

О Т З Ы В

**официального оппонента на диссертационную работу
Андрюшечкина Бориса Владимировича «Структурные фазовые
переходы на поверхности металлов при взаимодействии с
галогенами», представленную на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 –
Физика конденсированного состояния.**

1. Актуальность избранной темы.

Диссертационная работа посвящена исследованию структурных фазовых переходов на поверхности металлов группы Ib (Cu, Ag, Au) при воздействии галогенов (Cl, I), которые обладают способностью хемосорбироваться с достаточно высокой прочностью связи и, тем самым, обеспечивать сильное взаимодействие металл-галоген. Вследствие реализации этого явления стало возможным экспериментальное изучение особенностей формирования адсорбционных слоев на поверхности металлов и изучение наноструктур на их поверхности. Поскольку изучение адсорбционных слоев во всем диапазоне покрытий сопряжено с реализацией поверхностных фазовых переходов, то создание техники и методик наблюдения и способов контроля микроструктурных особенностей фазовых переходов на субатомном уровне является необходимым условием выполнения данного исследования. В связи с этим выбор диссертантом систем галоген-металл для исследования поверхностных фазовых переходов и выявления общих закономерностей их осуществления является актуальным и обоснованным.

2. Степень обоснованности научных положений и выводов.

Обоснованность научных положений и выводов диссертации не вызывает сомнений и основывается, во-первых, на применении разработанной с участием диссертанта техники СТМ-исследований, способной достигать атомарного и суб-атомарного разрешения. Кроме того, для увеличения пространственного разрешения и увеличения стабильности записи СТМ-изображений была применена крио-техника, что в итоге позволило получать изображения высокого качества с визуализацией всех деталей структур. Вторым важным фактором, обеспечивающим обоснованность научных

положений и выводов, является применение методов предварительной подготовки образцов и контроля качества поверхности граней металлов, таких как ЭОС и ДМЭ. В совокупности такая комбинация методов позволила получать структурно определенные поверхности высокой степени чистоты и проводить воспроизводимые эксперименты. В-третьих, в диссертации применяется сопоставление экспериментальных СТМ-данных и теоретически рассчитанных с применением метода ТФП структур, которое эффективно применяется для выбора однозначных или наиболее реалистичных моделей структур.

3. Оценка достоверности и новизны исследования.

Достоверность результатов плотно связана с комплексным характером выполненного исследования. Во-первых, автор использовал ряд мощных методов структурной и спектральной диагностики поверхности металлов, которые дополняли друг друга и позволяли вместе сделать надёжные выводы. Во-вторых, автор диссертации имеет глубокие знания в своей области и активно применял их при обсуждении результатов, что позволило ему устанавливать границу между известными сведениями и своими оригинальными результатами. Тщательное обсуждение диссертантом результатов собственных исследований в сопоставлении с литературными данными также обеспечило достоверность результатов. Следует отметить, что для достоверности получаемых результатов большую роль играет использование сверхглубокого вакуума и гелиевых температур. Данная экспериментальная методика позволяет существенно улучшить пространственное разрешение метода СТМ и, соответственно, более точно зафиксировать изображения и, тем самым, более однозначно интерпретировать результаты. Наконец, степень достоверности результатов является высокой также вследствие обширного представления и обсуждения результатов на научных конференциях.

Новизна работы заключается в том, что впервые проведены детальные и систематические исследования взаимодействия галогенов (Cl, I) с активными металлами (Cu, Ag, Au) во всем диапазоне покрытий и с применением большого набора граней. На начальных стадиях взаимодействия обнаружены краудионы, играющие ключевую роль при переходе из соразмерной в несопоставимую фазу. Также новым результатом является обнаружение доменных стенок и выявление их роли в процессе взаимодействия галогенов на поверхности грани (110) Cu и Ag. Тщательно исследовано поведение адсорбционных слоев галогенов при покрытиях, близких к насыщению, и

показаны их превращения в слои поверхностных химических соединений слоевого строения. Кроме того, проведённая диссертантом детализация изображений методом крио-СТМ позволила по-новому оценить и откорректировать ряд известных из литературы структур.

4. Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Полученные в диссертационной работе результаты имеют большую фундаментальную значимость для конденсированного состояния материи и науки о фазовых переходах поверхности при воздействии галогенов. Использование передовых экспериментальных (СТМ) и теоретических (ТФП) методов установления локальных структурных и фазовых превращений на поверхности граней металлов группы Ib создает основу для дальнейшего развития общей теории фазовых переходов.

