии. Их незначительное количество позволяет игнорировать эти модели без существенного влияния на общий анализ. Таким образом, результаты подтверждают надёжность подхода и выбранной методологии для описания межатомных расстояний в наночастицах.

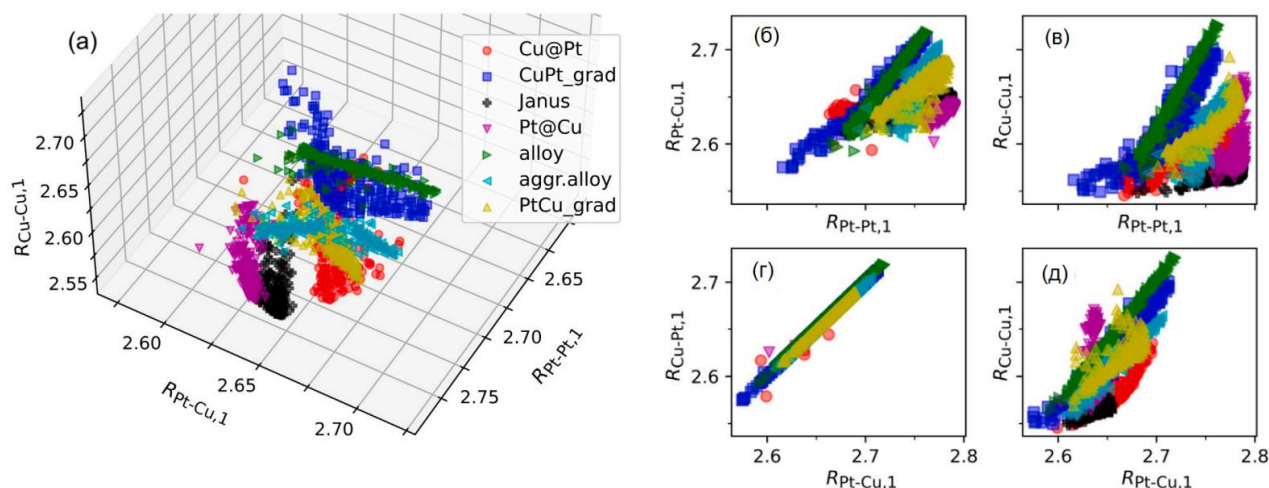


Рисунок 3.11 - Зависимость межатомных расстояний металл-металл от архитектуры наночастиц, полученная в результате молекулярно-динамических моделирований.

Оси Pt–Pt, Pt–Cu и Cu–Cu (а), Оси Pt–Pt и Pt–Cu (б), Оси Pt–Pt и Cu–Cu (в),
Оси Pt–Cu и Pt–Cu (г), Оси Cu–Cu и Pt–Cu (д).

Число таких атомных моделей (и соответствующих им ПРФРА) достаточно велико и может исчисляться сотнями, что требует автоматизации их анализа. Одним из самых перспективных подходов для решения этой задачи является использование методов машинного обучения (МО), которые позволяют выявлять закономерности и классифицировать данные, минимизируя влияние переменных, таких как размер и концентрация.

3.4 Машинное обучение для анализа структуры наночастиц PtCu

Для демонстрации возможности установления связи между ПРФРА и архитектурой наночастиц мы применили алгоритмы обучения с учителем [A3]. Применялись несколько "классических" методов классификации [99], разработанных для широкого спектра задач, в том числе распознавание образов. Эти алгоритмы требуют наличия значительного количества данных, как для обучения модели, так и для ее тестирования, чтобы избежать переобучения и обеспечить надежность результатов. Однако, из-за ограниченного количества экспериментальных данных для наночастиц с четко определенной архитектурой, мы использовали «синтетические» данные, которые были получены из классических молекулярных динамических (MD) симуляций [49, 100, 101]. В дальнейшем успешное использование этих данных может быть дополнено экспериментальными измерениями для проверки и уточнения модели.

3.4.1 Методы классификации

Для создания эффективного алгоритма машинного обучения с учителем в данной работе использовалась задача классификации, где цель состоит в том, чтобы на основе данных ПРФРА (парных радиальных функций распределения атомов) определить архитектуру наночастицы. Важным моментом является то, что каждая наночастица, представляющая собой объект обучения, характеризуется набором параметров — значениями функций $g_{M-A}(R)$ для различных расстояний R . Эти функции описывают взаимодействие между атомами разных типов, например, между атомами металлов.

В машинном обучении важно создать такой алгоритм, который сможет с определенной точностью сопоставить набор входящих значений, описывающих некоторый объект, с классом этого объекта. Здесь мы применяли машинное обучение (МО) с учителем, то есть обучения по выбранным данным. Такой алгоритм принадлежит к классу задач классификации [102].

В нашей работе [A3] объектом обучения метода МО является наночастица, чьи характеристики были получены ранее. Набор таких теоретических характеристик носит название «размеченные данные». Алгоритм машинного обучения, анализируя такие данные, будет настраивать синоптические веса. Обученная таким образом модель способна находить статистические закономерности в структурированных данных. Каждый объект описывается набором своих параметров. Набором таких параметров служит парная радиальная функция распределения атомов. Класс объекта определяется как тип структуры наночастицы. Таким образом, задача классификации сводится к определению типа наночастицы, зная ПРФРА.

Для определения структуры наночастиц с помощью метода машинного обучения с учителем, мы использовали библиотеку *scikit-learn* [103]. Целевая переменная y , то есть архитектура, может быть предсказана на основе функций ПРФРА несколькими методами классификации. Каждый из методов является аппроксимацией сложной функции $f(X)$, которая связывает целевую переменную y и набор признаков $X = \{x_1, \dots, x_N\}$.

В нашем случае признаками являются значения функций $g_{M-A}(R)$ между металлами-металлами в каждой точке расстояния R_i . Для улучшения работы алгоритма и уменьшения размерности пространства признаков гистограммы ПРФРА были интерполированы с шагом $\Delta R = 0,1 \text{ \AA}$, что позволяет избежать избыточности и повысить эффективность работы модели. При рассмотрении расстояний в интервале $2,0 < R < 5,0 \text{ \AA}$ размерность X составляет $N = 4 \times 31 = 124$, где 4 соответствует количеству комбинаций $M-A$. Это пространство признаков определяет характеристики наночастиц и их архитектуру. Методы МО в этой задаче служат для выявления закономерностей и предсказания типа структуры наночастиц на основе полученных теоретических данных.

Качество классификации оценивается кросс-валидацией, при которой полный набор данных разделяется на обучающий и тестовый наборы. Метод

классификации обучается на первом наборе и проверяется на независимых данных второго набора, которые до этого были скрыты. Для каждого метода классификации мы рассмотрели 10 случайных вариантов разделения с соотношением обучающего: тестового наборов 80 : 20.

Оценку качества в задачах классификации, т.е. близость предсказанных и целевых переменных принято оценивать с использованием метрики F1 [104], которая обеспечивает баланс между показателями *precision*, то есть способность классификатора не предсказывать положительное значение, когда случай отрицательный, и *recall*, то есть способность классификатора найти все положительные случаи. Показатель F1 вводится для случая классификации по двум классам (так называемая бинарная классификация) и обобщается на любое количество классов. Для бинарной классификации целевая переменная y может принимать только два значения, обозначаемые как положительное и отрицательное. Размер тестового набора данных составляет $P+N$, где P и N - количество положительных и отрицательных случаев. Прогнозируемые значения могут быть положительными или отрицательными, которые могут как соответствовать, так и не соответствовать истинным положительным и отрицательным случаям. Правильно установленные случаи обозначаются как истинно положительные и истинно отрицательные, с соответствующими графами $T P$ и $T N$. Ошибки классификации попадают в категории ложноположительных и ложноотрицательных случаев, с соответствующими графами $F P$ и $F N$.

$$Precision = \frac{TP}{TP + FP}$$

$$Recall = \frac{TP}{TP + FN}$$

Оценка F1 представляет собой среднее гармоническое значение *precision* и *recall*:

$$F1 \equiv F_{\beta=1} = 2 \frac{Precision \cdot Recall}{Precision + Recall}$$

Это значение всегда находится между 0 и 1, где 1 означает идеальный классификатор, а 0 — абсолютно плохой. Метрика для многоклассовой классификации усредняется по всем классам. Для наглядной оценки качества предсказания классификатора используется «матрица ошибок», в которой строки соответствуют фактическим значениям, а столбцы - предсказанным. В случае идеальной классификации матрица ошибок должна быть диагональной.

Мы рассмотрели следующие «классические» методы классификации: Дерево решений (англ. Decision Tree), Логистическая регрессия (англ. Logistic Regression), Метод опорных векторов (англ. Support Vector Machines (SVM)), Метод k -ближайших соседей (англ. K-neighbors), Наивный Байес (англ. Naive Bayes) - Гауссовский наивный Байес (англ. Gaussian NB), Бернуллиевский НБ (англ. BernoulliNB), Мультиномиальный (англ. MultinomialNB), Гауссовский процесс (англ. Gaussian Process), три метода ансамблей (Случайный лес из деревьев решений (англ. Random Forest of Decision Trees), Адаптивный бустинг (англ. Ada Boost), Градиентный бустинг (англ. Gradient Boosting), Нейронная сеть (многослойный перцептрон) (англ. Neural Network (Multi-Layer Perceptron)) и Квадратичный дискриминантный анализ (англ. Quadratic Discriminant Analysis). Каждый из этих методов имеет свои особенности и применимость в зависимости от структуры и сложности данных. В этих методах используются различные подходы для классификации. Подробности можно найти в обзоре [99] и в онлайн-документации *scikit-learn* [105].

Распространенным способом аппроксимации является метод наименьших квадратов с полиномиальным представлением функции $f(X)$. Однако этот метод не подходит для задач классификации и демонстрирует слабую производительность при больших объёмах данных и высокой размерности пространства признаков. В таких случаях применяются более сложные подходы. Один из них - метод классификации с линейной регрессией, также известный как метод максимальной энтропии. Вместо полиномиального вида, функция $f(X)$ аппроксимируется логистической функцией (т.е. сглаженной ступенчатой функцией) взвешенных признаков. Для задачи бинарной классификации

($y = 0$ или 1) это выражается следующим образом: $f(x) \approx \frac{1}{1 + \exp(-\sum_j w_j x_j)}$, где веса w_j подбираются с использованием методов регуляризации, чтобы улучшить точность модели.

Для многоклассовой задачи каждому классу присваивается свой набор весов, и выбирается класс с наивысшим значением функции. Вероятно, наиболее интуитивно понятным методом является *Дерево решений*. Такое дерево состоит из узлов, и в каждом узле один признак сравнивается с заранее заданным значением. В зависимости от результата сравнения дерево либо переходит к следующему узлу, либо принимает окончательное решение. Однако с увеличением глубины дерева количество узлов растет экспоненциально, что может привести к излишне сложным деревьям, которые трудно обучать.

Существуют и более сложные способы разбиения пространства признаков. К ним относятся *Метод опорных векторов*, где функция принятия решения, линейная или нелинейная, определяется на основе выбранного подмножества обучающих данных, известных как опорные вектора. Это обеспечивает высокую эффективность в случае большой размерности пространства признаков.

Альтернативный метод k -ближайших соседей не использует заранее заданной функции принятия решения. Вместо этого он сохраняет все точки данных и выполняет классификацию на по простому большинству ближайших точек в пространстве признаков к точке, предоставленной в качестве входных данных. Настраиваемый параметр управляет количеством точек, считающихся ближайшими. Методы *Наивных Байесовских классификаторов* вычисляют функцию принятия решения, предполагая, что все признаки независимы друг от друга. То есть вероятность того, что признак x_1 в наборе X , принадлежит классу y , не зависит от других признаков: $P(x_1 | y, x_2, \dots, x_n) = P(x_1 | y)$. Несмотря на такое сильное предположение, эффективность классификации может быть высокой, и такие методы требуют небольшого количества обучающих данных. Функция принятия решения вычисляется по теореме Байеса как:

$$f(X) \approx P(y|X)P(y) \prod_i P(x_i|y).$$

Три рассмотренных метода, *Гауссовский наивный Байес*, *Бернуллевский наивный Байес*, *Мультиномиальный наивный Байес* отличаются формой функции вероятности распределения $P(x_i|y)$. *Квадратичный дискриминантный анализ* (QDA) является мультиклассовым методом, не требующим настройки гиперпараметров. Он также основан на теореме Байеса, но в отличие от *Наивного Байеса*, не предполагает независимости признаков. *Гауссовский процесс* — это вероятностный классификатор, который использует настраиваемое ядро (функцию ковариации) для моделирования зависимости между признаками. Для классификации в данном случае мы использовали ядро радиально-базисной функции (RBF). В ансамблевых методах используются несколько слабых классификаторов, и точность модели достигается за счёт их объединения в ансамбль. Это позволяет уменьшить влияние переобучения, поскольку разнообразие классификаторов помогает компенсировать ошибки отдельных моделей.

Например, классификатор *Случайный лес* использует ансамбль независимых деревьев решений с небольшой глубиной. Метод *Бустинга* (*Boosting*) использует последовательности слабых классификаторов, так что следующий классификатор обучается на образцах, которые были неудачно описаны предыдущим. И, наконец, *нейронная сеть*, используемая в классификации, состоит из нескольких слоев: входного слоя, который принимает признаки данных, одного скрытого слоя, где происходят вычисления с настраиваемым количеством нейронов (персептронов) и выходного слоя, который генерирует вероятности для каждой категории или класса. Такой подход позволяет сети обучаться и улучшать свои предсказания через обратное распространение ошибки, эффективно выявляя сложные зависимости в данных.

Python Jupyter блокноты, используемые для обучения, тестирования классификаторов и их применения для прогнозирования архитектуры наночастиц, доступны онлайн [93].

3.4.2 Анализ теоретических ПРФРА.

Классификация на основе межатомных расстояний

Для демонстрации принципиальной разделимости классов архитектуры мы использовали межатомные расстояния металл-металл как ключевые характеристики этих классов. Пространство признаков X было ограничено тремя параметрами: $R_{Pt-Pt, 1}$, $R_{Cu-Cu, 1}$ и $R_{Pt-Cu, 1} = R_{Cu-Pt, 1}$, что упрощает классификацию и интерпретацию результатов. Однако, эти параметры не были нормированы и заполняют пространство признаков неравномерно (рисунок 3.11), что может затруднить обучение методов классификации. Хотя эти проблемы могут быть решены [106], мы провели анализ межатомных расстояний напрямую для упрощения интерпретации.

На рисунке 3.12 показан пример дерева решений, которое было обучено на наборе межатомных расстояний, полученных из МД-моделирования. Для упрощения восприятия глубина дерева была ограничена тремя уровнями. Процесс классификации можно проследить следующим образом: на первом (корневом) уровне сравнивается расстояние Pt–Pt с пороговым значением 2,78 Å. Далее, в зависимости от результата первого шага, сравнивается расстояние Cu–Cu с соответствующим значением. Каждая ветвь дерева завершается указанием на наиболее подходящий класс, а круговые диаграммы на нижнем уровне рисунка 3.12 иллюстрируют степень неопределенности результатов.

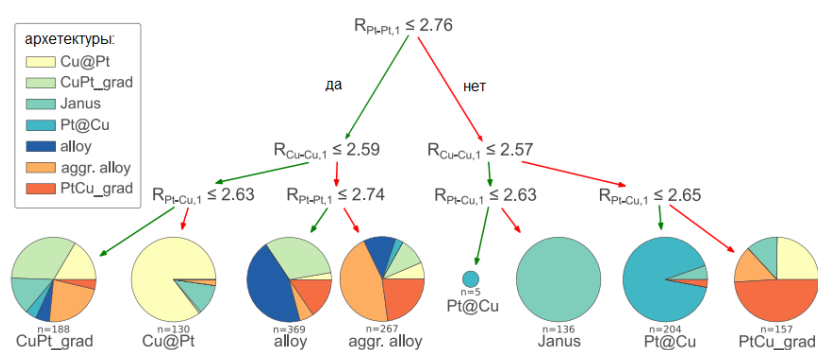


Рисунок 3.12 - Дерево решений с ограничением глубины до 3 уровней, которое было обучено предсказывать архитектуру наночастиц на основе межатомных расстояний металл-металл.

Трёх уровней глубины явно недостаточно для правильной классификации. Согласно рисунку 3.12, однозначного определения удастся достичь только в некоторых случаях и только для структур «Янус» и «ядро-оболочка». Низкое качество такого классификатора отражается в оценке F1- $\sim 72\%$. Лучших результатов удалось достичь путём увеличения числа уровней. При этом оценка улучшилась до $\sim 86\%$ при предельной глубине 8. Дальнейшее увеличение глубины дерева оказывает незначительное улучшение. Рисунок 3.13 показывает этот процесс на примере сравнения матриц ошибок для деревьев с максимальной глубиной 3 и 8. При увеличении ограничения глубины количество неправильных предсказаний архитектуры значительно уменьшилось, а матрица стала ближе к диагональной.

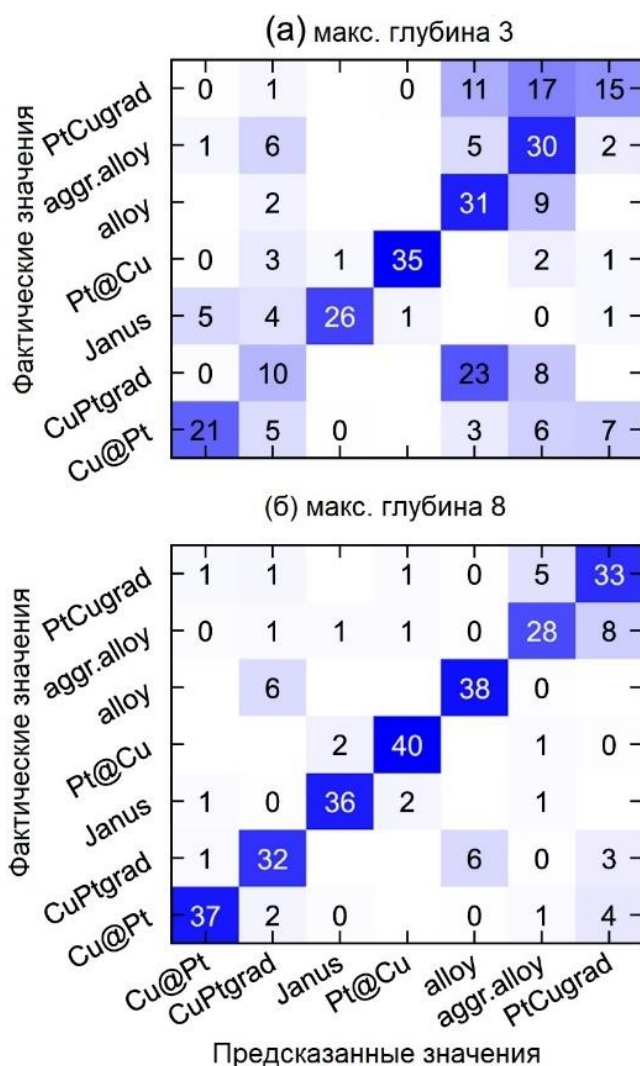


Рисунок 3.13 –
Матрицы ошибок для дерева
решений при прогнозировании
архитектуры на основе
межатомных расстояний между
металлами.
Ограничение по количеству слоев
составляло 3 (а) и 8 (б).

