

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.222.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии
наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело №

решение диссертационного совета от 19 ноября 2025 № 18

О присуждении Дмитрачкову Алексею Михайловичу, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Взаимодействие NO с оксидными носителями и
нанесенными платиновыми катализаторами в ходе их приготовления и в
условиях реакции нейтрализации оксидов азота» по специальности 1.4.14
Кинетика и катализ принята к защите 2 июля 2025 г. (протокол заседания №
11) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность
Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Дмитрачков Алексей Михайлович, 31 августа 1997 года
рождения, в 2020 году с отличием окончил программу специалитета по
направлению 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия Федерального
государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет». В 2024 году окончил очную аспирантуру
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.
Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по

направлению подготовки 04.06.01 - «Химические науки». Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель - кандидат химических наук Нартова Анна Владимировна, старший научный сотрудник отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Турищев Сергей Юрьевич - доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой общей физики и физического материаловедения ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет;

2. Каплин Игорь Юрьевич - кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), г. Екатеринбург, в своём положительном отзыве, подписанным Кузнецовым Михаилом Владимировичем, доктором химических наук, директором ИХТТ УрО РАН и главным научным сотрудником лаборатории квантовой химии и

спектроскопии им. А.Л. Ивановского, указала, что «в работе А.М. Дмитрачкова проведено исследование в обозначенных выше актуальных направлениях с применением современных физико-химических методов. <...> Автореферат отражает содержание диссертации, актуальность темы исследования, новизну и значимость полученных результатов. <...> Тема диссертационной работы, её основные научные положения, результаты и выводы полностью соответствуют паспорту специальности 1.4.14. «Кинетика и катализ». Автореферат соответствует структуре и содержанию диссертации. Высказанные замечания не затрагивают сути обсуждаемой диссертации, которая выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровнях, полностью отвечает критериям, установленным для кандидатских диссертаций Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. «Кинетика и катализ».

Соискатель имеет 27 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 4 работы, также опубликовано 5 тезисов докладов конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 14 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах 70 %.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Nartova A.V. N-Doping of Alumina Thin Film Support to Improve the Thermal Stability of Catalysts: Preparation and Investigation // Applied Surface Science. – 2021. – V. 566. – P. 150631:1-7.

2. Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Nartova A.V. Dataset N-Doping of Alumina Thin Film Support of Catalysts // Data in Brief. – 2021. – V.38. – P. 107383:1-14

3. Eßer E., Schröder D., Nartova A.V., Dmitrachkov A.M., Kureti S. Reduction of NO_x by H₂ on WO_x-Promoted Pt/Al₂O₃/SiO₂ Catalysts Under O₂-Rich Conditions // Catalysis Letters. – 2022. – V. 152. – P. 1598–1610.

4. Dmitrachkov A.M., Nartova A.V., Kvon R.I., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov V.I. Nitrogen-Doped Porous Alumina for Supported Metal Catalysts: Sintering Resistance Effect // Mendeleev Communications. – 2023. – V. 33. – N5. – P. 671-672.

На диссертацию и автореферат поступили следующие отзывы:

1. Из центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал) от кандидата химических наук Юрпаловой Дарьи Владимировны, содержит следующие замечания:

- 1) На основании данных DFT предполагается, что после обработки в среде NO азот присутствует на поверхности оксидных носителей (γ -Al₂O₃, WO₃, ZrO₂) в виде оксинитридов с общей формулой $Me_xO_yN_z$. Проводилась ли проверка данного предположения с применением экспериментальных методов (адсорбционные методы, ИК-спектроскопия, спектроскопия ЭПР и др.)?
- 2) В работе показано, что обработка γ -Al₂O₃ в NO при 550°C приводит к образованию на поверхности носителя нитратных групп, препятствующих спеканию нанесенных частиц платины. Какова термическая стабильность таких групп? И можно ли ожидать аналогичного влияния на устойчивость платины к спеканию для оксида алюминия с нанесенным на его поверхность нитратом алюминия?
- 3) В выводе 3 высказано предположение, что стабильность предполагаемого адсорбционного комплекса Al-N_xO_y (энергия связи

$N1s \sim 404$ эВ) является причиной различий в селективности в отношении N_2O в реакции восстановления оксида азота водородом. Каков может быть механизм такого влияния?

