

## Отзыв

официального оппонента 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”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Диссертационная работа Дмитрачкова А.М. направлена на изучение особенностей взаимодействия оксида азота (II) с оксидными носителями и платиновыми катализаторами на их основе, в том числе в реакции нейтрализации NO водородом в богатых кислородом условиях., а также на повышение термической стабильности нанесенных наночастиц активного компонента. Актуальность исследования подтверждается большим количеством опубликованных за последние десятилетия научных работ по данным направлениям, а также растущими требованиями экологических стандартов и промышленности.

### Структура и объем диссертационной работы

Представленная автором диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационным работам, представляемым на соискание степени кандидата химических наук. Рассматриваемая диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа изложена на 108 страницах, содержит 4 таблиц, 42 рисунка. Список литературы состоит из 159 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована цель, поставлены задачи работы, указаны положения, выносимые на защиту, апробация работы и личный вклад автора.

В главе 1 приведен обзор исследований, посвященных теме диссертационной работы из которого сформулированы задачи, включающие разработку катализаторов СКВ на основе Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с повышенной термической стабильностью и изучение атомно-молекулярных механизмов в ходе реакции (H<sub>2</sub>-СКВ), а также процессов модификации.

В главе 2 (Экспериментальная и методическая часть) изложено описание методов исследования, описание экспериментальных установок, использованных в работе и методики исследований.

Основная часть состоит из трех глав. Глава 3 посвящена исследованию нанесенных на оксидные носители платиновых катализаторов. Изложены результаты РФЭС исследований, в том числе в режиме *in situ*, взаимодействия реакционной смеси

(NO+H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) с оксидными носителями и платиновыми катализаторами на их основе, с последующей идентификацией обнаруженных состояний с применением расчетов DFT.

**Глава 4** посвящена модификации пористого оксида алюминия и платиновых катализаторов на его основе. Приведено описание процедуры модификации, а также продемонстрированы результаты, показывающие повышение термической стабильности нанесенных платиновых катализаторов как в сверхвысоковакуумных условиях, так и в условиях реакции окисления монооксида углерода.

В **Главе 5** представлены методика и результаты исследования модификации модельного носителя AlO<sub>x</sub>/FeCrAl посредством введения азота в состав поверхности пленки оксида алюминия. Приведены данные исследования механизма модификации.

В заключительной части работы представлены основные результаты и выводы, представлен список основных сокращений и приведен список цитируемой литературы.

### **Научная новизна**

Методом *in situ* РФЭС показано, что в условиях реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота водородом в богатых кислородом условиях платина находится в металлическом состоянии, при этом в зависимости от природы носителя наблюдаются различия в аккумулировании кислорода в поверхностных и приповерхностных слоях платины. Показано, что в присутствии NO в газовой фазе на всех изученных оксидных носителях (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>) наблюдается образование поверхностных форм азота, описываемых общей формулой Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>. Показана принципиальная особенность оксида алюминия и носителей, на его основе заключающаяся в способности стабилизировать комплекс NO на поверхности в присутствии восстановителей.

Впервые разработаны процедура модификации γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и методика модификации модельной системы AlO<sub>x</sub>/FeCrAl введением азота в состав поверхности. Показано влияние такой модификации на термическую стабильность нанесенных Pt и Au наночастиц. Исследован механизм быстрой стадии модификации модельной системы AlO<sub>x</sub>/FeCrAl.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученная информация о влиянии природы оксидного носителя на химическое состояние активного компонента и состав азотсодержащих адсорбционных состояний поверхности носителя может быть использована для оптимизации и улучшения каталитических свойств платиновых катализаторов на оксидных носителях в реакции нейтрализации оксида азота в выхлопных газах, выделяемых в результате работы двигателя внутреннего сгорания.

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, таким образом снижая скорость термической деактивации катализаторов.

При прочтении диссертационной работы возник **ряд вопросов и замечаний**:

1. В тексте работы присутствует ряд опечаток, а также не всегда есть расшифровка используемых аббревиатур при первом упоминании. Однако данные недочеты несущественны и не влияют на общее восприятие содержания диссертации.

2. В обзорной части литературы практически не уделяется внимание термодинамическому описанию процессов селективного восстановления оксидов азота водородом, включая термодинамические выходы в разных условиях и конкурирующие процессы.

3. Отмечена высокая чувствительность исследуемых систем к рентгеновскому пучку, что приводит к изменению степени окисления компонентов под действием излучения. Несмотря на это, количественной оценки радиационно-индуцированных эффектов не приведено. В работе не представлены систематические данные о влиянии времени экспозиции на состав поверхности. Неясно, проводилась ли оценка изменения процентного соотношения степеней окисления Pt при различных режимах облучения. Включение таких данных повысило бы достоверность результатов РФЭС и позволило бы количественно оценить устойчивость изучаемых систем.