Матрица ошибок для более глубокого дерева (см. рисунок 3.13, б) показывает, что наиболее сложными для классификации являются обе «градиентные» структуры: PtCu_grad можно легко перепутать с «агрегированным сплавом», а CuPt_grad — со «случайным сплавом». Поскольку ядро частицы обычно оказывает наибольшее влияние на атомную структуру, это наблюдение указывает на более высокую склонность атомов меди к смешиванию, чем платины, внутри ядра «градиентной» частицы. Однако этот вывод требует более тщательного обоснования с точки зрения термодинамики.

Более глубокое дерево решений, обученное на теоретических межатомных расстояниях металл-металл, предсказало архитектуру «сплава» для образцов PtCu_стадия2-4, а также «градиентную» архитектуру Cu-ядро и Pt-ядро для образцов PtCu_sim и PtCu_seq, соответственно (таблица 3.5). Предсказание архитектуры «сплава» для «градиентных» частиц может быть допустимо, так как ожидается, что область плавного перехода между ядром и оболочкой частицы будет похожа на «сплав». Однако предсказание платинового ядра для образца PtCu_seq полностью противоречит ожидаемой структуре платиновой оболочки, подтвержденной электрохимическими свойствами [A4].

Такие ошибки в предсказаниях могут быть связаны с ограничениями метода классификации на основе дерева решений. Это подчеркивает необходимость использования более сложных методов классификации. В действительности, нами были выявлены методы, демонстрирующие более высокие значения F1 (таблица 3.6 и блокнот analyze_R1s.jupyter, доступный онлайн [93]). Классификаторы *k-ближайших соседей* и *Гауссовский процесс* продемонстрировали наивысшие оценки ~ 92% и ~ 94%, соответственно. Оба эти метода предсказали архитектуру CuPt_grad для образцов начальных «градиентных» стадий PtCu_стадия2-3 и архитектуру «сплава» для конечной стадии «градиентного» образца PtCu_стадия4 (таблицы 3.5). Они также предложили «градиентную» архитектуру для образца PtCu_sim, что вызывает сомнения. Наконец, классификатор *k-ближайших соседей* правильно определил архитектуру образца PtCu_seq как Cu@Pt, но *Гауссовский процесс* определил ее как агрегированный «сплав».

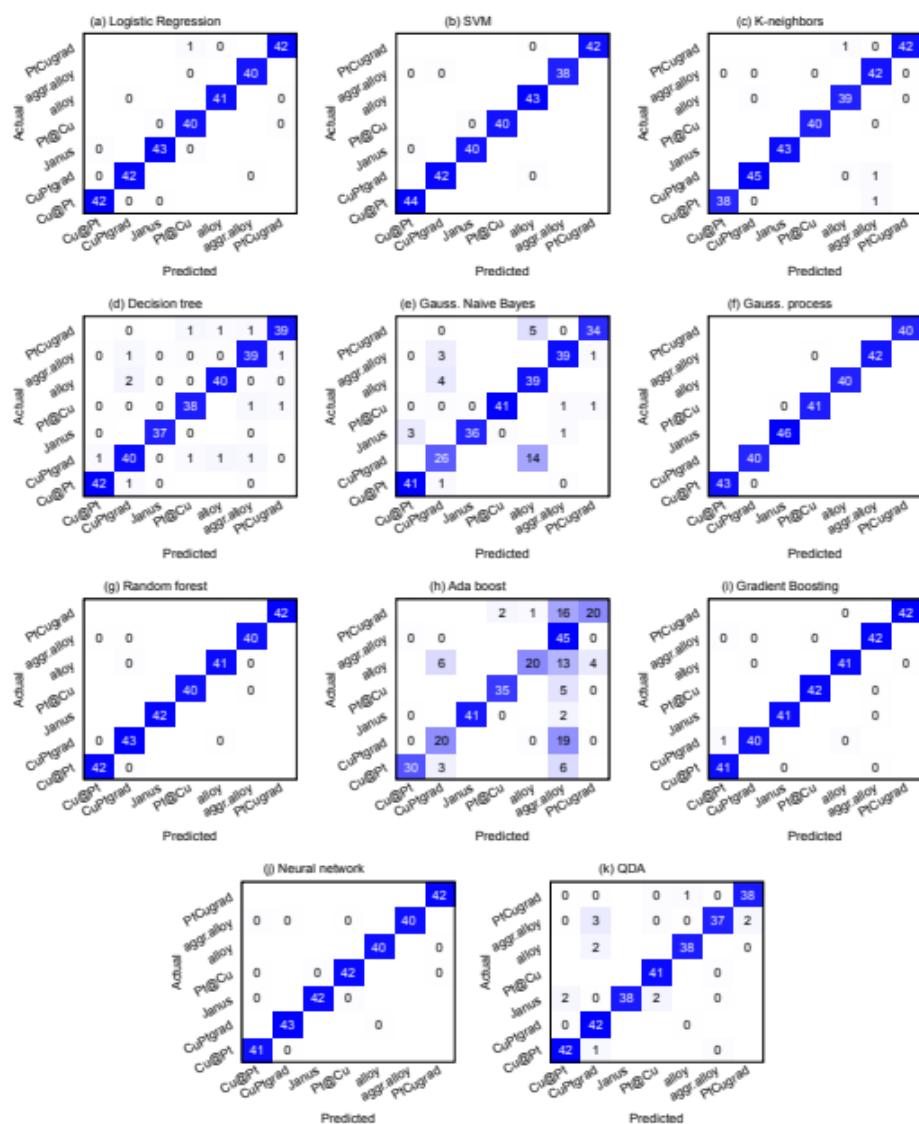


Рисунок 3.14 - Матрицы ошибок для рассмотренных методов классификации, усредненные по 10 тестам кросс-валидации. (Пустые белые ячейки обозначают точные нулевые значения.)

Таблица 3.5 - Архитектуры образцов PtCu, предсказанные лучшими рассматриваемыми методами классификации, примененными к экспериментальным межатомным расстояниям металл-металл.

Метод классификации	PtCu_стадия2	PtCu_стадия3	PtCu_стадия4	PtCu_sim	PtCu_seq
Дерево решений	сплав	сплав	сплав	CuPt_grad	PtCu_grad
к-соседей	CuPt_grad	CuPt_grad	сплав	CuPt_grad	Cu@Pt
Гауссовский процесс	CuPt_grad	CuPt_grad	сплав	CuPt_grad	arrper.сплав

Несмотря на немного более низкий показатель классификатора *k-ближайших соседей*, его предсказания оказались ближе к ожиданиям. Ещё одним преимуществом является малое количество ближайших соседей (2 или 3), необходимых для классификации, что предотвращает переобучение.

Мы показали, что межатомные расстояния металл-металл являются особенно чувствительным параметром для определения архитектуры наночастиц. Однако, значения F1 классификаторов не превысили $\sim 95\%$, а предсказания архитектур для некоторых образцов противоречат ожиданиям. Достижение более высокой точности классификации возможно за счёт учёта дополнительных характеристик, таких как ПРФРА.

3.4.3 Классификация на основе ПРФРА

Средние нормированные значения ПРФРА в структурах «ядро-оболочка» Pt@Cu и Cu@Pt (рисунок 3.10) демонстрируют небольшие, но не исчезающие, вклады металл-металл (Cu–Pt и Pt–Cu). Это является следствием относительно небольшой областью контакта между ядром и оболочкой в идеальных частицах данной структуры. Отличие ПРФРА Pt–Pt и Cu–Cu для частиц Cu@Pt и Pt@Cu позволяет различать эти архитектуры. Для большинства «градиентных» наночастиц ПРФРА Cu–Pt очень близки к ПРФРА частиц типа «сплав», что объясняется размытой границей между областями ядра и оболочки, приводящей к формированию структуры, схожей со «сплавом». Очевидное сходство ПРФРА «градиента» и «сплава» структур увеличивает вероятность ошибки при распознавании этих архитектур. Однако особенности ПРФРА, такие как положения пиков и их ширина, могут содержать достаточно информации для разделения этих классов.

Применение различных методов классификации к теоретическим ПРФРА в широком диапазоне $2 < R < 5 \text{ \AA}$ показало очень высокие оценки F1 достигающие 99% для 7 методов (таблица 3.6). Они сохраняют высокие оценки даже для ПРФРА в более узком диапазоне R $2,2 < R < 3,2 \text{ \AA}$. Эта область соответствует первой координационной оболочке, которая определяется

методом EXAFS с высокой точностью. Три метода Байеса, перспективные для случаев с небольшим количеством обучающих данных, очевидно, терпят неудачу из-за зависимости значений ПРФРА на разных расстояниях. Также можно рассмотреть дерево решений, которое имело оценку $\sim 94\%$. Однако мы исключили этот метод, из-за необходимости глубины дерева не менее 11 уровней для достижения приемлемой точности. Ансамблевый вариант - классификатор метода *Случайный лес*, требует 100 деревьев с меньшей глубиной (максимум 8 уровней).

Высокие оценки F1 (таблица 3.6) и матрицы ошибок, близкие к диагональным (рисунок 3.14), подтверждают крайнюю чувствительность ПРФРА к архитектуре PtCu наночастиц. Эта чувствительность не зависит от размера наночастиц (2–6 нм) и соотношения атомов Pt (20–80%).

Наконец, мы применили методы классификации, обученные на теоретических данных ПРФРА, к экспериментальным данным ПРФРА образцов. Таблица 3.7 представляет результаты классификации с использованием методов, которые показали лучшие результаты, за исключением методов *Логистическая регрессия* и *Случайный лес*. Первый описал все образцы как архитектуру CuPt_grad, а второй — как Pt@Cu. Эти ошибки, вероятно, вызваны переобучением, поскольку оба метода учитывают комбинации признаков, присутствующие в теоретических данных ПРФРА, но отсутствующие в экспериментальных. Кроме того, большие значения (~ 100) весов *Логистическая регрессия* также указывают на переобучение.

Решения оставшихся пяти классификаторов показали разнообразие предсказаний, однако образец PtCu_стадия2 предсказывается всеми из них как архитектура Cu@Pt. На этом этапе атомы меди и платины осаждались одновременно на частицы меди, что предполагает формирование структуры с медным ядром. Хотя наличие чистой платиновой оболочки на всех наночастицах вызывает сомнения, но на некоторых она может быть сформирована в результате самоорганизации атомов, что приводит к усредненной структуре, близкой к Cu@Pt.

Таблица 3.6 - Оценки F1 (в %) методов классификации архитектуры, установленных на различных наборах данных (столбцы таблицы):

полная ПРФРА ($2,0 < R < 5,0 \text{ \AA}$),

ПРФРА первой координационной оболочки атомов металла ($2,2 < R < 3,2 \text{ \AA}$)

и на наборе ближайших расстояний металл-металл $R_{M-A, 1}$.

Метод классификации	ПРФРА, $2.0 < R < 5.0$ \AA	ПРФРА, $2.2 < R < 3.2 \text{ \AA}$	$R_{Pt-Pt, 1}$, $R_{Pt-Cu, 1}$, $R_{Cu-Cu, 1}$
Логистическая регрессия	99 ± 1	99 ± 1	80 ± 2
Метод опорных векторов	99 ± 1	99 ± 0	87 ± 3
<i>k</i> - ближайших соседей	99 ± 1	99 ± 1	92 ± 2
Дерево решений	94 ± 2	91 ± 2	86 ± 2
Гауссовский НБ	88 ± 3	88 ± 2	62 ± 3
Бернуллиевский НБ	21 ± 3	29 ± 4	3
Мультиномиальный НБ	64 ± 2	74 ± 3	7
Гауссовский процесс	99 ± 0	99 ± 1	94 ± 1
Случайный лес	99 ± 1	99 ± 1	89 ± 3
Адаптивный бустинг	76 ± 6	64 ± 4	51 ± 5
Градиентный бустинг	99 ± 0	99 ± 1	90 ± 3
Нейронная сеть	99 ± 1	99 ± 0	88 ± 1
Квадратичный дискриминантный анализ	97 ± 2	92 ± 4	89 ± 2

Примечание: Жирным шрифтом выделены наиболее высокие значения метрики F1

Таблица 3.7 - Архитектуры образцов PtCu, предсказанные лучшими из рассмотренных методов классификации, примененных к экспериментальным ПРФРА в широком диапазоне расстояний

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

Образец следующего этапа, PtCu_стадия3, описывался как архитектура CuPt_grad или Cu@Pt. Это допустимо в том смысле, как это было сделано для образца PtCu_стадия2. Однако *Градиентный бустинг* предсказал случайную структуру «сплава». Этот классификатор предсказал «градиентную» архитектуру с платиной в ядре для других образцов, что противоречит наблюдаемым каталитическим свойствам [A4]. Аналогичные ошибки были замечены у нейронной сети, которая ошибочно классифицировала образцы PtCu_sim и PtCu_seq. Последний образец «градиентного» этапа описывался как полностью неупорядоченный «сплав» большинством классификаторов, что соответствует результатам анализа межатомных расстояний металл-металл (таблица 3.5), но противоречит нашим ожиданиям. Причина может заключаться в относительно высокой степени ошибок между архитектурами CuPt_grad и «сплавом», что видно из рассмотрения матриц ошибок (рисунок 3.13 и 3.14). Это означает, что область плавного перехода полученных градиентных частиц имеет наибольший вес при определении. Это может указывать на то, что в нашем рассмотрении были упущены наиболее подходящие атомные модели для «градиентных» наночастиц. Один из самых простых подходов, метод *k-соседей*, продемонстрировал результат, наиболее близкий к нашим ожиданиям: PtCu_sim описывается как «сплав», а PtCu_seq —

как «ядро-оболочка» с медным ядром. В заключение, мы можем перечислить методы классификации в порядке их надежности для исследования образцов PtCu: k -ближайших соседей > Метод опорных векторов > Гауссовский НБ. Последний из них является единственным подходящим вероятностным методом среди рассмотренных в нашем исследовании.

Полученные результаты и выводы, позволяют сформулировать *третье* научное положение, выносимое на защиту:

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 Структура и магнитные характеристики азотсодержащих углеродных образцов

До этого мы рассматривали частицы, осажденные на углеродную подложку, которая сама по себе представляет большой научный интерес благодаря своим уникальным свойствам. В данном разделе внимание сосредоточено на изучении структуры углеродных материалов, в частности нанографена, допированного азотом, который является перспективным объектом для различных приложений

Одним из наиболее интенсивно развиваемых направлений является модификация графеновых структур путём внедрения атомов, изменяющих природу связи углерода с его ближайшими соседями. За последнее десятилетие появилось многочисленные экспериментальные и теоретические работы показали, что особенности электронного строения углерода могут привести к развитию ферромагнитных корреляций, устойчивых даже при повышенных температурах [107 - 112]. Допирование графенового листа трёхвалентными атомами, такими как B, N, Al, изменяет пористость, площадь поверхности и электрические свойства, а также может вызывать значительный магнитный момент [113].

Графеновые кластеры допированные азотом представляют особый интерес благодаря простоте синтеза и уникальной электропроводности. Атомы азота, схожие по размеру с углеродом, благодаря наличию пятивалентных электронов формируют прочные связи с углеродными атомами, одновременно создавая неспаренный спин. Это делает такие материалы перспективными для применения в спинтронике, суперконденсаторах, литий-ионных аккумуляторах, топливных элементах, полевых транзисторах, фотокатализе и электрохимическом биосенсинге [6, 114 - 117].

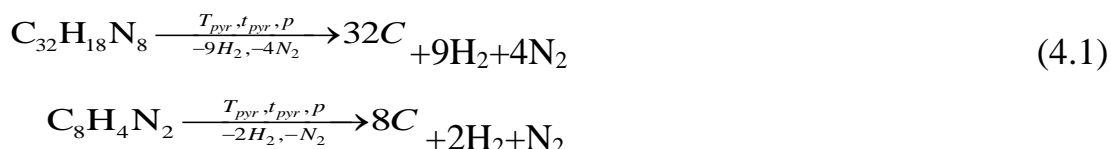
Магнитные свойства углеродных наноструктур возникают благодаря зигзагообразному типу краев углеродного листа, где локализованы и сильно спин-поляризованы π -электроны. Более того, согласно [118], магнитный момент

может формироваться и в чистых углеродных наноструктурах, если sp^2 - и sp^3 -гибридизированные атомы углерода существуют в виде атомов разной валентности.

Здесь представлены результаты определения электронной и атомной структуры четырёх углеродных образцов, допированных азотом. Основной целью экспериментов было варьирование условий пиролиза для получения образцов с различной концентрацией азотсодержащих центров и изучение их структурных особенностей.

4.1 Синтез образцов и анализ ПЭМ, СЭМ, EDX изображений

Синтез изучаемых образцов проводился в группе под руководством Шарояна Э. Г. ИФИ НАН Армении на основе фталоцианина $((C_8H_4N_2)_4H_2)$ и фталонитрила $(C_8H_4N_2)$, использованных в качестве прекурсоров для получения нано- и микросфер на основе углерода. Исходные материалы - фталоцианин и фталонитрил были химической чистоты марки ос.ч. с содержанием примесей до 0.00001%. Реакция твердофазного пиролиза проводилась в трёхзонной трубчатой печи в атмосфере N_2 с системой контроля давления. Процесс пиролиза может быть описан следующими химическими реакциями:



Пиролиз проводился при $T_{pyr} = 700$ °C в течение $t_{pyr} = 30$ мин при различных давлениях в нагревательной трубке. Образцы PN-0 и PN-15 были получены пиролизом фталонитрила при давлениях 0,01 и 15,0 бар соответственно, а образцы PC-0 и PC-1 - пиролизом фталоцианина при давлениях 0,01 и 1,0 бар внутри реактора. Для исследования взаимосвязи между условиями синтеза и структурными характеристиками образца, этот набор был дополнен образцом PC-1, полученным при давлении 1 бар в работе [119].

Размер, форма и элементный состав сфер изучались методами СЭМ, ПЭМ и EDX на электронном микроскопе ЦКП ВЭМ JEM-F200, работающим при

ускоряющем напряжении 200 кВ. EDX анализ проводился с помощью системы Bruker Xflash 6T/60 Quantax 400-STEM с 4000 каналами, включая энергодисперсионный детектор XFlash, толщиной детектора 0,45 мм и рабочей температурой -25 °С. Элементное картирование проводилось при первичной энергии 200 кВ в диапазоне энергий от 10 до 20 эВ с общим временем измерения 10 мин.