В диссертации взаимодействие галогенов с поверхностью граней металлов исследовано детально в широком диапазоне покрытий, включая сверхмонослойные. Такая детализация открывает хорошие перспективы для использования полученного знания в физикохимии, в частности, в каталитической химии. Известно, что в катализе металлы группы Ib (Cu, Ag и Au) играют большую роль, выступая как активные компоненты катализаторов окисления, в то время как хлор применяется как промотирующая добавка. Так в реакции парциального окисления этилена на серебре, являющейся высокотоннажным процессом промышленного катализа, до сих пор не выяснена роль хлора как промотора, увеличивающего селективность по целевому продукту на 10-20%. Однако, до сих пор не выяснен механизм действия хлора на серебро и не ясны теоретические аспекты его воздействия. В качестве подтверждения важности хлорного промотирования можно привести тот факт, что в программе Европейского каталитического конгресса в Германии 2019 г. значился ключевой доклад по воздействию хлора на каталитические свойства промышленных серебряных катализаторов. В связи с этим обнаруженная и доказанная структура Ag_3Cl_7 , которую можно рассматривать как адсорбцию атомарного хлора на кластерах Ag_3Cl_6 , может быть ключевым активным центром и для адсорбции кислорода. Можно полагать, что адсорбированные атомы кислорода на кластерах Ag_3Cl_6 , могут приобретать электрофильные свойства вследствие сильного поляризующего влияния атомов хлора на верхний слой атомов серебра в структуре Ag_3 . Именно образование электрофильного кислорода на серебре является большой теоретической и

практической проблемой катализа в построении адекватной модели механизма реакции эпексидирования.

Таким образом, результаты данной диссертации открывают новые подходы для решения фундаментальных проблем каталитической химии и для прикладного применения в окислительном гетерогенном катализе.

5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертации являются весьма детальными и конкретными. Для каждой грани каждого металла были приведены конкретные структуры и проведена четкая их идентификация. В результате, данную диссертацию можно рассматривать как своего рода атлас поверхностных структур, возникающих при галогенировании. Кроме того, результаты галогенирования могут быть использованы в каталитической химии, когда галогены используются как про моторы каталитических свойств в реакциях окисления (Cl при окислении CO на Au, Cl при окислении этилена на Ag).

6. Оценка содержания диссертации, ее завершенность, достоинства и недостатки.

Диссертационная работа выполнена и оформлена по классическому образцу. Диссертация состоит из Введения, 6 глав Обзора литературы и экспериментальных и теоретических результатов, Заключения, Списка сокращений и условных обозначений, а также Списка цитированной литературы. Объем диссертации состоит из 333 страниц, 141 рисунка и 16 таблиц. Список цитированной литературы состоит из 328 наименований.

Во введении описаны актуальность и степень разработанности темы исследований, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна, значимость и практическая ценность. Также подробно изложена методология и применение методов исследования, приведены положения, выносимые на защиту, а также достоверность полученных результатов. Апробация работы проведена на многих Международных и Всероссийских научных конференциях

В обзоре литературы (Глава 1) подробно рассмотрены ранее изученные системы твердого тела и взаимодействия газов с поверхностями с акцентом на использование адсорбции галогенов на металлах.

В Главах 2-6 детально структурированы и подробно описаны экспериментальные измерения структур, рассмотрены и обсуждены все наблюдаемые состояния адсорбционных слоев и фазовые переходы между ними. В конце каждой главы приведено краткое Заключение. Такое построение в описании результатов следует признать удачным. В результате прочтения диссертации по ходу изложения материала для читателя снимаются практически все возможные вопросы, и диссертация дает ответы в рамках поставленных целей и задач.

Таким образом, представленная диссертационная работа является законченным и цельным научным исследованием, в котором получены результаты, имеющие общенаучное значение для физики конденсированного состояния, так и множество конкретных результатов, которыми могут руководствоваться экспериментаторы в своей дальнейшей работе.

Несмотря на профессиональное, четкое и грамотное изложение диссертационной работы следует отметить некоторые недостатки работы:

1. Для ясности и удобства работы с текстом диссертации список сокращений и условных обозначений следовало бы привести в начале изложения диссертации, а не в конце.
2. Одной из задач исследования было «Установление детальной атомной структуры всех поверхностных фаз, формируемых на поверхности металлов при адсорбции галогенов до, во время и после структурного перехода, а также особенностей их формирования в зависимости от температуры адсорбции». Однако, в диссертации температурный фактор присутствует фрагментарно и недостаточно систематично. В этом отношении возникают вопросы относительно стабильности/метастабильности приведенных в исследовании структур, а также их времени жизни непосредственно при температуре адсорбции. Имея в виду, что целью работы была фиксация двумерных структур в системах галоген-металл, тем не менее, стоило бы обсудить действие температурного фактора совместно с кинетическим.
3. В работе представлены результаты максимального галогенирования металлических систем, что представляет наибольший интерес для применения галогенов (Cl, I) в реалистичных условиях проведения химических процессов, включая каталитические, однако исследования такого сорта проведены только на поверхности Ag и Au. Представлялось бы интересным провести аналогичные исследования и для поверхностей меди

для завершения систематизации природы металла в ряду металлов группы Ib: Cu, Ag, Au.