2. Из Национального исследовательского Томского государственного университета от кандидата химических наук Магаева Олега Валерьевича, содержит следующие замечания:

- 1) В автореферате представлены данные о влиянии модифицирования оксида алюминия азотом на стабилизацию нанесенных платиновых частиц. Какие конкретно механизмы лежат в основе данного эффекта стабилизации, и как модификация влияет на адсорбционные свойства поверхности носителя по отношению к ионам платины?
- 2) Какие азотсодержащие адсорбционные состояния формируются на поверхности оксидного носителя в результате его обработки NO , и какие из них оказывают наибольшее влияние на дисперсность и устойчивость платиновых наночастиц в условиях каталитической реакции?
- 3) В работе утверждается о возможности контроля распределения активного компонента по поверхности носителя. Какие эксперименты были проведены для доказательства этого утверждения, и какие параметры процесса нанесения платины позволяют наиболее эффективно управлять ее распределением?
- 4) Как предложенные методы модификации оксидных носителей влияют на редокс-свойства нанесенных платиновых катализаторов, и каким образом это отражается на их активности и селективности в реакции нейтрализации оксидов азота?
- 5) В автореферате упоминается о стабилизации нанесенных металлических частиц по отношению к спеканию. Как проводилась оценка устойчивости катализаторов к спеканию в условиях высоких температур и реакционной среды?

- 6) Какие методы характеристации, помимо указанных в автореферате, были применены для детального изучения структуры и состава поверхности катализаторов, и какие дополнительные сведения они предоставили о механизме взаимодействия NO с оксидными носителями и нанесенными платиновыми частицами?
- 7) Какие математические модели или кинетические схемы были разработаны для описания реакции нейтрализации оксидов азота на исследуемых катализаторах, и какие стадии процесса являются лимитирующими в зависимости от состава катализатора и условий реакции?

3. Из Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН от д.х.н., профессора Стакеева Александра Юрьевича, содержит следующие замечания:

- 1) Остается неясной структура поверхностных соединений, образующихся на поверхности Al_2O_3 при обработке в NO и обеспечивающих повышенную стабильность наночастиц Pt. Так на странице 20 указано, что при этом образуются нитратные группы ($E_{\text{св.}} \text{N}1\text{s} = 406.6$ эВ). Однако при исследовании модельной системы $\text{AlO}_x/\text{FeCrAl}$ было установлено образование оксинитрида алюминия $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ($E_{\text{св.}} \text{N}1\text{s} = 396.3$ эВ). К сожалению, в тексте автореферата остается непонятным, в чем заключается причина столь значительных различий.

Все отзывы положительные.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью этих специалистов в области катализа и физико-химических методов исследования. Эти компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

методом *in situ* РФЭС показано, что в условиях реакции Н₂-СКВ (селективного катализитического восстановления NO водородом) платина находится в металлическом состоянии, при этом в зависимости от природы носителя наблюдаются различия в аккумулировании кислорода в поверхностных и приповерхностных слоях платины;

установлено, что в присутствии NO в газовой фазе на изученных оксидных носителях (γ -Al₂O₃, WO₃/ZrO₂ и ZrO₂) образуются оксинитриды соответствующих металлов;

показана принципиальная особенность оксида алюминия и носителей на его основе, заключающаяся в способности стабилизировать NO на поверхности в присутствии восстановителей;

впервые разработаны методики модификации γ -Al₂O₃ модельной системы AlOx/FeCrAl введением азота в состав поверхности. Доказано влияние таких модификаций на термическую стабильность нанесенных Pt и Au наночастиц. Исследован механизм быстрой стадии модификации модельной системы AlOx/FeCrAl.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлено как влияние способности аккумулировать кислород частицами активного компонента, так и влияние особенностей адсорбции NO на поверхности носителей Al₂O₃/SiO₂ на активность и селективность платиновых катализаторов.

показана возможность стабилизации частиц благородных металлов путем модификации оксидных носителей введением азота в состав носителя.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

полученная информация о влияния природы оксидного носителя на химическое состояние активного компонента и состав азотсодержащих адсорбционных состояний поверхности носителя может быть использована для оптимизации и улучшения катализитических свойств платиновых

катализаторов на оксидных носителях в реакции нейтрализации оксида азота в выхлопных газах;

разработанные процедуры модификации пористого и модельного оксидов алюминия могут быть использованы для контроля распределения активного компонента по размерам и по поверхности носителя и стабилизации нанесенных металлических частиц по отношению к спеканию, препятствуя термической деактивации катализаторов.

Оценка достоверности результатов выявила:

результаты получены с применением оборудования, имеющего высокий уровень точности измеряемых параметров, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными физико-химическими методами исследования. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных по использованию гетерогенных катализаторов на основе платины в реакции H_2 -СКВ, а также систематизации подходов к стабилизации наночастиц на поверхности носителя.