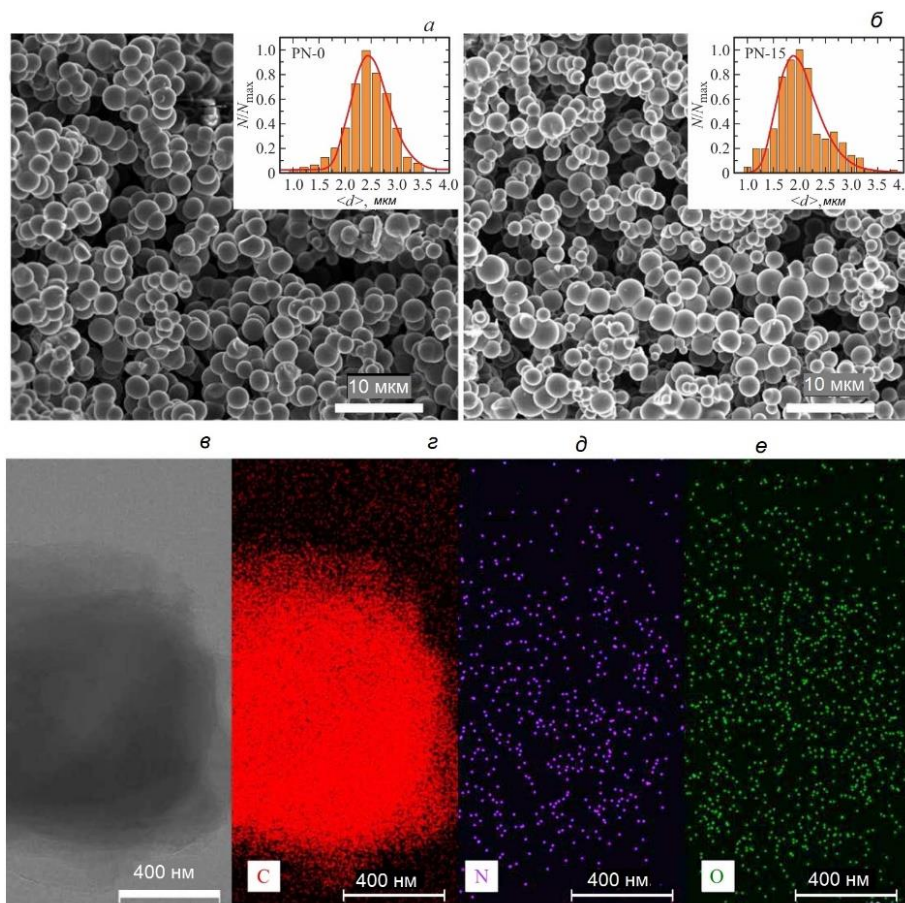


Рисунок 4.1 - СЭМ — изображения образцов PN-0 (а), PN-15 (б), ТЕМ изображение образца PC-0 (в) и соответствующее ему EDX- элементное картирование атомов углерода (г), азота (д) и кислорода (е).

Формирование микроскопических сфер в рассматриваемых образцах подтверждается на СЭМ - изображениях (рисунок 4.1, а и б). Сферы имеют однородную структуру и средний размер около 2 мкм (размер и разброс по размерам $2,5 \pm 0,4$ мкм и $1,8 \pm 0,6$ мкм для образцов PN-0 и PN-15, соответственно). Изображение участка образца PC-0 (см. рисунок 4.1, в) - характерно для других рассматриваемых образцов. ПЭМ-изображения

показывают плотную внутреннюю структуру образцов, а EDX-элементное картирование указывает на то, что сферы состоят преимущественно из углерода (см. рисунок 4.1, г). Как и ожидалось, в образцах присутствует азот (см. рисунок 4.1, д), равномерно распределенный по углеродной сфере. Наличие кислорода (см. рисунок 4.1, е) связано, по всей видимости, с окислением образца, произошедшее после проведения пиролиза.

4.2 Моделирование магнитных участков в N-допированном графите методом теории функционала плотности

Целью моделирования является демонстрация природы магнитных центров в N-допированных графитовых материалах. Расчёты проводились в рамках формализма теории функционала плотности (DFT) с использованием кода GPAW [120] методом конечных разностей, в котором волновые функции Кона-Шэма определялись на сетке с шагом $h = 0,2 \text{ \AA}$. Выбран обменно-корреляционный функционал PBE и применена схема PAW для обработки электронов основного уровня в атомах, так что валентными состояниями являются C: $2s^2 2p^2$, N: $2s^2 2p^3$. Затем плотность намагниченности оценивалась как разница между плотностями спинового большинства и спинового меньшинства.

В качестве базовой модели для DFT моделирования мы рассматриваем небольшой графеновый кластер, содержащий 55 атомов углерода. Форма кластера была выбрана так, чтобы он содержал только зигзагообразные края (рисунок 4.2, а) из-за более гладкой формы, чем в случае присутствия креслообразных краев. Эта модель изменяется путём замены атома углерода на атом азота, для имитации различных участков в N-допированном графите: графитовый, пиридиновый и пиррольный. Что бы избежать большого числа ненасыщенных связей, атомы углерода на границе кластера дополнены атомами водорода (H - терминированный кластер). Это позволяет уменьшить влияние ненасыщенных связей граничных атомов углерода. Пиридиновые и пиррольные замещения располагаются на краях кластера (см. рисунок 4.2, в, г) в 6- и 5-кратных кольцах соответственно.

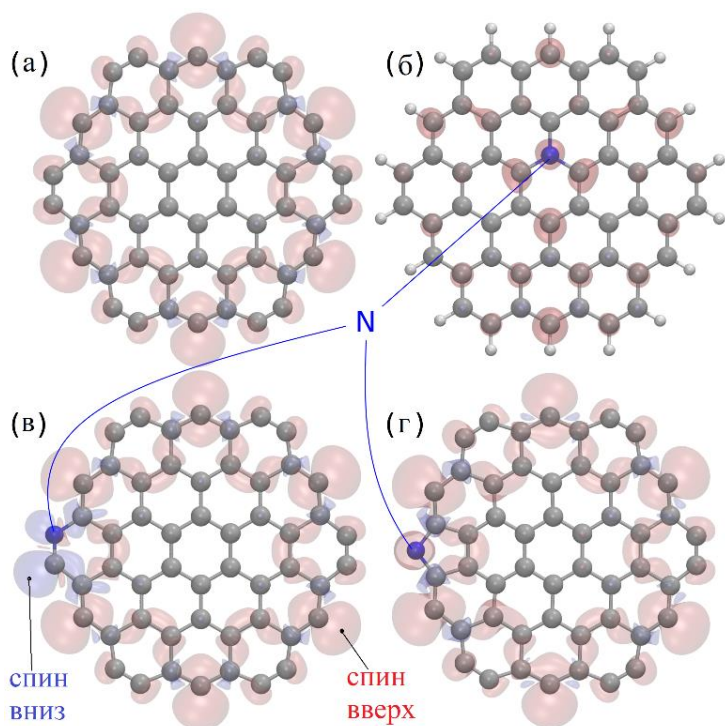


Рисунок 4.2 - Вычисленная плотность намагниченности для зигзагообразного графенового кластера(а), *Graphitic* – N (б), *Pyridinic* – N (в), *Pyrrolic* – N (г). Красная и синяя поверхности показывают плотности намагниченности с значением 0,01 и -0,01 μ_B/a_B^3 , соответственно

Таблица 4.1 - Рассчитанные значения намагниченности для рассмотренных атомных моделей.

Модель	Состав	Полный магнитный момент, μ_B	Магнитный момент атома азота, μ_B
H-терминированный кластер	$C_{54}H_{18}$	0	-
<i>Graphitic</i> – N в H-терминированном кластере	$C_{53}NH_{18}$	1	0.05
Зигзаг-терминированный кластер	C_{54}	6	-
<i>Pyridinic</i> - N в зигзаг-терминированном кластере	$C_{53}N$	5	-0.05
<i>Pyridinic</i> - N в зигзаг-терминированном кластере	$C_{52}N$	7	0.14

Атомные позиции в каждой модели релаксировали до тех пор, пока максимальная сила не становилась меньше 0,05 эВ/Å. После этого плотность намагниченности оценивалась как разность между плотностями спинового большинства и спинового меньшинства. Распределение плотности намагниченности в рассмотренных структурах показано на рисунке 4.2, а в таблице 4.1 приведены рассчитанные магнитные моменты.

N-терминированный кластер не проявляет магнитных свойств, поскольку все связи насыщены. Лишенный атомов водорода, зигзаг-терминированный кластер обладает значительной намагниченностью даже без каких-либо замещений азота. В конкретном случае рассматриваемого 54-углеродного кластера каждый из зигзагообразных участков углерода приносит $\sim 1 \mu\text{В}$ к общему магнитному моменту. Наблюдаемый магнетизм зигзагообразных графеновых краев является установленным фактом, описанным в литературе [121 - 123]. Отметим, что атомы углерода в глубине кластера приобретают плотность намагниченности только после замещения азота. В случае *Graphitic* - N это может привести к увеличению суммарного магнитного момента на $1 \mu\text{В}$. Кроме того, *Pyridinic* - N или *Pyrrolic* - N, возникший в центральных областях графенового листа, должен сопровождаться углеродными вакансиями и зигзагообразными краями вокруг них, что также увеличивает суммарную намагниченность.

В случае кластеров с замещённым пиридиновым и пиррольным N общая намагниченность отличается на 1 от намагниченности исходного кластера C54. В первом случае мы наблюдаем уменьшение намагниченности, так как в конкретной рассматриваемой конфигурации *Pyridinic* - N отдал лишний электрон в канал спинового меньшинства. Однако *Pyrrolic* - N на том же участке (отличающемся одной вакансией C) дает дополнительный электрон в канал спинового большинства, что приводит к увеличению общей намагниченности от 6 до $7 \mu\text{В}$.

Можно отметить, что замещение азотом обеспечивает дополнительный электрон на молекулярную орбиталь графенового кластера, что может увеличить заполненность мажоритарных (spin-major) состояний спина и повысить общую намагниченность. *Pyrrolic* - N обеспечивает более высокий суммарный магнитный момент, чем *Pyridinic* - N, но дополнительные края вокруг дефектов N в глубине графеновой структуры могут существенно усложнить общую картину.

4.3 Рентгеновская дифракция для анализа структуры

Дифракционные картины были измерены с использованием прибора Bruker D2 Phaser (Bruker AXS GmbH, Карлсруэ, Германия) с анодом из меди (длина волны 0,15406 нм). Результаты измерения рентгеновских дифрактограмм образцов PN-0, PN-15 и PC-0 представлены на рисунке 4.3, а. Интенсивные пики, наблюдаемые на всех кривых при $\sim 25^\circ$ характерны для неупорядоченных структур, подобных графиту, и соответствуют отражению от слоев (002) в графите. Вклад следующих двух рефлексов графита (100) и (101) размазан в области широкого пика при 43° из-за неполной укладки атомов углерода в структуре. Асимметричный пик (002) был расщеплен на два гауссовых пика (см. рисунок 4.3 б), определенных как менее развитый кристаллический углерод (LDCC - *less-developed crystalline carbon*) и более развитый кристаллический углерод (MDCC – *more-developed crystalline carbon*) [124, 125]. Структурные параметры, а также соотношение I_{LDCC}/I_{MDCC} приведены в таблице 4.2 (Lc - размер кристаллитов). Как видно, изменения межслоевых расстояний d002 для всех образцов невелики. В то же время соотношение I_{LDCC}/I_{MDCC} значительно изменяется. С увеличением давления доля неупорядоченного графита LDCC возрастает.

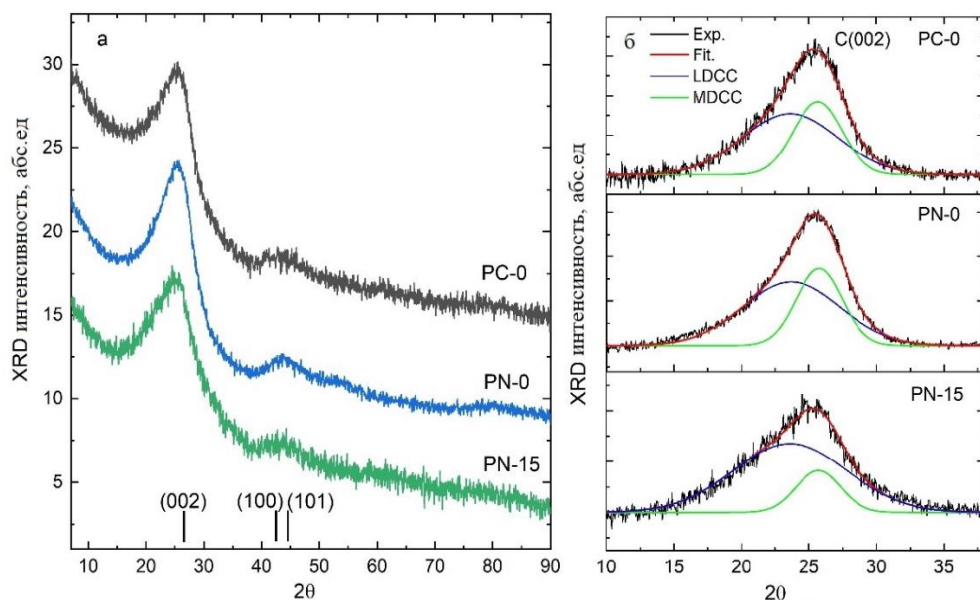


Рисунок 4.3 - Дифрактограммы образцов PC-0, PN-0 и PN-15 с рефлексами (002), (100) и (101) объёмного графита [COD ID 9008569] - (а) и аппроксимация пиков (002) с использованием двух гауссовских компонент - (б).

Таблица 4.2 - Структурные параметры и соотношение I_{LDCC}/I_{MDCC} для PC-0, PN-0 и PN-15.

Образец	002 Пик (LDCC)			002 Пик (MDCC)			I_{LDCC}/I_{MDCC}
	2θ	$d_{002}(\text{Å})$	$L_c(\text{Å})$	2θ	$d_{002}(\text{Å})$	$L_c(\text{Å})$	
PN-0	23,68	3,754	9,4	25,76	3,456	20,1	1,74
PN-15	23,60	3,767	8,1	25,71	3,462	20,7	4,19
PC-0	23,62	3,764	9,6	25,67	3,467	19,1	1,65
PC-1	23,65	3,759	7,2	25,45	3,497	18,3	2,21

4.4 Метод РФЭС

РФЭС исследования порошковых образцов проводились при комнатной температуре на многофункциональном рентгеновском фотоэлектронном микрозонде ESCALAB 250 (XPS, Auger) в ЮФУ. Образцы предварительно наносились на двухстороннюю клейкую проводящую ленту. Регистрировались $C1s$, $N1s$, $O1s$ рентгеновские фотоэлектронные спектры, а также Оже-электронные SKLL спектры, возбужденные Al K α -линией. Абсолютное энергетическое разрешение составляло 0,6 эВ; оно было определено по профилю Ag3d5/2 -линии. Диаметр пятна рентгеновского излучения на поверхности образца составлял 500 μm . Накопление заряда на образцах не наблюдалось.

Обзорные РФЭС-спектры, которые подтверждают отсутствие других линий, характерных пиков $O1s$, $C1s$ и $N1s$, соответствующих атомам кислорода, углерода и азота представлены на рисунке 4.4, а. Вклад водорода в интенсивность этих пиков возможен исключительно в составе отдельных функциональных групп. Поэтому элементный состав образцов, указанный в таблице 4.3, отражает содержание атомов кислорода, углерода и азота за вычетом атомов водорода, входящих в состав функциональных групп, связанных с этими элементами. Используемые обозначения образцов и соответствующие им давления азотной атмосферы в автоклаве приведены в таблице 4.3.

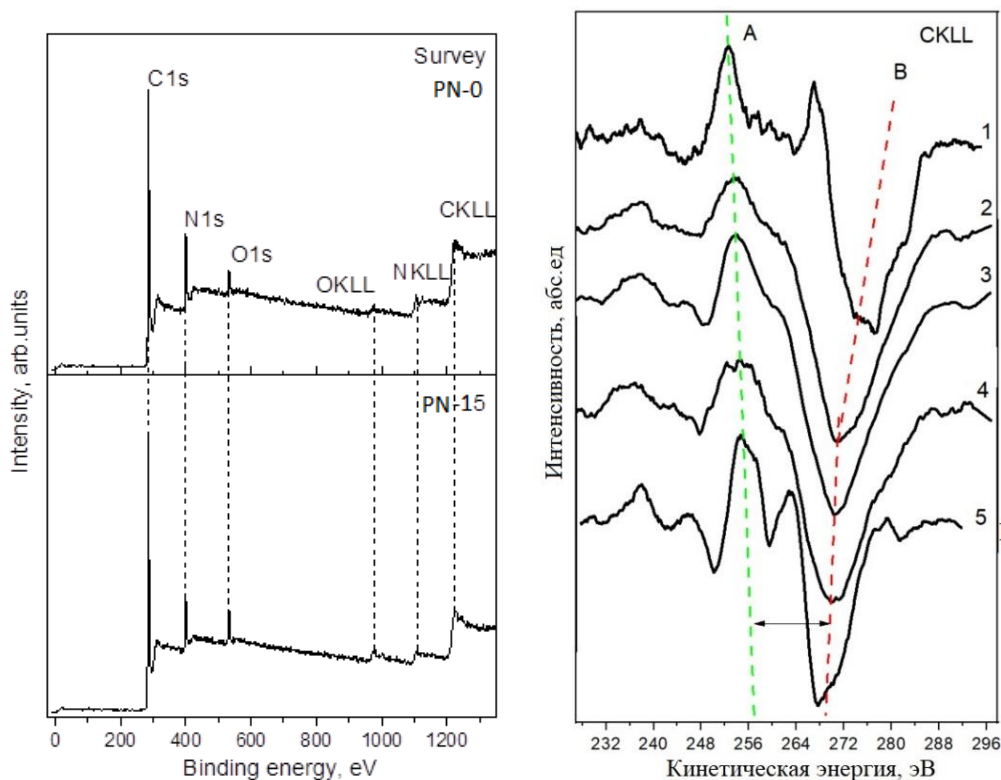


Рисунок 4.4 - Обзорные РФЭС - спектры образцов PN-0 и PN-15 (а); Оже - электронные СКЛЛ спектры, возбужденные рентгеновским излучением AlK α линии: 1- графит; 2 - образец PN-0, 3 - образец PC-0, 4 - образец PN-15, 5 - полиэтиленовая пленка (б).

Таблица 4.3. Обозначения и элементный состав образцов.

Образец	Давление в автоклаве, бар	Элементный состав, at %		
		C	N	O
PN-0	0,01	79,8	16,8	3,4
PN-15	15	82,9	11,0	6,1
PC-0	0,01	80,2	14,6	5,2
PC-1	1	80,0	7,3	12,7

Рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s не имеют ярко выраженной тонкой структуры. Поэтому для понимания того имеются ли в исследованных образцах кроме атомов углерода с sp^2 -гибридизированными плоскостными

связями ещё и атомы углерода с sp^3 гибридизацией, которую обычно ассоциируют с пространственными связями, для всех образцов были получены и проанализированы Оже-электронные спектры СКЛЛ для всех образцов (см. рисунок 4.4, б).