4. Описание экспериментальной части (в частности, условий модификации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  оксидом азота (II) при 550 °C) недостаточно подробно: не указаны расход газа, время контакта, контроль по отходящим газам, масса образца и т.д., что снижает воспроизводимость процедуры.

5. В работе автор исследует объекты, содержащие железо, оксиды вольфрама, диоксид кремния и диоксид циркония. Однако функции этих компонентов в каталитическом процессе не анализируются, несмотря на их потенциально важную роль - как активных центров, промоторов или структурообразующих агентов. Желательно кратко рассмотреть каталитические и электронные свойства данных оксидов и обосновать целесообразность их включения в составы модельных систем.

6. В диссертации представлены отдельные фрагменты данных по каталитическим тестам, но отсутствует структурированный раздел, посвященный методике и результатам каталитических испытаний. Это затрудняет понимание экспериментальных условий, интерпретацию валидности выявленных корреляций между составом поверхности и каталитическими свойствами, а также сопоставление с литературными данными. Показаны конверсия/селективность, но нет скоростей в уд. единицах ( $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  или на поверхность платины), нормировки на дисперсию Pt и активные центры - это мешает

связать структуру и активность, сопоставить образцы с литературными данными.

7. Исследования катализаторов в ESCALAB HP велись при  $p \leq 0.02$  мбар в отсутствии воды; в реакторных тестах, напротив, присутствует 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Это создает разрыв между условиями спектроскопии и каталитических испытаниями и затрудняет прямую экстраполяцию результатов на рабочие режимы. Можно было провести каталитические испытания без воды, чтобы сделать сравнение более валидным.

8. В диссертации подчёркивается влияние модифицированного носителя (в том числе, введения азота, вольфрама, железа) на состояние активных центров и поведение катализатора в реакции селективного восстановления оксидов азота водородом. Однако не представлены каталитические испытания образцов, не содержащих платину. Это не позволяет однозначно оценить самостоятельную роль носителя и/или модификаторов в активации реакционной смеси, а также исключить их возможное участие в механизме реакции.

9. В выводах упоминаются квантово-химические расчёты (DFT), однако в тексте диссертации отсутствует описание используемых методов, расчетных моделей, условий моделирования (тип функционала, базисный набор, программный пакет), а также не приведены конкретные результаты. Это не позволяет оценить достоверность расчетной части и её связь с экспериментальными выводами.

10. В работе обсуждаются различные формы азота возникающие при модификации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  оксидами азота, включая нитраты, нитриты и оксинитридные фрагменты. Однако интерпретация РФЭ-спектров  $\text{N}1s$  электронов зачастую проводится без опоры на дополнительные независимые методы верификации (например, ИК-спектроскопию, термопрограммированные десорбцию/восстановление  $\text{NO}_x$ ). В некоторых случаях допустимы различные трактовки компонент со сходными положениями связывающих энергий, особенно при отсутствии точной зарядовой калибровки. Для повышения достоверности интерпретации желательнее привлекать другие физико-химические методы или приводить более подробные аргументы из литературных источников.

Сделанные замечания имеют частный характер, не касаются основных выводов и не умаляют достоинств и значимости диссертационной работы Дмитрачкова А. М., которая выполнена на высоком методическом уровне с применением современных физико-химических методов исследования, в том числе в режиме *in situ*. Выводы являются обоснованными и сделаны на основании большого объема экспериментальных данных, что исключает сомнения в их достоверности.

Опубликованные работы и автореферат Дмитрачкова А.М. правильно и полно отражают основное содержание диссертации.

Диссертационная работа Дмитрачкова А.М. "Взаимодействие NO с оксидными носителями и нанесенными платиновыми катализаторами в ходе их приготовления и в условиях реакции нейтрализации оксидов азота" является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по объему экспериментальных данных, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук согласно пунктам 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а её автор – Дмитрачков Алексей Михайлович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Я, Каплин Игорь Юрьевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.222.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» и их дальнейшую обработку.

**Официальный оппонент:**

**Каплин Игорь Юрьевич** кандидат химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ» доцент кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

*Почтовый адрес:*

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

*Тел +7 (495) 939 33 37*

*e-mail: kaplinigormsu@gmail.com*

доцент кафедры физической химии

к.х.н.

Каплин Игорь Юрьевич

Подпись к.х.н. доцента кафедры физической химии Каплина Игоря Юрьевича заверяю,

И.о. декан химического факультета МГУ  
имени М.В. Ломоносова, д.х.н. проф  
С.С. Карлов