

ОТЗЫВ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на диссертационную работу Дмитрачкова Алексея Михайловича «Взаимодействие NO с оксидными носителями и нанесенными платиновыми катализаторами в ходе их приготовления и в условиях реакции нейтрализации оксидов азота», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ»

Алексей Михайлович начал работу в лаборатории исследования поверхности ИК СО РАН в 2018 году, являясь студентом 4-го курса факультета естественных наук НГУ. В 2020 году окончил НГУ и поступил в аспирантуру ИК СО РАН по направлению подготовки «химические науки» и специальности «кинетика и катализ». С 2020 года и по настоящее время Алексей Михайлович является сотрудником НТК Поверхность Отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне ИК СО РАН.

Диссертационная работа А.М. Дмитрачкова посвящена изучению особенностей взаимодействия поверхности нанесенных платиновых катализаторов на оксидных носителях (Al_2O_3 , $\text{WO}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, WO_3/ZrO_2 , ZrO_2) с реакционной смесью в ходе реакции нейтрализации NO водородом в избытке кислорода. Результаты исследований, проведенных в режиме *in situ* РФЭС в присутствии NO, а также смеси NO, H_2 и O_2 в соотношении (1:5:20), сопоставлялись с каталитическими тестами. Исследовалось как влияние состава носителя на состояние платины, так и взаимодействие носителя с реакционной смесью. Для катализаторов на разных носителях наблюдаются различия в положении линии Pt4f, объясняемые тонкими электронными эффектами, связанными с различиями в аккумуляровании кислорода частицами платины. При этом показано, что в присутствии NO в газовой фазе на всех изученных оксидных носителях ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, WO_3/ZrO_2 и ZrO_2) обнаружен широкий пик N1s с энергией связи ~400 эВ, соответствующий набору близких состояний азота, формирующихся именно на поверхности носителя. С привлечением DFT расчетов данные состояния описываются как оксинитриды соответствующих металлов. Важно, что принципиальной особенностью оксида алюминия и носителей на его основе является наличие дополнительного состояния азота с энергией связи N1s в районе 404 эВ. Данное состояние существует только в присутствии NO в газовой фазе над образцом, и не обнаруживается для других оксидов. Для объяснения данных РФЭС были привлечены DFT - расчеты, позволившие описать данное состояние как адсорбционный комплекс состава $\text{Al-N}_x\text{O}_y$, стабилизируемый в присутствии восстановителей в газовой фазе (CO и

H₂). Можно предположить, что стабильность данной формы азота является причиной различий в селективности в отношении N₂O в реакции восстановления оксида азота водородом на катализаторах на разных оксидных носителях. Закономерности, полученные в ходе исследования воздействия реакционных смесей, содержащих NO, с катализаторами и носителями, были использованы для разработки методик модификации модельного и пористого оксидов алюминия посредством введения азота для изменения стабильности нанесенных наночастиц платины по отношению к термическому спеканию. Предложено использовать обработку в потоке NO при 550°C для модификации γ -Al₂O₃ до нанесения платины. Показано, что данная процедура расширяет диапазон термической стабильности частиц платины при прогреве в вакууме на 150°C, а также повышает стабильность частиц Pt в реакции окисления CO при 380°C. Детально исследован механизм модификации модельного носителя N-AlO_x/FeCrAl введением азота в виде оксинитрида на стадии приготовления тонкой пленки AlO_x в ходе ее формирования обработкой в NO.

В ходе выполнения диссертационной работы Алексей Михайлович показал себя как грамотный и вдумчивый исследователь. Важной особенностью Алексея Михайловича являются ответственность и самостоятельность, которые позволили ему получить обширный массив экспериментальных данных, тщательно проверяя и подтверждая полученные закономерности. При этом Алексей очень хорошо работает в команде, принимает участие в обучении студентов.

За время работы Алексей Михайлович освоил теоретические основы методов РФЭС, СТМ и масс-спектрометрии, овладел практическими навыками работы на лабораторных фотоэлектронных спектрометрах SPECS и VG ESCALAB HP, оснащенном ячейкой высокого давления, а также сканирующем туннельном микроскопе SPM100 RHK Technology. В совокупности с высоким уровнем базового университетского образования это позволило Дмитрачкову А.М. сформулировать научные задачи, поставить эксперименты, получить большой объем экспериментальных данных по теме диссертации и провести их обработку и систематизацию, выявить базовые закономерности, имеющие практическое значение для катализа.

Основные результаты работы были опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах и представлены на 5 международных и российских конференциях в виде устных докладов.

Диссертационная работа Дмитрачкова А.М. представляет собой завершенное научное исследование и соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Считаю, что Алексей Михайлович, несомненно,

заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности
1.4.14 «Кинетика и катализ».

Научный руководитель

с.н.с. ОФХИ на АМУ ИК СО РАН, к.х.н.

Нартова А.В.

Подпись Нартовой А.В. заверяю

Ученый секретарь ИК СО РАН к.х.н.



Дубинин Ю. В.