Согласно [126 - 128] энергетическое расстояние D между точками пресечения линий А и В на рисунке 4.4, б с каждым из СКЛЛ спектров пропорционально отношению sp^2/sp^3 связей атомов углерода в исследованных образцах. В пиролитическом графите (sp^2 связи) это расстояние наибольшее и составляет ~ 22.7 эВ, в то время как в пленке полиэтилена, спектр которой идентичен алмазу [129], оно значительно меньше — 14.5 эВ. Используя калибровочные зависимости из работы [128] по СКЛЛ спектрам, определены соотношения между sp^2/sp^3 связями для всех образцов (таблица 4.4). Эти значения были проверены путём использования их в качестве исходных значений при разложении экспериментальных $C1s$ спектров, что позволило уточнить значения соотношений sp^2/sp^3 (см. таблицу 4.4).

Таблица 4.4 - Соотношение sp^2/sp^3 связей в образцах PN-0, PN-15 и PC-0, по СКЛЛ – Оже –спектрам и $C1s$ – рентгеновским фотоэлектронным линиям.

Образец	Давление в автоклаве, бар	sp^2/sp^3 из СКЛЛ	sp^2/sp^3 из $C1s$ РФЭС
PN-0	0,01	0,92	0,95
PN-15	15	0,43	0,42
PC-0	0,01	0,56	0,59

Как видно из таблицы 4.4, все исследованные образцы содержат атомы углерода с sp^2 и sp^3 гибридизацией. Для образца PN-0 количество атомов с данными гибридизациями почти одинаковы, но с увеличением давления в автоклаве количество атомов углерода с sp^2 связями уменьшается. Пользуясь данными таблицы 4.4, произведены разложения на компоненты $C1s$ спектров всех образцов, таким образом, чтобы обеспечить в $C1s$ спектрах соотношение между компонентами, отвечающими sp^2 и sp^3 связям близкое к табличному.

C1s спектры для PN-0, PN-15 и PC-0, разложенные на компоненты с учетом данных таблицы 4.4 приведены на рисунке 4.5, а. Разложение на компоненты представляет собой самосогласованный процесс, в котором задание соотношения sp^2/sp^3 определяет первоначальные положения и ширины на половине высоты остальных компонент. Но окончательная подгонка под профиль спектра может влиять также на соотношение в спектре компонент, отвечающих отношению sp^2/sp^3 гибридных связей в образце. Близость sp^2/sp^3 отношения, определенного по C1s спектрам, к sp^2/sp^3 отношению, определенному по СКЛЛ – Оже –спектрам может служить признаком верности разложения. Как видно из таблицы 4.4 данные по sp^2/sp^3 отношению полученные по Оже-спектрам и C1s рентгеновским фотоэлектронным спектрам, представленные в третьем и четвертом столбцах, соответственно, достаточно близки.

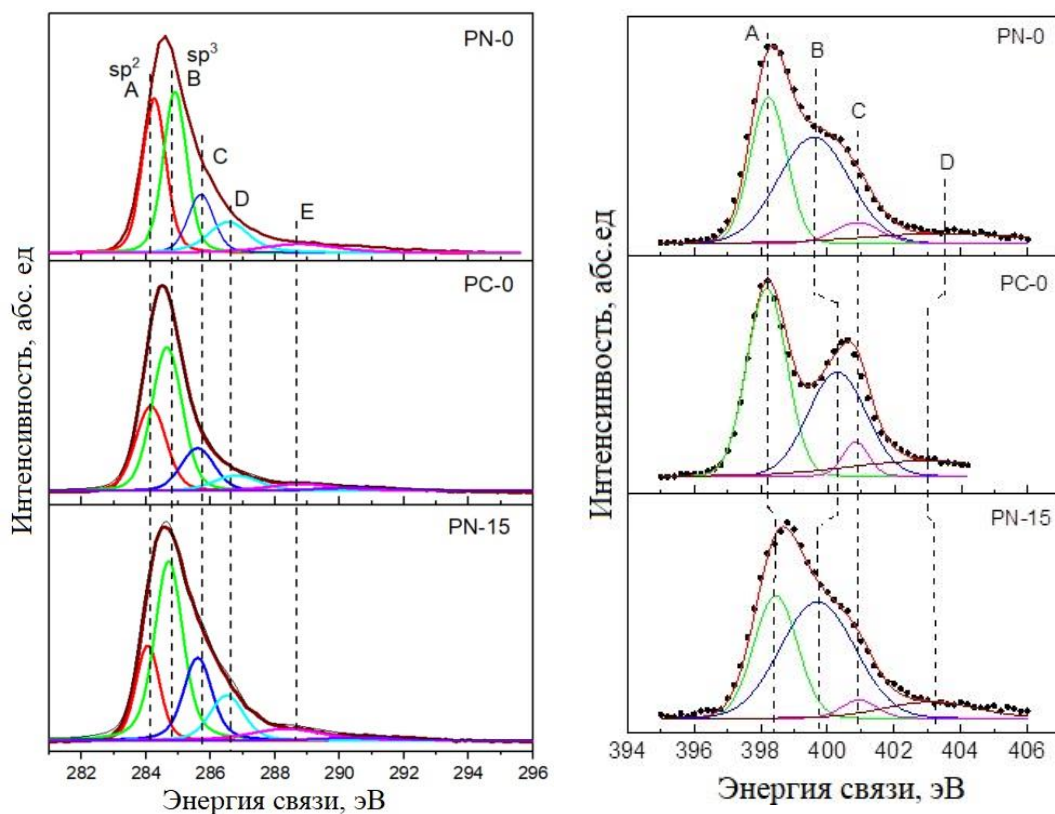


Рисунок 4.5 - Разложение на компоненты C1s(а) и N1s (б) рентгеновского фотоэлектронного спектра; образцов: PN-0, PC-0 и PN-15.

Таблица 4.5 - Энергетическое положение (эВ) компонент разложения $C1s$ рентгеновских фотоэлектронных спектров образцов.

Образец	Энергии компонентов в спектре $C1s$ РФЭС, эВ				
	A	B	C	D	E
PN-0	284,2	284,9	285,7	286,5	288,7
PN-15	284,0	284,7	285,6	286,5	288,3
PC-0	284,1	284,6	285,6	286,7	288,6

В таблице 4.5 приведены энергетические положения компонент разложения $C1s$ спектра. При разложении были использованы функции войта с соотношением гауссовых и дисперсионных компонент, примерно, $0,8G+0,2D$.

В материалах на основе графена, графита, алмазоподобных и алмазных пленках и других вариативность энергий связи углерода или азота, даже размещённых в углах бензольного кольца, обусловлена в первую очередь фундаментальной (из-за высокой валентности) возможностью присоединения к рассматриваемому атому углерода или азота других лёгких атомов или их групп, состоящих из чужих или подобных исследуемому атомов. Это может относиться и к энергиям таких компонент $C1s$ – спектра происхождения, которых по ряду соображений не может поставлено под сомнение. Энергия компоненты A изменяется в диапазоне 284,0 -284,2 эВ. Это значение близко к значению энергии компоненты (284,3 эВ), которую относят к sp^2 C=C связи в разложениях $C1s$ спектра как алмазных и алмазоподобных пленок [128], а также образцам графена, допированным азотом [116, 130, 131]. С учетом данных работы [132] можно уточнить место атомов углерода в структуре. (атом углерода с этой энергией связи принадлежит узлу графеновой решётки.) Как видно из таблицы 4.5, энергетическое положение компоненты A для образца PN-15 составляет 284,0 эВ. В работе [132] было показано, что пики $C1s$ тетрацена с зигзагообразными краями появляются при 283,9 эВ. Таким образом, компонента A в спектре $C1s$ для образца PN-15 может быть отнесена к атомам углерода, расположенным на зигзагообразных краях плоских структур.

Компонента В в анализируемых $C1s$ спектрах имеет энергию в диапазоне от 284,5 до 284,9 эВ. В алмазоподобных или алмазных наноструктурированных пленках компоненту с энергией ~ 285 эВ относят обычно к sp^3 -связи [128]. В графене, допированном азотом, компоненту $C1s$ спектра с такой энергией также могут относить к объёмной sp^3 – (C-C) связи [116] или sp^3 объёмным C-O, C-N, (C₃) – N связям [130]. Эти связи могут быть получены из конфигураций, содержащих азот и относящихся к C-O группам, пиррольным группам или графиту. В нашем случае данные Оже-электронной спектроскопии надёжно свидетельствуют [126 - 128] о наличии в исследуемых образцах объёмной sp^3 – (C-C) связи. Поэтому мы относим компоненту В к этой связи. Однако она в этих образцах имеет некоторые особенности по сравнению с обычной sp^3 - (C-C) связью, характерной для алмаза или алмазоподобных пленок. Можно предположить, что эта связь «сшивает» отдельные графеновые слои в пространственную структуру, которая в свою очередь имеет дефекты. В работе [133] описан случай разложения $C1s$ спектра турбостратического графита, в котором структурные дефекты возникали благодаря наличию примесей бора. Бор разрывал sp^2 связи графена в плоскости и преобразовывал их в искажённую sp^2 - sp^3 объёмную структуру. Из-за этого в $C1s$ спектре появлялась компонента с меньшей энергией связи, отвечающая sp^n связи ($2 < n < 3$) и обладающая энергией связи меньшей 285 эВ. Как видно из таблицы 4.4 с увеличением давления в автоклаве пространственная структура становилась все более дефектной (пик В смещался в сторону меньших энергий связи.). В работе [134] для графитовых материалов, подвергнутых механической, химической или термической обработке наличие в разложении $C1s$ спектра, а рядом с компонентом, отвечающим sp^2 связям, компоненты «дефектной структуры» с большей энергией связи и находящейся вне sp^2 графической конфигурации считается обязательным. Таким образом, по целому ряду причин в разложении $C1s$ спектра анализируемых образцов должна присутствовать компонента В, отвечающая sp^3 связи.

Остальные компоненты разложения $C1s$ спектров С ($E_{св} = 285,3-285,7$), D ($E_{св} = 286,2-286,5$), Е ($E_{св} = 288,3-288,8$) в алмазоподобных структурах относятся к связям с атомами воздушной атмосферы, в частности, кислородом и водородом, например, С-СОО, CH_3COH или CH_2-O , С=О, О=С-О и другие [135]. Присоединение к графеновой решётке атомов азота, в дополнение к вышеназванным связям, приводит к появлению в разложении компонент, относящихся к азоту, встроенному в графеновую решетку (sp^2 С-N связи) или соединяющему отдельные графеновые плоскости (sp^3 С-N связи) в дефектной объёмной структуре [136]. На рисунке 4.5, **а** это компоненты С и D, соответственно. Компонента С при этом может также относиться к связи типа С-О [137]. Наконец, компоненту Е мы относим к связям углеродных атомов с кислородом типа С=О или в карбоксильной группе С-СОО (первый атом в группе) и углерода в группе CH_3COH , содержащей гидроксильную группу ОН [137].

$N1s$ РФЭС. Поскольку синтезируемый образец на основе графена часто находится в условиях воздушной среды, то возникают различные функциональные группы, содержащие кислород. Например, Pyridinic – N - оксид, когда в пиридиновой конфигурации к атому азота подсоединяется атом кислорода, т.е. возникает связь N^+-O^- [138].

Разложение спектров $N1s$ РФЭС на компоненты для исследованных образцов приведено на рисунке 4.5, **б**. Энергии таких компонент в выполненных разложениях приведены в таблице 4.6. Из-за большого числа возможных различных типов локального окружения встроенных атомов азота их энергии связи с ближайшими соседями могут заметно изменяться в образцах. Поэтому в таблице 4.6 указаны диапазоны энергий для компонентов, которые в соответствии с данными исследований [116, 130 - 139] были определены для классификации по типу связей.

Компоненту А с энергией, изменяющейся в интервале от 398,3 до 399,0 эВ мы относим к Pyridinic - N, когда азот занимает вакансии между двумя атомами

углерода в графеновом слое или на его краю [116, 130, 131, 137, 138]. В работе [140] компонента с энергией 399,0 эВ в разложении $N1s$ РФЭС относится к азоту в нитрильной группе $CH_3-C\equiv N$ в этанонитриле с тремя атомами водорода или в формонитриле с одним атомом водорода.

Для идентификации компоненты В мы расширили диапазон энергий от 399,3 до 400,4 эВ. Это позволяет связать эту компоненту не только с простым случаем *Pyrrolic* - N (то есть атома азота с энергией $1s$ в диапазоне от 399,5 эВ до 400 эВ), расположенного в пятичленном кольце [116, 131, 137], но также с более сложными пиррольными конфигурациями, такими как третичный - N в форме $N-(C)_3$ или $H-N-(C)_2$.

Компонента С с энергией от 400,4 до 401,1 эВ, в соответствии с [138], приписывается такой структуре *Pyridinic* - N, для которой атом углерода не только замещается атомом азота в вершине шестичленного кольца, но при этом одновременно происходит прикрепление группы ОН к одному из соседних атомов углерода. Компонента С должна иметь такую же энергию (400,7 эВ), в случае если образец содержит азот в функциональных группах $C-N=O$ или $N-Q$ [141], т.е. содержит четырёх - координированный азот (*Quaternery* - N (QN) или *Oxidized* - N) в пиридиновых и/или аммониевых соединениях, находящихся между слоями графена [138]. Относительно высокая интенсивность С может быть обусловлена либо большим количеством групп ОН в образцах, либо большим количеством функциональных групп, связанных с азотом, то есть групп $C-N=O$. Атомы кислорода, входящие в состав функциональных групп, не связаны напрямую с атомами углерода.

Высокоэнергетическая компонента D имеет относительно слабую интенсивность для РФЭС всех образцов. Согласно [116, 130, 138, 139] её можно отнести к *Graphitic* - N, а в соответствии с [142] на этот же диапазон энергий приходится компонента $N1s$ спектра, относящаяся к четвертичным аминам ($N(CH_3)^{+3}$).

Таблица 4.6 - Энергетическое положение (эВ) компонентов в разложении N1s РФЭС спектров образцов PN-0, PN-15, PC-0, PC-1.

Образец	Энергии компонентов в спектре N1s РФЭС, эВ			
	A <i>Pyridinic</i> - N	B <i>Pyrrolic</i> - N	C <i>Quaternery</i> - N, <i>Oxydised</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	398,3	399,8	400,8	403
PN-15	398,9	400,0	400,9	402,7
PC-0	398,3	399,4	400,5	401,8
PC-1	398,45	399,6	400,8	401,75

4.5. Метод комбинационного рассеяния

Измерения рамановских спектров проводились на установке Renishaw in Via micro-Raman spectrometer с CCD - детектором в геометрии обратного рассеяния. Микроскоп был оснащен объективом $\times 50$. Возбуждение осуществлялось с использованием твердотельных лазеров с диодной накачкой с длиной волны 514 нм.

Спектроскопия комбинационного рассеяния - мощный неразрушающий метод определения структурных особенностей углеродных материалов, включая аморфные и наноструктурные углероды, а также алмазоподобные углероды [143]. Она использовалась для проверки данных, полученных из РФЭС-спектров. На рисунке 4.6, а приведены нормированные по интенсивности спектры комбинационного рассеяния всех исследованных образцов. Спектры имеют характерный для наноразмерного и/или аморфного графита вид, состоящий из двух линий, называемых полосами D (disoder) и G (graphite), в области 1350 и 1580 см^{-1} , соответственно. На первый взгляд, образцы мало отличаются друг от друга.

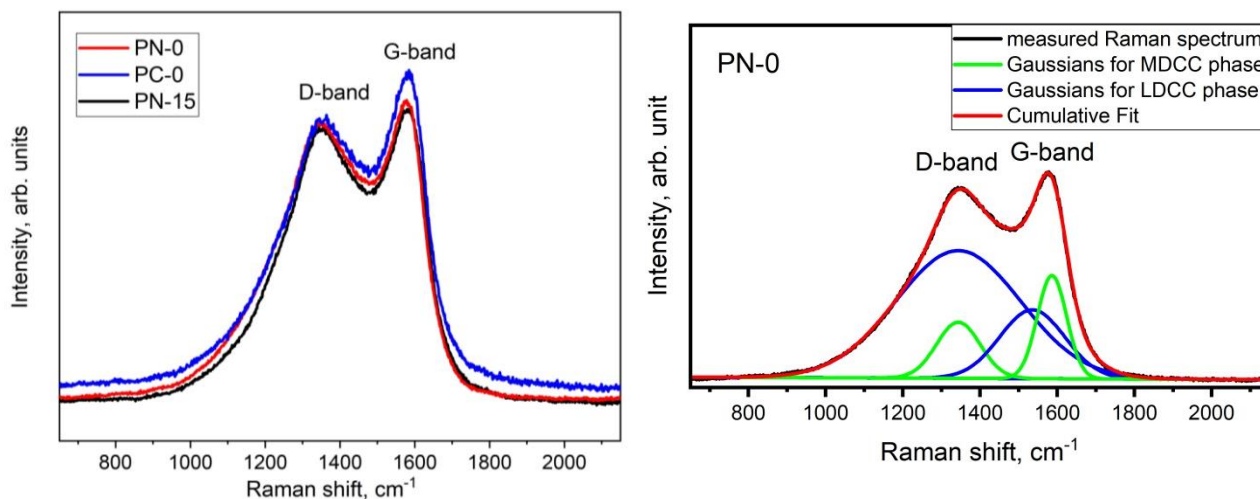


Рисунок 4.6 – Рамановские спектры образцов PN-0, PC-0 и PN-15 (а); аппроксимация рамановского спектра образца PN-0 двумя наборами гауссовых функций для LDCC и MDCC (б).

Подходящая подгонка спектров была получена при использовании двух наборов модельных гауссовых функций для полос D и G, которые связаны с двумя фазами графита, найденными по данным рентгеновской дифракции (LDCC и MDCC) с линейным фоном. Результаты подгонки рамановского спектра PN-0 показаны на рисунке 4.6, б.

Доля sp^3 гибридинизированных орбиталей углерода определялась из эмпирической зависимости содержания sp^3 от FWHM полосы G [144] следующим образом:

$$\text{Содержание } sp^3 = -2,05 + 1,90 \times 10^{-2} \text{FWHM} - 3,01 \times 10^{-5} \text{FWHM}^2 \pm 0,08.$$

Почти вся доля sp^3 гибридинизированных орбиталей углерода содержится в фазе LDCC. Полоса G, связанная с фазой MDCC, имеет относительно небольшую ширину, что свидетельствует об отсутствии sp^3 гибридинизации в этой фазе, согласно использованной эмпирической зависимости. Результат определения содержания sp^3 гибридинизированных орбиталей представлен на рисунке 4.7 и в таблице 4.7. Соотношение sp^3/sp^2 оказывается несколько завышенным по сравнению с данными, определёнными методом РФЭС, поскольку не учитывает долю sp^2 гибридинизированных орбиталей фазы MDCC.