4. В положениях, выносимых на защиту (п.2) зафиксировано, что «Модель линейных доменных стенок описывает процесс сжатия решетки галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов в том случае, если предпочтительным местом адсорбции галогена является положение между четырьмя атомами подложки. Если наиболее выгодным местом адсорбции является короткое мостиковое положение, то сжатие решетки галогена происходит в результате реконструкционных переходов». Осталось неясным, так какое же положение галогена является предпочтительным и устойчивым при адсорбции на гранях (110)?
5. В диссертации приводятся значения покрытия с высокой точностью и отмечается, что «Степень покрытия (Θ) определялась как отношение числа атомов адсорбата к числу атомов подложки в пределах одной элементарной ячейки и измерялась в монослоях (МС)». В этой связи остается не ясным, как определялось покрытие для всей поверхности монокристалла в случае образования смешанных структур?
6. В диссертации при исследовании адсорбции I_2 на поверхности Cu(111) было установлено, что (далее цитирование): «Наименьшее расстояние, измеренное на СТМ-изображениях, оказалось равным $3.7 \text{ \AA}$, что заметно меньше, чем диаметр Ван-дер-Вальса атома йода, который лежит в пределах $4.0\text{--}4.3 \text{ \AA}$ [13]. Таким образом, предсказание структур на основе диаметра Ван-дер-Вальса атомов галогенов в случае адсорбции на грань (111) г.ц.к. металлов оказывается некорректным.».

Во-первых, в диссертации отмечается, что минимальные расстояния определяются диаметром Ван-дер-Вальса, а во-вторых, в данном случае не обсуждается причина достижимости меньших расстояний для системы $I_2/\text{Cu}(111)$, чем ВдВ диаметр. В результате, остаются сомнения в правильности сделанных измерений расстояний в данном случае.

7. В тексте диссертации встречаются стилистические и терминологические неточности, например «...фазовые переходы на комнатной температуре...», «...На примере адсорбции хлора на поверхность Ag(111)...», «...на серебряном и золотом катализаторе, в которой хлорсодержащие молекулы являются промоутерами ...», «степень покрытия» и т.д. Также термин «жидкой поверхностной фазы» (система $I_2/\text{Cu}(100)$) не кажется правильным

и, на мой взгляд, стоило бы использовать термин **«неупорядоченной поверхностной фазы»**.

8. Также в качестве замечания, которое, скорее, можно рассматривать как пожелание, следует отметить краткость сформулированных выводов. С одной стороны такая краткость подчёркивает фундаментальность полученных результатов, но с другой стороны обедняет многообразие проведенных конкретных исследований и их перспективы для других разделов физикохимии. Так, например, п. 5 выводов желательно было бы расширить или сделать отдельным пунктом относительно образования структур Ag_3Cl_7 , которые могут иметь огромное значения для парциального окислительного катализа на серебре, где хлор выполняет функцию промотора. Доказательство трех-слойной структуры кластеров Ag_3Cl_7 может служить образцом для аналогичных металл-кислородных кластеров в окислительном гетерогенном катализе.

Отмеченные недостатки мало снижают качество исследования, не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации.

7. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены научные результаты, позволяющие ее квалифицировать как фундаментальное исследование, имеющее общее значение для физики твёрдого тела, теории фазовых переходов и науки о поверхности. В диссертации получены новые научные результаты, которые могут иметь также существенное значение для Российской науки и практики в области физикохимии, в частности, в области катализа. В целом, выполненная диссертационная работа не имеет аналогов в России в области науки о поверхности и, вне всякого сомнения, имеет передовой мировой уровень, который зафиксирован в публикациях в ведущих физических журналах.

Степень достоверности результатов работы и сделанных выводов исключительно высокая, поскольку работа выполнена на продвинутом современном оборудовании с применением мощных расчётных теоретических методов и апробирована на большом числе конкретных систем. Непосредственно диссертация написана грамотным, лаконичным и профессиональным языком. Оформление диссертации проведено по

требованиям. Она написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. Выводы и заключения к главам обоснованы.

Считаю, содержание диссертационной работы Андрюшечкина Бориса Владимировича и форма ее представления полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки России в редакции Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. за №842, предъявляемым к докторским диссертациям. Автор обладает высокой квалификацией и достоин присуждения искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Автореферат и опубликованные работы полностью и точно отражают содержание диссертации.

Официальный оппонент

Рук. группы исследования нанесенных
металл-оксидных катализаторов

Ведущий научный сотрудник

д.х.н., профессор

Боронин Андрей Иванович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Адрес Центра: пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090

e-mail : bic@catalysis.ru

Подпись руки А.И. Боронина заверяю

Ученый секретарь Института

Козлов Д. В.

Ученый секретарь: д.х.н. Козлов Денис Владимирович: +7 (383) 330-87-67,
science@catalysis.ru

10.10.2019