Личный вклад соискателя состоит в: участии в постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы;

непосредственном проведении всех измерений с использованием методов СТМ и РФЭС (в том числе в режиме *in situ*);

анализе, интерпретации и обсуждении экспериментальных данных, полученных различными физико-химическими методами;

подготовке статей для публикации и представлении результатов диссертационной работы на международных и российских конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Тихова Сергея Федоровича вопрос о формах азота, образующихся в различных условиях, а также вопрос, касающийся части

вывода 5 о термической стабильности нанесенных систем в условиях реакции окисления монооксида углерода;

от д.х.н. Яковлева Вадима Анатольевича вопрос о цели проверки термической стабильности нанесенных платиновых катализаторов в условиях сверхвысокого вакуума;

от д.х.н. Козлова Дениса Владимировича о контроле образования NO_2 в условиях реакции селективного каталитического восстановления водородом. Также был задан вопрос об использовании ИК-спектроскопии для характеристики модифицированного носителя. И об отношении представленного в работе метода H_2 -СКВ к методу селективного каталитического восстановления NO аммиаком (NH_3 -СКВ);

от д.х.н. Степанова Александра Григорьевича замечание об отсутствии прямых иллюстраций химических процессов на поверхности катализаторов;

от д.х.н. Коренева Сергея Васильевича вопрос, касающийся оси ординат на графике с результатами сравнительного исследования термической стабильности нанесенных платиновых катализаторов в условиях сверхвысокого вакуума. А также вопрос касаемо образования нитратов в ходе обработки пористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в потоке NO ;

от к.х.н. Казакова Максима Олеговича о наличии специфических центров для взаимодействия с NO на поверхности носителя Siralox;

от д.х.н. Талзи Павла Евгеньевича о ключевом результате представленного исследования;

Соискатель Дмитрачков А.М. согласился с замечаниями, дал ответы на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

по поводу вопроса д.х.н. Тихова С.Ф. пояснил, что, как в условиях реакции H_2 -СКВ для всех рассмотренных носителей, так и при обработке в потоке NO первичной пленки оксида алюминия на фольге сплава FeCrAl происходит образование оксинитридов. В случае же обработки в потоке NO $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуются нитратные анионы. Касаемо части о термической

стабильности нанесенных систем в условиях реакции окисления моноксида углерода были даны пояснения, что вывод сделан на основе анализа данных ПЭМ, из которых следует, что средний размер частиц платины увеличивается на большую величину по сравнению с модифицированным аналогом после их старения в условиях реакции.

По поводу вопроса от д.х.н. Козлова Д.В. об образовании NO_2 пояснил, что данный аспект контролировался методом масс-спектрометрии и образования NO_2 не наблюдалось. Касаемо использования ИК-спектроскопии подтвердил, что такие исследования не были проведены. Об отношении представленного в работе метода H_2 -СКВ к методу селективного каталитического восстановления NO аммиаком (NH_3 -СКВ) были даны пояснения, что восстановление водородом это альтернатива уже широко используемому методу, где в качестве восстановителя является аммиак, полученный из мочевины.

По поводу замечания д.х.н. Степанова А.Г. были даны пояснения и нарисована схема процессов, происходящих на поверхности платиновых катализаторов в условиях реакции H_2 -СКВ.

По поводу первого вопроса от д.х.н. Коренева С.В. пояснил, что в данном случае под долей имеется ввиду нормировка соотношения атомов Pt/Al на начальное количество. Касаемо вопроса об образовании нитратов были даны пояснения о процедуре подготовки образца.

По вопросу от к.х.н. Казакова М.О. подтвердил, что в случае носителя Siralox также присутствуют специфичные центры на поверхности, как и в случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, доступные для взаимодействия с NO .

По вопросу от д.х.н. Талзи П.Е. пояснил, что ключевым результатом считает установление взаимосвязи между электронными и каталитическими свойствами платиновых катализаторов в реакции селективного каталитического восстановления водородом.

На заседании 19 ноября 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Дмитрачкову А.М. ученую степень кандидата

химических наук за решение научной задачи применения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режиме *in situ* как важного инструмента для установления взаимосвязи между электронными и катализитическими свойствами гетерогенных катализаторов, в частности в реакции восстановления NO водородом в богатых кислородом условиях. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Дмитрачкова А.М. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.4.14 Кинетика и катализ, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали «за» -16 «против» -0, недействительных бюллетеней - 1.

Заместитель председателя
диссертационного совета,
д.х.н., член-корр. РАН

Адонин Николай Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Казаков Максим Олегович

19.11.2025