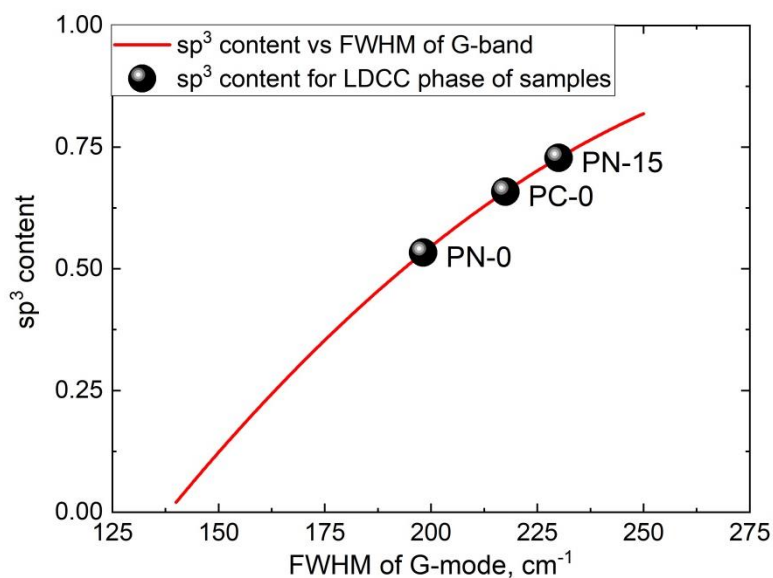


Рисунок 4.7 - Содержания sp^3 гибридизированных орбиталей для LDCC с использованием эмпирической корреляции между содержанием sp^3 и FWHM полосы G.

Таблица 4.7 - Содержание sp^3 по результатам подгонки спектров комбинационного рассеяния.

Образец	Положение G-пика для LDCC фазы (cm^{-1})	Положение G-пика для MDCC фазы (cm^{-1})	FWHM G-пика LDCC фазы (cm^{-1})	FWHM G-пика MDCC фазы (cm^{-1})	Содержание sp^3 для LDCC	sp^3/sp^2 по данным рамановской спектр.
PN-0	1535,69	1586,60	198,18	89,41	0,53	1,14
PN-15	1537,37	1588,68	230,02	92,99	0,73	2,67
PC-0	1544,98	1588,37	217,50	87,80	0,64	1,93

Таблица 4.8 - Латеральные размеры L_a углеродных наночастиц по результатам подгонки спектров комбинационного рассеяния.

Образец	L_a для LDCC, Å	L_a для MDCC, Å
PN-0	27	73
PN-15	27	82
PC-0	31	75

Согласно [135] отношение интенсивностей мод D и G обратно пропорционально латеральному размеру наночастиц графита и может быть найдено из соотношения: $I_D/I_G = C/L_a$, где коэффициент $C \sim 44 \text{ \AA}$. Значения латеральных размеров для фаз LDCC и MDCC рассчитаны из данных спектральной аппроксимации и приведены в таблице 4.8. Латеральные размеры частиц для фазы LDCC сопоставимы с толщинами, полученными из данных рентгеновской дифракции. В то время как для фазы MDCC они в несколько раз превышают размеры углеродных наночастиц вдоль направления расположения графеновых листов. Латеральные размеры обеих фаз мало зависят от давления газа и типа прекурсора.

4.6 Метод анализа спектров NK-края XANES на основе N1s РФЭС

Расчёты спектров NK-XANES выполнялись с использованием метода полного потенциала и конечных разностей, реализованного в программном пакете FDMNES [145]. Для установления возможности описания NK-XANES в исследуемых образцах с помощью FDMNES, был проведён расчёт спектров для эталонного образца фталоцианина ($(C_8H_4N_2)_4H_2$). Сравнение экспериментальных спектров $(C_8H_4N_2)_4H_2$, измеренных для двух направлений поляризации падающего излучения (30° и 90°) [146], с соответствующими теоретическими спектрами, рассчитанными с использованием обменно-корреляционного потенциала Хедина-Лундквиста, показало их хорошее количественное согласие. Для количественного сравнения теоретических спектров NK-XANES с экспериментальными использовались значения параметра невязки χ^2 [147].

Спектры рентгеновского поглощения NK-XANES измерялись на экспериментальной станции NanoPES Курчатовского источника синхротронного излучения [148]. Все спектры измерялись в режиме полного выхода электронов с энергетическим разрешением dE/E не превышающим 0,2 эВ и размером пятна $100 \times 300 \text{ мкм}^2$. Для учёта поглощения оптикой части интенсивности падающего излучения при СК-крае, перед образцом использовалась чистая золотая решётка.

Полученные из анализа $N1s$ РФЭС данные, представленные в таблице 4.6, свидетельствуют о многообразии и неоднозначности связей или структурных состояний азота в изучаемых образцах. Для снятия таких неоднозначностей, выявления имеющих место связей азота в образцах и определения структурных параметров таких связей, выполнен анализ NK-XANES спектров образцов.

На рисунке 4.8 представлено сравнение экспериментальных NK-XANES спектров изучаемых образцов, которые демонстрируют заметную чувствительность тонкой структуры спектров как к выбору прекурсоров, так и к условиям синтеза. При этом, если тонкая структура спектров в интервале энергий 395–402 эВ (пики А-D), приписываемая незанятым π -орбиталям [149], очень чувствительна к условиям синтеза, то широкая особенность при ~ 406 эВ, приписываемая σ -состояниям [149], является менее чувствительной.

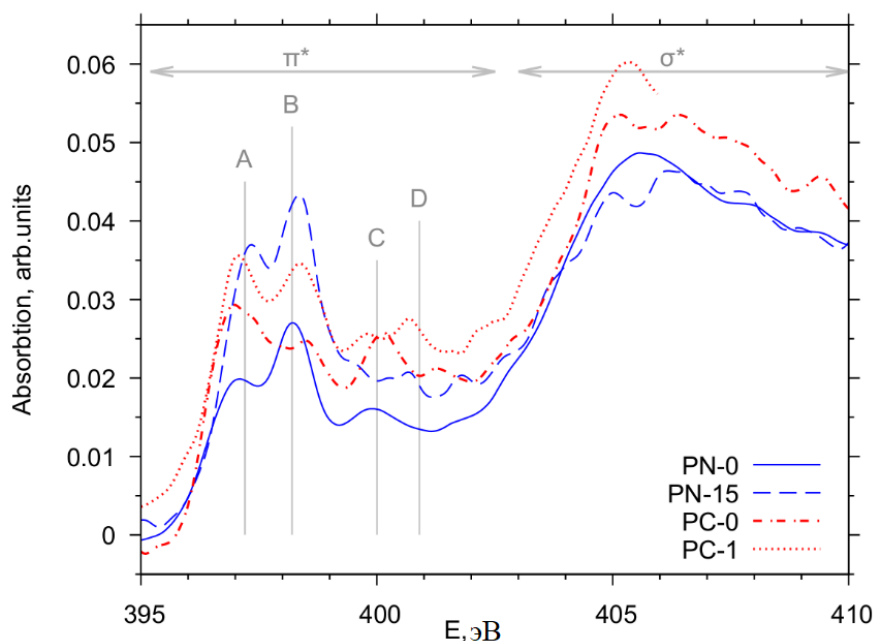


Рисунок 4.8 - Экспериментальные NK-XANES спектры образцов: PN-0 – синяя линия; PN-15 – штриховая линия; PC-0 – красная штрихпунктирная линия и PC-1 – красная пунктирная линия.

Как отмечалось выше, из таблицы 4.6 следует, что атомы азота в каждом образце с большой вероятностью имеют различное структурное окружение. В результате, можно ожидать, что NK-XANES спектр формируется как сумма

вкладов от различных возможных структурных состояний (окружений) поглощающего атома N в образце. Несмотря на высокую чувствительность спектра XANES к особенностям радиального и углового распределения ближайших соседей поглощающего атома [35, 150, 151], сильная аморфизация исходных структур PC и PN в процессе твердофазного пиролиза позволила ожидать, что теоретическое описание NK-XANES можно получить как сумму вкладов нескольких различных атомных конфигураций для окружения азота, предлагаемых в таблице 4.6, включающую только ближайших соседей поглощающего N. При этом очевидно, что, в качестве первого такого структурного состояния N целесообразно рассматривать вклад самой простой, но наиболее вероятной атомной конфигурации, состоящей из поглощающего атома N, соединенного с двумя ближайшими соседними атомами C (трёхатомная цепочка C–N–C). Такая атомная конфигурация C–N–C присутствует практически во всех основных компонентах разложения $N1s$ РФЭС спектров из таблицы 4.6, поскольку ее можно отнести к различным кристаллографическим углеродным структурам - графитовым, пиридиновым, пирролевым, имеющим, однако, разные длины (R_{N-C}) и углы связей (α_{C-N-C} у вершины N).

Выполненные расчёты вкладов цепочек C–N–C в NK-XANES показали, что энергетическое положение и относительные интенсивности спектральных особенностей A, B в энергетическом диапазоне 395–399 эВ спектров на рисунке 4.8 очень чувствительны к структурной геометрии атомных цепочек C–N–C. Такая чувствительность позволила определить структурные параметры рассматриваемых цепочек путём локального фиттинга экспериментального NK-XANES спектра теоретическими вкладами, рассчитанными для различных C–N–C цепочек с меняющимися в широких пределах длинами и углами связей.

На рисунке 4.9 приведено сопоставление экспериментального NK-XANES и теоретических спектров в образце PN-0, рассчитанных для атомных цепочек C–N–C с полученными в результате фиттинга двумя различными наборами межатомных расстояний R_{N-C} и углов связей α_{C-N-C} : первый набор с $R_{N-C} = 1,48 \text{ \AA}$ и $\alpha_{C-N-C} \sim 118^\circ$, который оказался типичным для *Pyridinic* – N (см. рисунок 4.8, а)

и второй набор с $R_{N-C} = 1,43 \text{ \AA}$ и $\alpha_{C-N-C} \sim 105^\circ$, типичный для *Pyrrolic* - N (см. рисунок 4.9, б). Сравнение (см. рисунок 4.9, а) показывает, что рассматриваемая цепочка C–N–C с параметрами пиридиновой структуры позволяет воспроизвести одиночный пик А в NK-XANES, что также согласуется с экспериментальным спектром пиридина в водном растворе [152]. Сопоставление (см. рисунок 4.9, б) показывает, что второй пик В в NK-XANES обусловлен вкладом *Pyrrolic* - N.

Ещё одним важным результатом для структурного анализа образцов исследуемого класса, является как энергетическая разделенность пиков А, В друг от друга (на $\sim 1 \text{ эВ}$), так и их значительная отдаленность от следующего широкого пика Е, обычно связываемого с вкладом незанятых σ -орбиталей.

Сравнение на рисунке 4.9, а, б экспериментальных особенностей А, В с рассчитанными позволило предположить, что эти пики в экспериментальном спектре могут быть воспроизведены суммой, по крайней мере, двух различных структурных конфигураций цепочек C–N–C с парциальными весами C_i , в которых первая конфигурация цепочки соответствует состоянию *Pyridinic* - N в образце, а вторая – *Pyrrolic* - N, что согласуется с данными РФЭС.

Выполненные расчёты показали также, что физически обоснованные вариации длин R_{N-C} и углов связи α_{C-N-C} в рамках модели локальной структуры ближнего окружения N, состоящей только из атомных цепочек типа C–N–C, оказались недостаточными для воспроизведения особенностей С и D в NK-XANES спектрах в диапазоне энергий 399–402 эВ (см. рисунок 4.8).

Поэтому для проведения структурного анализа ближнего окружения N в образцах путём использования всей энергетической области NK-XANES спектра, был реализован следующий подход, в котором проверка атомных моделей локальной структуры вокруг азота, предложенных данными анализа $N1s$ РФЭС, и определение соответствующих структурных параметров, проводилась на основе теоретического описания и фиттинга этими моделями экспериментального NK-XANES спектра образца. В соответствии с этим подходом, экспериментальный спектр подгонялся суммой рассчитанных

вкладов от тех или иных типов локальной структуры N, предложенных данными анализа N1s РФЭС из таблицы 4.6. В результате подгонки определялись значения параметров для каждого структурного состояния N: длины и углы связей, процентное содержание C_i и энергетический сдвиг ε_i i -го структурного состояния N в сумме. Следует отметить, что полученные значения энергетических сдвигов ε_i проверялись путём сравнения разностей $(\varepsilon_i - \varepsilon_j)$ с такими же разностями энергий связи 1s-уровней N в соответствующих атомных конфигурациях, имеющихся в РФЭС данных. Выбор наилучшей модели структуры ближнего окружения азота осуществлялся по результатам фиттинга с помощью значений невязки χ^2 , рассчитываемым в соответствии с [150].

На рисунке 4.9, г приведено сопоставление экспериментального NK- XANES для образца PN-0 с теоретическим спектром, рассчитанным как сумма вкладов трёх структурных состояний атомов N в образце, предложенных по результатам N1s РФЭС анализа из таблицы 4.6: атомной цепочки C–N–C *Pyridinic* - N (цепочка (C–N–C)_{PyridinicN} из рисунка 4.9, а) с процентным соотношением $C_1 = 0,39$ %, атомной цепочки C–N–C *Pyrrolic* - N (цепочка (C–N–C)_{PyrrolicN} из рисунка 4.9, б) с процентным соотношением $C_2 = 0,43$ % и атомной конфигурации O=N–2C четырёх-координированного или оксидированного N (конфигурация (O=N–2C)_{QuaterneryN}), представленной на рисунке 4.8, в с найденными в результате фиттинга структурными параметрами $R_{N-O} = 1,18$ Å, $R_{N-C} = 1,48$ Å, $R_{N-O} = 1,45$ Å, $\alpha_{C-N-C} \sim 118^\circ$ и $C_3 = 0,18$ %.

Отметим, что удовлетворительное согласие экспериментального и теоретического спектров NK-XANES в энергетическом диапазоне 403–410 эВ (особенность E на рисунке 4.9, г), которое воспроизводится при разных значениях расстояний R_{N-C} и углов α_{C-N-C} (см. рисунок 4.9, а - в), позволяет заключить, что электронная структура незанятых σ -орбиталей в изучаемых образцах формируется в основном связями C–N в простейших трёхатомных цепочках C–N–C с длинами связей R_{N-C} и углами α_{C-N-C} , характерными для пиридинового и пирролевого - N.

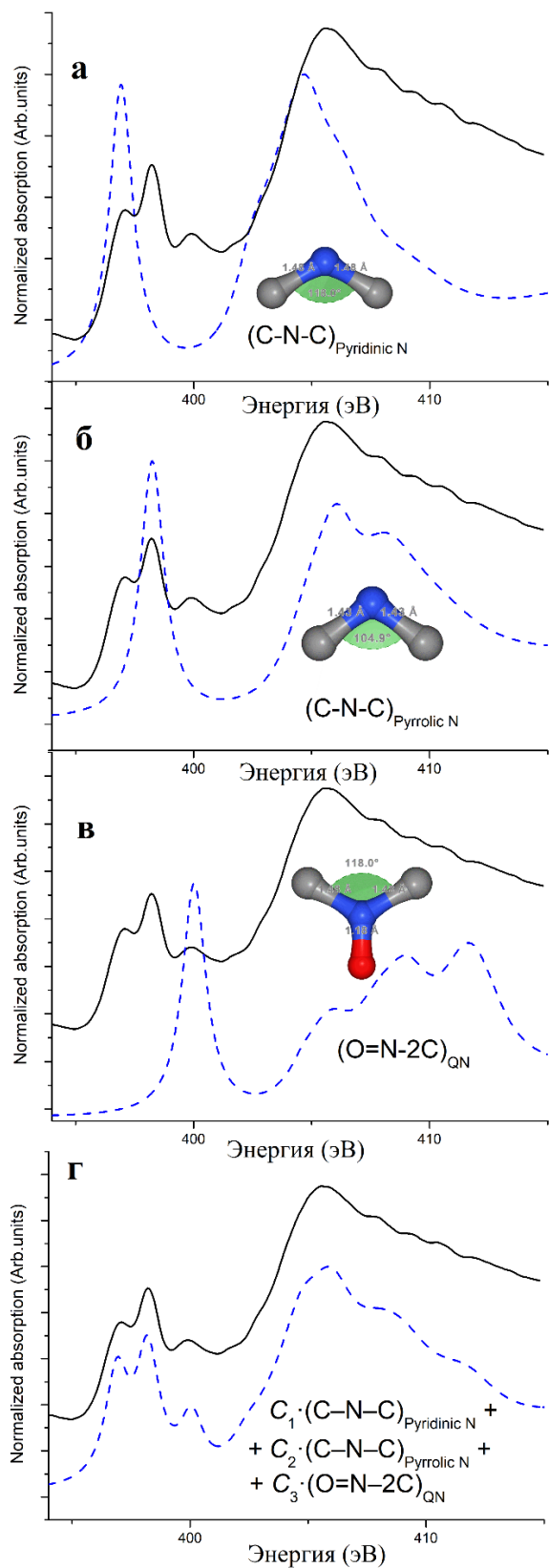


Рисунок 4.9 - Сравнение экспериментального N K-XANES спектра (сплошная чёрная линия) образца PN-0 и теоретических спектров (пунктирные синие линии), рассчитанных для: (а) - атомной цепочки (C-N-C)_{Pyridinic - N} с $R_{N-C} = 1,48 \text{ \AA}$, $\alpha_{C-N-C} \sim 118^{\circ}$, характерной для *Pyridinic - 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 четырёх-координированного N; (г) — линейная комбинация трёх описанных вкладов.

Энергетическое разделение и выявленное чёткое соответствие первых двух пиков А и В в спектре NK-XANES с пиридиновыми и пиррольными локальными структурами азота, соответственно (см. рисунок 4.9, а - в), послужили основанием для альтернативного подхода к оценке соотношения (*Pyridinic* - N / *Pyrrolic* - N) долей этих структурных состояний азота в исследуемых образцах. Этот подход предполагает разложение экспериментального спектра на пять гауссовых функций (g1 - g5) и одну арктангенс- функцию для учёта скачка края поглощения. На рисунке 4.10 показано качество такой подгонки для экспериментального NK-XANES спектра образца PN-0. Аналогичное качество подгонки было достигнуто и для других исследованных образцов - PN-15, PC-0 и PC-1.

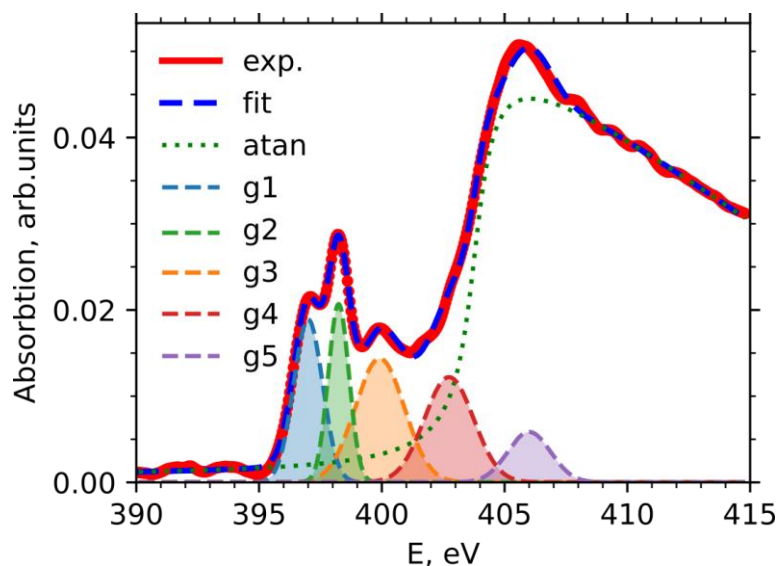


Рисунок 4.10 - Разложение экспериментальных NK-края XANES спектров для образца PN-0 (сплошная красная кривая) на набор пяти гауссовских функций g1-g5 (цветные тонкие пунктирные кривые) и одну функцию вида арктангенса (точки). Общая сумма функций - синяя жирная пунктирная кривая.

В таблице 4.9 представлены величины отношения (*Pyridinic* - N/*Pyrrolic* - N), полученные в результате фиттинга экспериментальных NK-XANES изучаемых образцов, выполненного на основе

модели ближнего окружения азота, состоящей из суперпозиции определенных выше трёх вкладов: $C_1*(C-N-C)_{\text{Пиридин-N}} + C_2*(C-N-C)_{\text{Пиррол-N}} + C_3*(O=N-2C)_{\text{QN}}$.

Таблица 4.9 - Значения отношения (*Pyridinic - N/Pyrolic - N*) вместе с процентным содержанием основных структурных состояний азота в исследуемых образцах, полученные в результате фиттинга экспериментальных НК-XANES спектров образцов теоретическими вкладами, рассчитанными на основе установленных структурных состояний азота., а также средние значения отношения sp^2/sp^3 , полученные из данных РФЭС и разложение НК-края XANES спектра на гауссовские функции.

Образец	Среднее значение отношения sp^2/sp^3 полученное из $C1s$ РФЭС	Отношения (<i>Pyridinic - N/Pyrolic - N</i>)		
		РФЭС	НК- XANES, FDMNES расчёты и подгонка: <i>Pyridinic - N / Pyrolic - N</i> и процентные соотношения основных структурных состояний N в образцах	НК-края XANES подгонка по гауссовым функциям
PN-0	0,94	2,18	(<i>Pyridinic - N/Pyrolic - N</i>) = 0,91 <i>Pyridinic - N</i> = 0,39 <i>Pyrolic - N</i> = 0,43 четырёх-координированный N (QN), Oxydized N = 0,18	0,71
PN-15	0,42	1,77	(<i>Pyridinic - N/Pyrolic - N</i>) = 0,55 <i>Pyridinic - N</i> = 0,29 <i>Pyrolic - N</i> = 0,53 четырёх-координированный N (QN), Oxydized N = 0,18	0,69
PC-0	0,57	2,31	(<i>Pyridinic - N/Pyrolic - N</i>) = 1,27 <i>Pyridinic - N</i> = 0,39 <i>Pyrolic - N</i> = 0,30 четырёх-координированный N (QN), Oxydized N = 0,31	1,13
PC-1	0,52	1,83	(<i>Pyridinic - N/Pyrolic - N</i>) = 1,01 <i>Pyridinic - N</i> = 0,35 <i>Pyrolic - N</i> = 0,35 четырёх-координированный N (QN), Oxydized N = 0,27	0,98

Общий анализ (см. таблицы 4.2, 4.3, 4.9) указывает на следующие влияния повышения давления азота на структурные характеристики материалов:

- увеличение соотношения I_{LDCC}/I_{MDCC} (таблица 4.2);
- уменьшение содержания азота (таблица 4.3);
- увеличение соотношения sp^3/sp^2 (таблица 4.8);
- уменьшение соотношения *Pyridinic* - N/*Pyrrolic* - N, т.е. увеличение количества *Pyrrolic* - N.

Таким образом, давление азота является эффективным фундаментальным параметром для настройки свойств материалов. Соотношение I_{LDCC}/I_{MDCC} предоставляет информацию о степени упорядоченности материала. Результаты показывают, 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.

Для лучшего понимания наблюдаемых эффектов, рассмотрим процесс обработки более подробно. Фталоцианин ($C_{32}H_{18}N_8$) разлагается при температуре ~ 500 °C [153]. Фталонитрил ($C_6H_4(CN)_2$) плавится при ~ 140 °C, затем кипит ~ 228 °C (при 1 атм). Давление газа влияет на температуры разложения и кипения. Низкое давление может привести к значительному снижению этих температур. Однако пиролиз был проведён при температуре 700 °C, что значительно выше всех температур фазовых превращений.

Более важно, что давление газа влияет на скорость изменения температуры (dT/dt) на стадии охлаждения. При более высоком $p(N_2)$ охлаждение происходит гораздо быстрее. Предположим, что анализируемые углеродистые частицы в первую очередь образуются на стадии охлаждения, когда происходит конденсация газовой фазы. Следовательно, можем предположить, что более быстрое охлаждение при повышенном давлении газа приводит к уменьшению размера частиц (см. рисунок 4.1, а и б), уменьшению кристаллической структуры, т.е. увеличению отношения I_{LDCC}/I_{MDCC} (см. таблицы 4.2), и уменьшению содержания азота в конечном продукте (см. таблица 4.3).

4.7 Магнитные характеристики и их связь со структурой образцов

Магнитные свойства образцов, полученных при различных давлениях, характеризовались путём измерения намагниченности при разных температурах (5–300 К) и под воздействием внешних магнитных полей \mathbf{H} до 50 кЭ. Результаты представлены на рисунках 4.11 - 4.14, где на рисунках 4.11 и 4.12 показана температурная зависимость намагниченности под действием магнитного поля 5 Тл и зависимость намагниченности образцов PN-15, PN-0, PC-0 от величины внешнего магнитного поля при температурах 5, 10, 20, 50, 100 и 300 К.

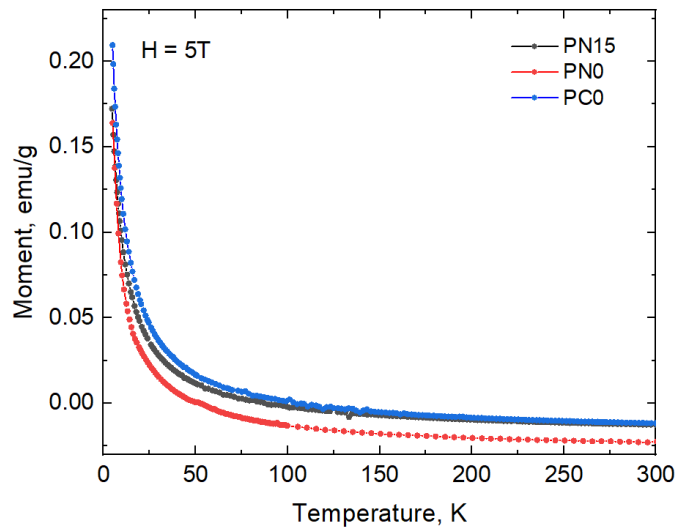


Рисунок 4.11 - Температурная зависимость намагниченности M^{Tot} для образцов PN-15, PN-0 and PC-0 при магнитном поле 50 кЭ.

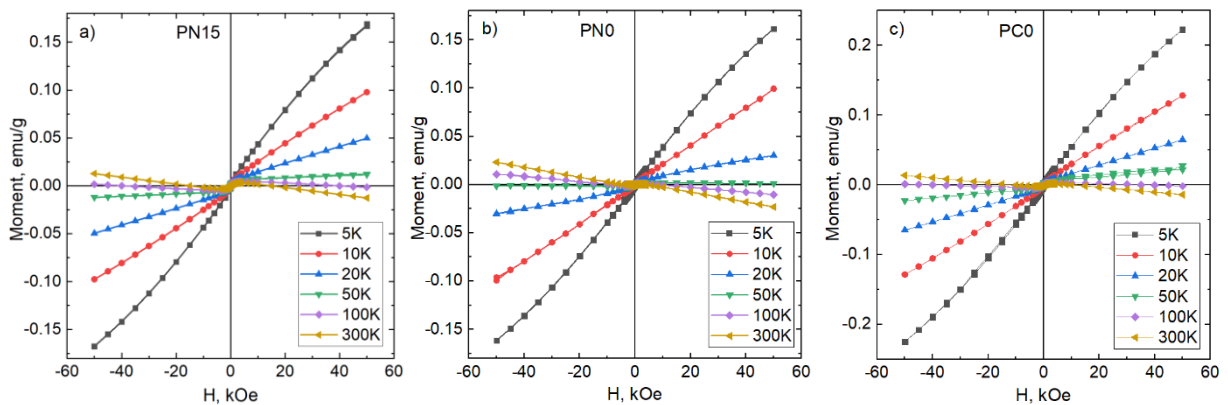


Рисунок 4.12 - Зависимость M^{Tot} от H для образцов PN-15, PN-0 и PC-0 при различных температурах: $T = 5, 10, 20, 50, 100$ и 300 К.

Форма кривых (отклонение от линейности) указывает на то, что образцы PN-15, PN-0 и PC-0 обладают диамагнитными, парамагнитными и ферромагнитными свойствами. В этом случае общая намагниченность может быть выражена следующим образом [119]:

$$M^{Tot}(H, T) = M^{FM}(H, T) + \chi^{Par}(T)H + \chi^{Dia}H \quad (*)$$

Существенный вклад в намагниченность при температурах $T > 100$ К вносит диамагнетизм, который практически не зависит от температуры вплоть до 300 К, что видно из рисунка 4.11. Рассчитанные значения диамагнитной восприимчивости (χ^{Dia}) образцов PN-15, PN-0 и PC-0 составляют -3.5×10^{-7} , -5×10^{-7} и -3.5×10^{-7} эме г^{-1} , соответственно. При температуре ниже 50 К основной вклад вносит парамагнитный магнетизм, поэтому можно определить зависимость $\chi^{Par} = \chi^{Par}(T)$.

Графики зависимости ферромагнитной компоненты $M^{FM} = M^{Tot} - \chi^{Dia}H - \chi^{Par}H$ от магнитного поля при температурах 300 и 5 К образцов представлены на рисунке 4.13.

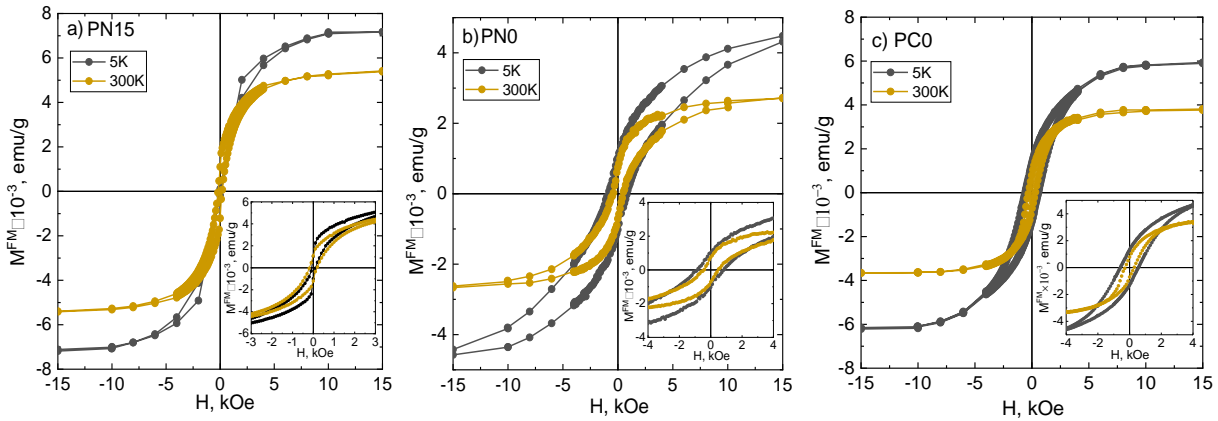


Рисунок 4.13 - Зависимость M^{FM} от H и петля гистерезиса (вставка) образцов PN-15, PN-0 и PC-0 при температурах 5 и 300 К.

Все три образца имеют петли гистерезиса как при 300 К, так и при 5 К, что подтверждает наличие ферромагнитного состояния при комнатной температуре. Значения M_s (намагниченность насыщения) и H_c (коэрцитивная сила) при температурах 300 и 5 К для образцов PN-15, PN-0 и PC-0 приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 - Магнитные свойства при температурах 300К и 5 К для образцов PN-0, PN-15 и PC-0.

Образец	Давление, бар	Среднее значение sp^2/sp^3	Ms		Hc	
			300 К	5 К	300 К	5 К
			300 К	5 К	300 К	5 К
PN-0	0,01	0,94	0,0025	0,0045	470	850
PN-15	15	0,42	0,0053	0,0072	180	100
PC-0	0,01	0,57	0,0037	0,0058	290	540

Зависимости ферромагнитной составляющей магнитного момента M^{FM} от соотношения sp^3/sp^2 при 300 К и 5 К приведены на рисунке 4.14. Эти корреляции указывают на то, что для обеих температур увеличение доли sp^3 -связей приводит к существенному линейному росту ферромагнитной составляющей намагниченности. Известно, что при связывании четырехвалентной sp^3 -орбитали с трехвалентной sp^2 -орбиталью одна гибридная орбиталь остается не присоединённой и следовательно, свободной для связывания, что называется π -орбитальным рассогласованием. Чем выше вклад sp^3 , тем больше свободных связей. Наши результаты свидетельствуют о том, что давление газа является эффективным инструментом для контроля числа sp^3 -связей и, следовательно, числа π -орбитальных несоответствий, которые могут быть ответственны за наблюдаемые тенденции в магнитных свойствах [154].

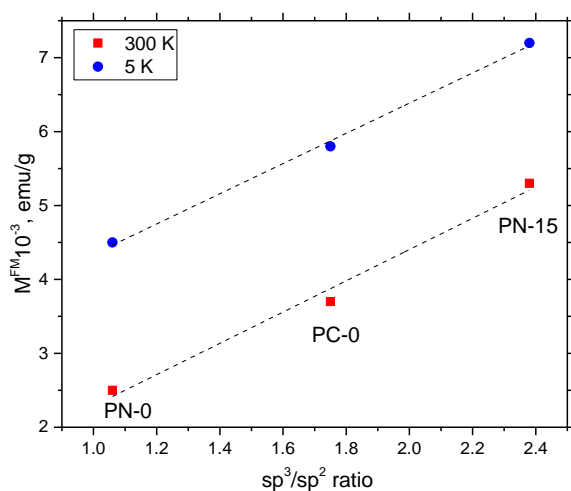


Рисунок 4.14 - Корреляционные зависимости намагниченности от соотношения sp^2/sp^3 углерода в образцах PN-0, PN-15 и PC-0 при 5 К (зеленая кривая) и при 300 К (синяя кривая).

Как отмечалось выше, образование sp^3 -связей, а также *Pyridinic*-N или *Pyridinic* - N, возможно благодаря дефектам в структуре углерода. Атом *Pyridinic* - N образует пентагональное кольцо с соседним атомом C после вакансии. Это означает, что необходимы не только вакансии, как в случае с *Pyridinic*-N, но и изменение конфигурации колец. Возможно и на это есть указания в литературе [154], что образование sp^3 -гибридизованных связей также способствует образованию *Pyridinic* - N. Таким образом, более высокий уровень гибридизации sp^3 может коррелировать с более высоким процентом *Pyridinic* - N.

Если сравнить магнитные свойства образцов, то можно увидеть, что при высоком содержании *Pyridinic* - N, но относительно низком соотношении sp^3/sp^2 образец PN-0 обладает наименьшей намагниченностью. Это говорит о том, что основным параметром, отвечающим за магнитное поведение в углеродных материалах, является количество sp^3 -связей, которые приводят к увеличению числа свободных π -орбиталей.

Полученные результаты позволили сформулировать **четвертое** научное положение, выносимое на защиту:

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/*Pyrolic* - N, что коррелирует с увеличением соотношения углеродных гибридизаций sp^3/sp^2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы диссертации сводятся к следующему:

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 PtL_3 -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 NK-XANES на их основе.

9. Спектральные особенности в энергетической области выше 403 эВ в NK-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 четырёхатомной конфигурации O=N–2C.

10. Спектральные особенности в области от 395 до 402 эВ в NK-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 NK-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.

Список литературы

1. Catalytic Activity of Carbon-Supported Pt Nanoelectrocatalysts. Why Reducing the Size of Pt Nanoparticles is Not Always Beneficial / I. N. Leontyev, S. V. Belenov, V. E. Guterman [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115 – № 13. – P. 5429-5434. – DOI: 10.1021/jp1109477.
2. Influence of adsorbates on the electronic structure, bond strain, and thermal properties of an alumina-supported pt catalyst / M. W. Small, S. I. Sanchez, N. S. Marinkovic [et al.] // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6 – № 6. – P. 5583-5595. – DOI: 10.1021/NN3015322.
3. Dekel, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells / D. R. Dekel // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Vol. 375 – P. 158-169. – DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2017.07.117.
4. Fe-carbon nitride “Core-shell” electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / K. Vezzù, A. B. Delpuch, E. Negro [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 222 – P. 1778-1791. – DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2016.11.093.
5. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction / L. Dai, Y. Xue, L. Qu [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 115 – № 11. – P. 4823-4892. – DOI: 10.1021/cr5003563.
6. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells / L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4 – № 3. – P. 1321-1326. – DOI: 10.1021/nn901850u.
7. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst / Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu [et al.] // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5 – № 1. – P. 1-8. – DOI: 10.1038/ncomms4783.
8. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review / N. M. Marković, T. J. Schmidt, V. Stamenković, P. N. Ross // *Fuel Cells*. – 2001. – Vol. 1 – № 2. – P. 105-116. – DOI: 10.1002/1615-6854(200107)1:2<105::AID-FUCE105>3.0.CO;2-9.
9. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces / V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz [et al.] // *Nature Materials*. — 2007. — Vol. 6, № 3. — P. 241-247. — DOI: 10.1038/nmat1840.
10. Wu, J. Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts // *Accounts of Chemical Research*. — 2013. — Vol. 46, № 8. — P. 1848-1857. — DOI: 10.1021/ar300359w.
11. Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability / V.R. Stamenković, B. Fowler, B.S. Mun [et al.] // *Science*. — 2007. — Vol. 315, № 5811. — P. 493–497. — DOI: 10.1126/science.1135941.

12. Özaslan, M. Pt-based core-shell catalyst architectures for oxygen fuel cell electrodes // *Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2013. — Vol. 4, № 19. — P. 3273-3291. — DOI: 10.1021/JZ4014135.
13. Core-shell compositional fine structures of dealloyed Pt(x)Ni(1-x) nanoparticles and their impact on oxygen reduction catalysis / L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser // *Nano letters*. — 2012. — Vol. 12 — № 10. — P. 5423-5430. — DOI: 10.1021/NL302995Z.
14. Antolini, E. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum–vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells / E. Antolini, R. R. Passos, E. A. Ticianelli // *Electrochimica Acta*. — 2002. — Vol. 48 — № 3. — P. 263-270. — DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00644-8.
15. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications / M. K. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim // *Electrochimica Acta*. — 2000. — Vol. 45 — № 25-26. — P. 4211-4217. — DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00553-3.
16. Xiong, L. Pt–M (M=Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells / L. Xiong, A. M. Kannan, A. Manthiram // *Electrochemistry Communications*. — 2002. — Vol. 4 — № 11. — P. 898-903. — DOI: 10.1016/S1388-2481(02)00485-X.
17. Salgado, J. R. C. Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells / J. R. C. Salgado, E. Antolini, E. R. Gonzalez // *Journal of Power Sources*. — 2005. — Vol. 141 — № 1. — P. 13-18. — DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2004.08.048.
18. Salgado, J. R. C. Pt-Co/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction in H₂/O₂ PEMFCs Synthesized by Borohydride Method / J. R. C. Salgado, E. Antolini, E. R. Gonzalez // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2004. — Vol. 151 — № 12. — P. A2143. — DOI: 10.1149/1.1819832
19. Near-monolayer platinum shell on core-shell nanocatalysts for high-performance direct methanol fuel cell / J. J. Wang, Y. T. Liu, I. L. Chen [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Vol. 118 — № 5. — P. 2253-2262. — DOI: 10.1021/jp408012d.
20. Effects of Pt Content on the Catalytic Performance of Co@Pt/C Core-Shell Structured Electrocatalysts / Z. Tian-Tian, L. I. N. Rui, Z. Lu [et al.] // *Acta Physico-Chimica Sinica*. — 2013. — Vol. 29 — № 08. — P. 1745-1752. — DOI: 10.3866/pku.whxb201305101.
21. Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core–shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts / D. Wang,

H. L. Xin, R. Hovden [et al.] // *Nature Materials*. – 2012. – Vol. 12 – № 1. – P. 81-87. – DOI: 10.1038/nmat3458.

22. Chaudhuri, R. G. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications / R. G. Chaudhuri, S. Paria // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112 – № 4. – P. 2373-2433. – DOI: 10.1021/cr100449n.

23. Zhu, H. Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell / H. Zhu, X. Li, F. Wang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36 – № 15. – P. 9151-9154. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.224.

24. Xiong, L. Effect of Atomic Ordering on the Catalytic Activity of Carbon Supported PtM (M=Fe, Co, Ni, and Cu) Alloys for Oxygen Reduction in PEMFCs / L. Xiong, A. Manthiram // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152 – № 4. – P. A697. – DOI: 10.1149/1.1862256.

25. Antolini, E. The stability of Pt–M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: A literature review and tests on a Pt–Co catalyst / E. Antolini, J. R. C. Salgado, E. R. Gonzalez // *Journal of Power Sources*. — 2006. — Vol. 160, № 2. — P. 957–968. — DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.006.

26. Dobos, D. *Electrochemical data : a handbook for electrochemists in industry and universities* / D. Dobos. // Elsevier Scientific Pub. Co. – 1975. – 339 P.

27. Harikumar, K. R. X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigations of Cu–Ni, Au–Ag, Ni–Pd, and Cu–Pd Bimetallic Clusters / K. R. Harikumar, S. Ghosh, C. N. R. Rao // *Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – Vol. 101 – № 4. – P. 536-540. – DOI: 10.1021/jp961906n.

28. Ammam, M. PtCu/C and Pt(Cu)/C catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity towards ethanol electrooxidation / M. Ammam, E. B. Easton // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Vol. 222 – P. 79-87. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.143.

29. Guterman, V. E. Opportunities to Improve the Stability and Activity of Electrocatalysts Based on Cu-Core – Pt-Shell Nanoparticles. / V. E. Guterman, S. V. Belenov, N. Y. Tabachkova // *In 5th European PEFC & H₂ Fuell Cell Forum*. – 2015. – P. 13-14.

30. Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles / V. E. Guterman, S. V. Belenov, A. Y. Pakharev [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41 – № 3. – P. 1609-1626. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.002.

31. Platinum Electrocatalysts Deposited onto Composite Carbon Black–Metal Oxide Support / I. N. Novomlinskiy, V. E. Guterman, M. V. Danilenko, V. A. Volochaev // Russian journal of electrochemistry. – 2019. – vol. 55 – № 7. – p. 690-700. – doi: 10.1134/s1023193519070097/metrics.
32. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction / E. A. Moguchikh, K. O. Paperzh, A. A. Alekseenko [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2022. – Vol. 52 – № 2. – P. 231-246. – DOI: 10.1007/s10800-021-01629-y/metrics.
33. Platinum-Containing Nanoparticles on N-Doped Carbon Supports as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction / A. Alekseenko, A. Pavlets, E. Moguchikh [et al.] // Catalysts. – 2022. – Vol. 12 – № 4. – Art. 414. – DOI: 10.3390/catal12040414/s1.
34. Технический углерод [Электронный ресурс] // Нефтепереработка — это просто! | Дзен. — URL: <https://dzen.ru/a/ZXiiO22-axk4dGaK> (дата обращения: 12.01.2025).
35. Bokhoven, J. A. van. X-ray absorption and X-ray emission spectroscopy: theory and applications / J. A. van Bokhoven, C. Lamberti // Chichester: John Wiley & Sons, 2016. — xviii, 614 p. — ISBN 978-1-118-84423-6. — DOI: 10.1002/9781118844243.
36. Theory and Analysis of XAFS / J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. Newville // XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces. – 2017. – P. 13-50. – DOI: 10.1007/978-3-319-43866-5_2.
37. Hydride phase formation in carbon supported palladium nanoparticle electrodes investigated using in situ EXAFS and XRD / A. Rose, S. Maniguet, R. J. Mathew [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – Vol. 5 – № 15. – P. 3220-3225. – DOI: 10.1039/b302956e.
38. In situ time resolved studies of hydride and deuteride formation in Pd/C electrodes via energy dispersive X-ray absorption spectroscopy / A. Rose, O. South, I. Harvey [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – Vol. 7 – № 2. – P. 366-372. – DOI: 10.1039/b412066c.
39. Reactivity of surface species in heterogeneous catalysts probed by in situ x-ray absorption techniques / S. Bordiga, E. Groppo, G. Agostini [et al.] // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113 – № 3. – P. 1736-1850. – DOI: 10.1021/CR2000898.
40. Fundamental aspects of ad-metal dissolution and contamination in low and medium temperature fuel cell electrocatalysis: A Cu based case study using in situ electrochemical X-ray absorption spectroscopy / Q. Jia, D. E. Ramaker, J. M. Ziegelbauer [et

al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117 – № 9. – P. 4585-4596. – DOI: 10.1021/jp311353u.

41. Genesis of Bimetallic Pt–Cu Clusters in Reverse Micelles Investigated by in Situ X-ray Absorption Spectroscopy / B.-J. Hwang, Y.-W. Tsai, L. S. Sarma [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2004. — Vol. 108, № 52. — P. 20427–20434. — DOI: 10.1021/jp045802l.

42. Frenkel, A. I. Applications of extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy to studies of bimetallic nanoparticle catalysts / A. I. Frenkel // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41 – № 24. – P. 8163-8178. – DOI: 10.1039/c2cs35174a.

43. Tuning Catalytic Performance through a Single or Sequential Post-Synthesis Reaction(s) in a Gas Phase / J. Shan, S. Zhang, T. Choksi [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7 – № 1. – P. 191-204. – DOI: 10.1021/acscatal.6b02054.

44. Subnanometer Substructures in Nanoassemblies Formed from Clusters under a Reactive Atmosphere Revealed Using Machine Learning / J. Timoshenko, A. Halder, B. Yang [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122 – № 37. – P. 21686-21693. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07952.

45. Quantification of Material Gradients in Core/Shell Nanocrystals Using EXAFS Spectroscopy / K. Boldt, S. Bartlett, N. Kirkwood, B. Johannessen // *Nano Letters*. – 2020. – Vol. 20 – № 2. – P. 1009-1017. – DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b04143.

46. Revealing the details of the surface composition of electrochemically prepared Au@Pd Core@Shell nanoparticles with in situ EXAFS / S. W. T. Price, J. M. Rhodes, L. Calvillo, A. E. Russell // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117 – № 47. – P. 24858-24865. – DOI: 10.1021/jp408493q.

47. Short range order in bimetallic nanoalloys: An extended X-ray absorption fine structure study / A. I. Frenkel, Q. Wang, S. I. Sanchez [et al.] // *Journal of Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 138 – № 6. – DOI: 10.1063/1.4790509/192596.

48. Core-Shell Structure of Palladium Hydride Nanoparticles Revealed by Combined X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction / A. L. Bugaev, A. A. Guda, K. A. Lomachenko [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121 – № 33. – P. 18202-18213. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04152.

49. Synthesis and structural characterization of iron-cementite nanoparticles encapsulated in carbon matrix / L. Avakyan, A. Manukyan, A. Bogdan [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2020. – Vol. 22 – № 1. – P. 1-18. – DOI: 10.1007/s11051-019-4698-8.

50. Core-shell PdCu bimetallic colloidal nanoparticles in Sonogashira cross-coupling reaction: mechanistic insights into the catalyst mode of action / D. N. Oleksyszyn, B. L. Albuquerque, D. D. O. Silva [et al.] // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12 – № 2. – P. 1171-1179. – DOI: 10.1039/c9nr09075d.
51. Atomic structure of bimetallic nanoparticles in PtAg/C catalysts: Determination of components distribution in the range from disordered alloys to «core-shell» structures / V. V. Pryadchenko, V. V. Srabionyan, E. B. Mikheykina [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119 – № 6. – P. 3217-3227. – DOI: 10.1021/jp512248y.
52. Ravel, B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2005. – Vol. 12 – № 4. – P. 537-541. – DOI: 10.1107/s0909049505012719.
53. Newville, M. Larch: An Analysis Package for XAFS and Related Spectroscopies / M. Newville // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2013. – Vol. 430 – № 1. – Art. 012007. – DOI: 10.1088/1742-6596/430/1/012007.
54. Resolution of interatomic distances in the study of local atomic structure distortions by energy-restricted x-ray absorption spectra / L. A. Bugaev, L. A. Avakyan, V. V. Srabionyan, A. L. Bugaev // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2010. – Vol. 82 – № 6. – DOI: 10.1103/PHYSREVB.82.064204.
55. Neder, R. B. PDF Analysis of Nanoparticles / R. B. Neder // *Structure from Diffraction Methods: Inorganic Materials Series*. – 2013. – P. 155-200. – DOI: 10.1002/9781118695708.
56. Applications of pair distribution function analyses to the emerging field of non-ideal metal-organic framework materials / C. Castillo-Blas, J. M. Moreno, I. Romero-Muñiz, A. E. Platero-Prats // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12 – № 29. – P. 15577-15587. – DOI: 10.1039/D0NR01673J.
57. Structure Analysis of Supported Disordered Molybdenum Oxides Using Pair Distribution Function Analysis and Automated Cluster Modelling: PDF Analysis of Supported Molybdenum Oxides / T.L. Christiansen, E.T.S. Kjær, A. Kovyakh [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. — 2020. — Vol. 53, № 1. — P. 148–158. — DOI: 10.1107/S1600576719016832.
58. Filipponi, A. X-ray-absorption spectroscopy and n -body distribution functions in condensed matter. I. Theory / A. Filipponi, A. D. Cicco, C. R. Natoli // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 52 – № 21. – P. 15122. – DOI: 10.1103/PhysRevB.52.15122.

59. Efficient simultaneous reverse Monte Carlo modeling of pair-distribution functions and extended x-ray-absorption fine structure spectra of crystalline disordered materials / K. Németh, K. W. Chapman, M. Balasubramanian [et al.] // *Journal of Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 136 – № 7. – DOI: 10.1063/1.3684547/190743.
60. Probing Atomic Distributions in Mono- and Bimetallic Nanoparticles by Supervised Machine Learning / J. Timoshenko, C. J. Wrasman, M. Luneau [et al.] // *Nano Letters*. – 2019. – Vol. 19 – № 1. – P. 520-529. – DOI: 10.1021/ACS.NANOLETT.8B04461.
61. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis / D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. V. Dorssen, D. E. Ramaker // *Topics in Catalysis*. – 2000. – Vol. 10 – № 3. – P. 143-155. – DOI: 10.1023/A:1019105310221.
62. A Combined Fit of Total Scattering and Extended X-ray Absorption Fine Structure Data for Local-Structure Determination in Crystalline Materials / V. Krayzman, I. Levin, J.C. Woicik [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. — 2009. — Vol. 42, № 5. — P. 867–877. — DOI: 10.1107/S0021889809023541.
63. Advancing reverse Monte Carlo structure refinements to the nanoscale / M. Eremenko, V. Krayzman, A. Gagin, I. Levin // *Journal of Applied Crystallography*. – 2017. – Vol. 50 – № 6. – P. 1561-1570. – DOI: 10.1107/S1600576717013140.
64. Synthesis of core-shell silver-platinum nanoparticles, improving shell integrity / S. Wojtysiak, J. Solla-Gullón, P. Dłuzewski, A. Kudelski // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – Vol. 441 – P. 178-183. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.09.008.
65. A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL / V. Dyadkin, P. Pattison, V. Dmitriev, D. Chernyshov // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2016. – Vol. 23 – № 3. – P. 825-829. – DOI: 10.1107/S1600577516002411.
66. Oezaslan, M. PtCu₃, PtCu and Pt₃Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media / M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. – Vol. 159 – № 4. – P. B444-B454. – DOI: 10.1149/2.106204jes.
67. Lowering of ordering temperature for fct Fe–Pt in Fe/Pt multilayers / Y. Endo, N. Kikuchi, O. Kitakami, Y. Shimada // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 89 – № 11. – P. 7065-7067. – DOI: 10.1063/1.1357150.
68. Ordered PdCu-Based Nanoparticles as Bifunctional Oxygen-Reduction and Ethanol-Oxidation Electrocatalysts / K. Jiang, P. Wang, S. Guo [et al.] // *Angewandte Chemie*

International Edition. – 2016. – Vol. 55 – № 31. – P. 9030-9035. – DOI: 10.1002/anie.201603022.

69. Size-Dependent Disorder–Order Transformation in the Synthesis of Monodisperse Intermetallic PdCu Nanocatalysts / C. Wang, D. P. Chen, X. Sang [et al.] // ACS Nano. – 2016. – Vol. 10 – P. 15. – DOI: 10.1021/acsnano.6b02669.

70. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction / C. W. B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu [et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 173 – № 2. – P. 891-908. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.028.

71. Zizak, I. The mySpot beamline at BESSY II / I. Zizak // Journal of large-scale research facilities JLSRF. – 2016. – Vol. 2 – Art. A102. – DOI: 10.17815/JLSRF-2-113.

72. Newville, M. *IFEFFIT*: interactive XAFS analysis and *FEFF* fitting / M. Newville // Journal of Synchrotron Radiation. – 2001. – Vol. 8 – № 2. – P. 322-324. – DOI: 10.1107/s0909049500016964.

73. Jacobsen, K. W. A semi-empirical effective medium theory for metals and alloys / K. W. Jacobsen, P. Stoltze, J. K. Nørskov // Surface Science. – 1996. – Vol. 366 – № 2. – P. 394-402. – DOI: 10.1016/0039-6028(96)00816-3.

74. Bahn, S. R. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code / S. R. Bahn, K. W. Jacobsen // Computing in Science and Engineering. – 2002. – Vol. 4 – № 3. – P. 56-66. – DOI: 10.1109/5992.998641.

75. The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms / A. H. Larsen, J. Jø. Mortensen, J. Blomqvist [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – Vol. 29 – № 27. – P. 273002. – DOI: 10.1088/1361-648X/AA680E.

76. Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – Vol. 81 – № 1. – P. 511-519. – DOI: 10.1063/1.447334.

77. Atomic structure of PtCu nanoparticles in PtCu/C catalysts from EXAFS spectroscopy data / V. V. Srabionyan, V. V. Pryadchenko, A. A. Kurzin [et al.] // Physics of the Solid State. – 2016. – Vol. 58. – № 4. – P. 752-762. – DOI: 10.1134/S1063783416040247.

78. Asbrink, S. A Refinement of the Crystal Structure of Copper(II) Oxide with a Discussion of Some Exceptional E.S.D.'s / S. Asbrink, L.-J. Norrby // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — 1970. — Vol. 26, №. 1. — P. 8–15. — DOI: 10.1107/S0567740870001838.

79. Construction of three-dimensional models of bimetallic nanoparticles based on X-ray absorption spectroscopy data / L. A. Avakyan, V. V. Srabionyan, V. V. Pryadchenko [et al.] // *Optics and Spectroscopy*. – 2016. – Vol. 120 – № 6. – P. 926-932. – DOI: 10.1134/S0030400X16060035.
80. Galanis, N. V. Structure and mechanical properties of ultra-nanocrystalline diamond and nanocrystalline Cu from atomistic simulations / N. V. Galanis, I. N. Remediakis, G. Kopidakis // *Mechanics of Materials*. – 2013. – Vol. 67 – P. 79-85. – DOI: 10.1016/J.MECHMAT.2013.07.019.
81. Hamouda, A. B. H. Effect of deposition rate and NNN interactions on adatoms mobility in epitaxial growth / A. B. H. Hamouda // *Surface Science*. – 2017. – Vol. 661 – P. 42-48. – DOI: 10.1016/J.SUSC.2017.03.001.
82. Heino, P. Molecular-dynamics study of mechanical properties of copper / P. Heino, H. Häkkinen, K. Kaski // *Europhysics Letters*. – 1998. – Vol. 41 – № 3. – P. 273. – DOI: 10.1209/EPL/I1998-00142-5.
83. Jacobsen, J. Island shapes in homoepitaxial growth of Pt(111) / J. Jacobsen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov // *Surface Science*. – 1996. – Vol. 359 – № 1-3. – P. 37-44. – DOI: 10.1016/0039-6028(96)00365-2.
84. Maca, F. Energy barriers for diffusion on stepped Pt(111) surface / F. Maca, M. Kotrla, O. S. Trushin // *Vacuum*. – 1999. – Vol. 54 – № 1-4. – P. 113-117. – DOI: 10.1016/S0042-207X(98)00445-X.
85. Deposition and Surface Dynamic of Metals Studied by the Embedded-Atom Molecular Dynamics Method / M. Katagiri, A. Miyamoto, T. R. Coley [et al.] // *Molecular Simulation*. – 1996. – Vol. 17 – № 1. – P. 1-19. – DOI: 10.1080/08927029608024090.
86. Iwasa, T. Theoretical Investigation of Optimized Structures of Thiolated Gold Cluster $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^+$ / T. Iwasa, K. Nobusada // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2006. – Vol. 111 – № 1. – P. 45-49. – DOI: 10.1021/JP063532W.
87. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure / A. A. Alekseenko, V. E. Guterman, S. V. Belenov [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43 – № 7. – P. 3676-3687. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.143.
88. Synthesis of PtCu/C Electrocatalysts with Different Structures and Study of Their Functional Characteristics / S. V. Belenov, V. E. Guterman, N. Y. Tabachkova [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 54 – № 12. – P. 1209-1221. – DOI: 10.1134/s1023193518130062.

89. Atomic structure of PtCu nanoparticles in PtCu/C catalysts prepared by simultaneous and sequential deposition of components on carbon support / L. A. Bugaev, V. V. Srabionyan, V. V. Pryadchenko [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Vol. 712 – № 1. – P. 012048. – DOI: 10.1088/1742-6596/712/1/012048.
90. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra / S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov [et al.] // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 52 – № 4. – P. 2995. – DOI: 10.1103/PhysRevB.52.2995.
91. Review of force fields and intermolecular potentials used in atomistic computational materials research / J. A. Harrison, J. D. Schall, S. Maskey [et al.] // *Applied Physics Reviews*. – 2018. – Vol. 5 – № 3. – DOI: 10.1063/1.5020808/123935.
92. Avakyan, L. A. Python Scripts for Bimetallic Nanoparticle Modelling [Electronic resource] // GitHub repository. — 2023. — URL: <https://github.com/lavakyan/ase-bimetail> (дата обращения: 10.06.2021).
93. Data and scripts for RDF recognition of nanoparticles architecture [Electronic resource] / L. Avakyan, D. Tolchina, V. Barkovski [et al.] // *Mendeley Data*. – 2022. – Vol. 2. – DOI: 10.17632/3SCZRVRWYM.2.
94. Plessow, P. N. The transformation of cuboctahedral to icosahedral nanoparticles: atomic structure and dynamics / P. N. Plessow // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 22 – № 23. – P. 12939-12945. – DOI: 10.1039/D0CP01651A.
95. Oxygen Reduction Activities of Strained Platinum Core-Shell Electrocatalysts Predicted by Machine Learning / M. Rück, B. Garlyyev, F. Mayr [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 11 – № 5. – P. 1773-1780. – DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c00214.
96. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21 – № 39. – P. 395502. – DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
97. Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids / G. X. Zhang, A. M. Reilly, A. Tkatchenko, M. Scheffler // *New Journal of Physics*. – 2018. – Vol. 20 – № 6. – P. 063020. – DOI: 10.1088/1367-2630/AAC7F0.
98. Shapeev, A. V. Validation of moment tensor potentials for fcc and bcc metals using EXAFS spectra / A. V. Shapeev, D. Bocharov, A. Kuzmin // *Computational Materials Science*. – 2022. – Vol. 210 – P. 111028. – DOI: 10.1016/J.COMMATSCI.2021.111028.

99. Supervised Machine Learning Algorithms: Classification and Comparison / O. F.Y, A. J.E.T, A. O [et al.] // *International Journal of Computer Trends and Technology*. – 2017. – Vol. 48 – № 3. – P. 128-138. – DOI: 10.14445/22312803/IJCTT-V48P126.
100. He, Z. Nanoparticles in ionic liquids: interactions and organization / Z. He, P. Alexandridis // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17 – № 28. – P. 18238-18261. – DOI: 10.1039/C5CP01620G.
101. The Mechanical Behaviors of Polyethylene/Silver Nanoparticle Composites: an Insight from Molecular Dynamics study / C. H. Su, H. L. Chen, S. P. Ju [et al.] // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10 – № 1. – P. 1-14. – DOI: 10.1038/s41598-020-64566-4.
102. Dönmez P. [Review of:] Introduction to Machine Learning, 2nd ed., by E. Alpaydm // *Natural Language Engineering*. — 2013. — Vol. 19, №. 2. — P. 285–288. — DOI: 10.1017/S1351324912000290.
103. Scikit-learn: Machine Learning in Python / F. Pedregosa, V. Michel, O. Grisel [et al.] // *Journal of Machine Learning Research*. – 2011. – Vol. 12. – P. 2825-2830. — DOI: 10.48550/arXiv.1201.0490.
104. Derczynski L. Complementarity, F-score, and NLP Evaluation // *Proceedings of the 10th International Conference on Language Resources and Evaluation (LREC'16) / European Language Resources Association (ELRA)*. — 2016. — P. 261–266. — URL: <https://aclanthology.org/L16-1266/>.
105. Scikit-learn: Machine Learning in Python [Electronic resource] : official documentation. — URL: <https://scikit-learn.org/stable/index.html> (accessed: 10.01.2025). — Text: electronic.
106. Understanding X-ray absorption spectra by means of descriptors and machine learning algorithms / A. A. Guda, S. A. Guda, A. Martini [et al.] // *npj Computational Materials*. – 2021. – Vol. 7 – № 1. – P. 1-13. – DOI: 10.1038/s41524-021-00664-9.
107. Korolev, V. V. Magnetocaloric Effect In Carbon-Containing Compounds / V. V. Korolev, T. N. Lomova, A. G. Ramazanova // *Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*. – 2019. – Vol. 11 – № 2. – P. 199-216. – DOI: 10.17725/rensit.2019.11.199.
108. Ferromagnetism in oriented graphite samples / P. Esquinazi, A. Setzer, R. Höhne [et al.] // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66 – № 2. – P. 024429. – DOI: 10.1103/PhysRevB.66.024429.

109. Correlation between the vacancy defects and ferromagnetism in graphite / X. Yang, H. Xia, X. Qin [et al.] // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47 – № 5. – P. 1399-1406. – DOI: 10.1016/j.carbon.2009.01.032.
110. Realization of ferromagnetic graphene oxide with high magnetization by doping graphene oxide with nitrogen / Y. Liu, N. Tang, X. Wan [et al.] // *Scientific Reports*. — 2013. — Vol. 3. — Art. 2566. — DOI: 10.1038/srep02566.
111. Multifield-tunable magneto-optical effects in electron- and hole-doped nitrogen-graphene crystals / X. Zhou, F. Li, Y. Xing, W. Feng // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – Vol. 7 – № 11. – P. 3360-3368. – DOI: 10.1039/C9TC00315K.
112. Strong ferromagnetism of g-C₃N₄ achieved by atomic manipulation / L. Du, B. Gao, S. Xu, Q. Xu // *Nature Communications*. – 2023. – Vol. 14 – № 1. – Art. 2015. – DOI: 10.1038/s41467-023-38012-8.
113. Ovchinnikov, A. A. Organic ferromagnets. New results / A. A. Ovchinnikov, V. N. Spector // *Synthetic Metals*. – 1988. – Vol. 27 – № 3-4. – P. 615-624. – DOI: 10.1016/0379-6779(88)90208-1.
114. Al-Hajri, W. Review on Recent Applications of Nitrogen-Doped Carbon Materials in CO₂ Capture and Energy Conversion and Storage / W. Al-Hajri, Y. D. Luna, N. Bensalah // *Energy Technology*. – 2022. – Vol. 10 – № 12. – DOI: 10.1002/ENTE.202200498.
115. Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application / A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4 – № 11. – P. 6337-6342. – DOI: 10.1021/NN101926G.
116. Wang, H. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications / H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang // *ACS Catalysis*. – 2012. – Vol. 2 – № 5. – P. 781-794. – DOI: 10.1021/CS200652Y.
117. Graphene-based composites / X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41 – № 2. – P. 666-686. – DOI: 10.1039/C1CS15078B.
118. Makarova, T. L. Magnetic properties of carbon structures / T. L. Makarova // *Semiconductors*. – 2004. – Vol. 38 – № 6. – P. 615-638. – DOI: 10.1134/1.1766362.
119. Structure and Magnetism of Few-Layer Nanographene Clusters in Carbon Microspheres / A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2022. – Vol. 126. – № 1. – P. 493-504. – DOI: 10.1021/ACS.JPCC.1C06748.
120. Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method / J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen [et al.] //

Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – Vol. 22 – № 25. – Art. 253202. – DOI: 10.1088/0953-8984/22/25/253202.

121. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons / G. Z. Magda, X. Jin, I. Hagymási [et al.] // Nature. – 2014. – Vol. 514 – № 7524. – P. 608-611. – DOI: 10.1038/nature13831.

122. Xu, K. Electron spin magnetism of zigzag graphene nanoribbon edge states / K. Xu, P. D. Ye // Applied Physics Letters. – 2014. – Vol. 104 – № 16. – DOI: 10.1063/1.4872377.

123. Magnetism in Nonplanar Zigzag Edge Termini of Graphene Nanoribbons / X. Xu, K. Sun, A. Ishikawa [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2023. – Vol. 62 – № 24. – Art. e202302534. – DOI: 10.1002/anie.202302534.

124. Lee, S.-M. Analysis of Activation Process of Carbon Black Based on Structural Parameters Obtained by XRD Analysis / S.-M. Lee, S.-H. Lee, J.-S. Roh // Crystals. – 2021. – Vol. 11 – № 2. – DOI: 10.3390/cryst11020153.

125. Mesoporous soft carbon as an anode material for sodium ion batteries with superior rate and cycling performance / B. Cao, H. Liu, B. Xu [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2016. — Vol. 4, No. 17. — P. 6472–6478. — DOI: 10.1039/C6TA00950F.

126. Lascovich, J. C. Evaluation of the sp²/sp³ ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES / J. C. Lascovich, R. Giorgi, S. Scaglione // Applied Surface Science. – 1991. – Vol. 47 – № 1. – P. 17-21. – DOI: 10.1016/0169-4332(91)90098-5.

127. Direct evaluation of the sp³ content in diamond-like-carbon films by XPS / P. Merel, M. Tabbal, M. Chaker [et al.] // Applied Surface Science. – 1998. – Vol. 136 – № 1-2. – P. 105-110. – DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00319-5.

128. Determination of sp² and sp³ phase fractions on the surface of diamond films from C1s, valence band X-ray photoelectron spectra and CKVV X-ray-excited Auger spectra / A. T. Kozakov, A. G. Kochur, N. Kumar [et al.] // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 536 – Art. 147807. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147807.

129. A.P, P. M. N. D. Comparison of X-ray-excited Auger Lineshapes of Graphite, Polyethylene and Diamond / P. M. N. D. A.P // Surface and Interface Analysis. – 1996. – T. 28. – № 8. – C. 517-521.

130. Magnetic properties of N-doped graphene with high Curie temperature / Q. Miao, L. Wang, Z. Liu [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6 – № 1. – P. 1-10. – DOI: 10.1038/srep21832.

131. Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide / X. Li, H. Wang, J. T. Robinson [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131 – № 43. – P. 15939-15944. – DOI: 10.1021/ja907098f.
132. Kim, H. Robust ferromagnetism in hydrogenated graphene mediated by spin-polarized pseudospin / H. Kim, J. Bang, J. Kang // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8 – № 1. – Art. 13940. – DOI: 10.1038/s41598-018-31934-0.
133. Friction anisotropy in boronated graphite / N. Kumar, R. Radhika, A. T. Kozakov [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 324 – P. 443-454. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.10.136.
134. Estrade-Szwarczopf, H. XPS photoemission in carbonaceous materials: A “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak / H. Estrade-Szwarczopf // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42 – № 8. – P. 1713-1721. – DOI: 10.1016/j.carbon.2004.03.005.
135. Humidity-dependent friction mechanism in an ultrananocrystalline diamond film / N. Kumar, R. Ramadoss, A. T. Kozakov [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – Vol. 46 – № 27. – Art. 275501. – DOI: 10.1088/0022-3727/46/27/275501.
136. Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy / Y. Yamada, J. Kim, S. Matsuo, S. Sato // *Carbon*. – 2014. – Vol. 70 – P. 59-74. – DOI: 10.1016/J.CARBON.2013.12.061.
137. Электронная структура азотсодержащих углеродных нанотрубок, облученных ионами аргона: исследование методами РФЭС и XANES / С. Н. Несов, П. М. Корусенко, В. В. Болотов [et al.] // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59 – № 10. – С. 2006. – DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44972.126.
138. X-ray photoelectron spectroscopic studies of PAN-based ordered mesoporous carbons (OMC) / C. Weidenthaler, A. H. Lu, W. Schmidt, F. Schüth // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 88 – № 1-3. – P. 238-243. – DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2005.09.015.
139. Searching for magnetism in pyrrolic N-doped graphene synthesized via hydrothermal reaction / J. Li, X. Li, P. Zhao [et al.] // *Carbon*. – 2015. – Vol. 84 – № 1. – P. 460-468. – DOI: 10.1016/J.CARBON.2014.12.024.
140. Origin of N 1s spectrum in amorphous carbon nitride obtained by X-ray photoelectron spectroscopy / R. Ohta, K. H. Lee, N. Saito [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 434 – № 1-2. – P. 296-302. – DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00457-7.

141. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors / L. F. Chen, X. D. Zhang, H. W. Liang [et al.] // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6 – № 8. – P. 7092-7102. – DOI: 10.1021/NN302147S.
142. XPS Structural studies of nano-composite non-platinum electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells / K. Artyushkova, S. Levendosky, P. Atanassov, J. Fulghum // *Topics in Catalysis*. – 2007. – Vol. 46 – № 3-4. – P. 263-275. – DOI: 10.1007/S11244-007-9002-Y.
143. Ferrari, A. C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61 – № 20. – P. 14095-14107. – DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
144. Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy / W. G. Cui, Q. B. Lai, L. Zhang, F. M. Wang // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205 – № 7. – P. 1995-1999. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.093.
145. Joly, Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation / Y. Joly // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 63 – № 12. – P. 125120. – DOI: 10.1103/PhysRevB.63.125120.
146. Electronic structure differences between H₂-, Fe-, Co-, and Cu-phthalocyanine highly oriented thin films observed using NEXAFS spectroscopy / T. M. Willey, M. Bagge-Hansen, J. R. I. Lee [et al.] // *Journal of Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 139 – № 3. – DOI: 10.1063/1.4811487.
147. IFEFFIT [Electronic resource] : software package for X-ray absorption spectroscopy analysis. — Chicago : University of Chicago, 2025. — URL: <https://cars.uchicago.edu/ifeffit/> (дата обращения: 20.01.2025). — Text: electronic.
148. NanoPES Photoelectron Beamline of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source / A. M. Lebedev, K. A. Menshikov, V. G. Nazin [et al.] // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2021. – Vol. 15 – № 5. – P. 1039-1044. – DOI: 10.1134/S1027451021050335.
149. Synchrotron based NEXAFS study on nitrogen doped hydrothermal carbon: Insights into surface functionalities and formation mechanisms / K. G. Latham, M. I. Simone, W. M. Dose [et al.] // *Carbon*. – 2017. – Vol. 114 – P. 566-578. – DOI: 10.1016/J.CARBON.2016.12.057.
150. Atomic Structure of Cu Centers in Mordenite Formed by Interaction of Copper Chloride with H-MOR Zeolite and Temperature Treatment / V. V. Srabionyan,

G. B. Sukharina, T. I. Kurzina [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125 – № 46. – P. 25867-25878. – DOI: 10.1021/ACS.JPCC.1C08240.

151. Atomic structure and optical properties of color centers of silver in AgAu/glass irradiated by UV laser / V. V. Srabionyan, L. A. Avakyan, V. A. Durymanov [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2023. – Vol. 179 – P. 111412. – DOI: 10.1016/J.JPCS.2023.111412.

152. Nagasaka, M. Intermolecular Interactions of Pyridine in Liquid Phase and Aqueous Solution Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy / M. Nagasaka, H. Yuzawa, N. Kosugi // *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*. – 2018. – Vol. 232 – № 5-6. – P. 705-722. – DOI: 10.1515/ZPCH-2017-1054.

153. A green route to prepare metal-free phthalocyanine crystals with controllable structures by a simple solvothermal method / D. Li, P. Zhang, S. Ge [et al.] // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11 – № 50. – P. 31226-31234. – DOI: 10.1039/D1RA04064B.

154. Havigh, R. S. A comprehensive study on the effect of carbonization temperature on the physical and chemical properties of carbon fibers / R. S. Havigh, H. M. Chenari // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12 – № 1. – P. 10704. – DOI: 10.1038/s41598-022-15085-x.

Приложение А. 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 твёрдого тела. – 2024. – Т. 66, № 3. – С. 452–459. – DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57488.244. K1

Английский перевод: Atomic and electronic structure of nitrogen-doped nanographene clusters by combined XPS and XAFS analysis / **D. B. Tolchina**, L. A. Avakyan, V. V. Srabionyan, H. Gyulasaryan [et al.] // Physics of the Solid State. – 2024. – Vol. 66, No. 3. – P. 438–445. – DOI: 10.61011/PSS.2024.03.57948.244.

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. K1

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. K1

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/ФТТ.2017.08.44771.43. K1

Английский перевод: The effect of thermal treatment on the atomic structure of core–shell PtCu nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts / V. V. Pryadchenko, S. V. Belenov, **D. B. Shemet** [et al.] // Physics of the Solid State. – 2017. – Vol. 59, No. 8. – P. 1666–1673. – DOI: 10.1134/S1063783417080200.

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 – 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

Английский перевод: Continuum model of bimetallic nanoparticles for calculating partial coordination numbers / **D. B. Shemet**, V. V. Pryadchenko, V. V. Srabionyan, K. E. Bdoyan // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2016. – Vol. 80., No. 11. – P. 1354–1357. – DOI:10.3103/S1062873816110277.

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 координатных 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. О कोरोков, 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_а и № 18-32-00632 мол_а) и Южного федерального университета (Грант № ВнГр-07/2017-06).

Приложение Б. Список используемых обозначений и сокращений

Методы исследования:

EXAFS – спектроскопия Протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (англ. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

XANES – спектроскопия рентгеновского поглощения (англ. *X-ray Absorption Near Edge Structure*).

XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

TEM (ПЭМ) – просвечивающая электронная микроскопия (англ. *Transmission Electron Microscopy*).

SEM (СЭМ) – сканирующая электронная микроскопия.

STEM (СПЭМ) – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (англ. *Scanning TEM*).

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (англ. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).

XRD - рентгеноструктурный анализ (англ. X-ray Diffraction).

DFT – теория функционала плотности (англ. density functional theory).

РФА – рентгенофазовый анализ.

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ.

Материалы и структуры:

РВК – реакция восстановления кислорода.

ГЦК – гранецентрированная кубическая решётка.

D (111) – средний размер кристаллитов по плоскости (111), нм.

D_{ср} – средний размер наночастиц, нм.

Химические термины:

Pyridinic-N – пиридиновый азот (трёхатомная конфигурация C-N-C).

Pyrrolic-N – пиррольный азот (трёхатомная C-N-C в пятичленном цикле).

Quaternary-N – четырёхкоординированный азот (O=N-2C).

Cu@Pt – образец со структурой «ядро – оболочка» с медным ядром и платиновой оболочкой.

Pt@Cu – образец со структурой «ядро – оболочка» с платиновым ядром и медной оболочкой.

PtCu_grad - образец со структурой «градиент» с медным ядром.

PtCu_sim - образец со структурой «твёрдый раствор», полученный в результате одновременного осаждения атомов платины и меди.

PtCu_seq - образец со структурой «твёрдый раствор», полученный в результате последовательного двухэтапного осаждения атомов платины и меди.

Благодарности

Данная работа выполнена на кафедре теоретической и вычислительной физики ЮФУ под руководством профессора Леона Александровича Авакяна.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю за постоянное внимание к работе, ценные советы и всестороннюю поддержку на всех этапах исследования.

Особую благодарность автор выражает Василию Владимировичу Прядченко, своему первому научному руководителю, который вовлёл её в научную деятельность и заложил основы исследовательской работы.

Автор также искренне благодарит Василия Валерьевича Срабионяна, Анаиду Луспароновну Шагинян, Владимира Вадимовича Барковского за помощь при проведении расчётов и ценные замечания.

Отдельная признательность профессору Лусегену Арменаковичу Бугаеву за плодотворные обсуждения и помощь в формулировке основных положений, выносимых на защиту.

Автор также признателен коллегам и сотрудникам кафедры за поддержку, дружескую атмосферу и вдохновляющее сотрудничество.