

«УТВЕРЖДАЮ»
ФГБУН Института химии
твёрдого тела УрО РАН
доктор химических наук
/ М.В. Кузнецов /
«8» октября 2025

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт химии твёрдого тела Уральского
отделения Российской академии наук»
на диссертационную работу **Дмитрачкова Алексея Михайловича** на тему
**“Взаимодействие NO с оксидными носителями и нанесёнными
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 (химические науки)

Актуальность темы диссертации

Процесс сжигания ископаемого топлива сопровождается выделением токсичных побочных продуктов горения, нейтрализация которых является важной задачей. На сегодняшний день нейтрализация выбросов как для стационарных, так и для мобильных устройств осуществляется главным образом с применением катализаторов. Повышение экологичности данного процесса связано с улучшением существующих, а также разработкой новых катализаторов нейтрализации опасных компонентов выбросов. Другой важной задачей катализа является решение проблемы дезактивации катализаторов, в частности, путем термического спекания частиц активного компонента. Одним из способов повышения термической стабильности активного компонента является химическая модификация носителя. В работе А.М. Дмитрачкова проведено исследование в обозначенных выше актуальных направлениях с применением современных физико-химических методов.

актуальных направлениях с применением современных физико-химических методов.

Целью исследования являлось выявление особенностей взаимодействия поверхности платиновых нанесенных катализаторов с реакционной смесью в ходе реакции нейтрализации NO водородом в избытке кислорода (H_2 -SCR), включая изучение закономерностей взаимодействия NO с поверхностью оксидных носителей, а также использование полученных закономерностей для совершенствования катализаторов, включая модификацию оксидов алюминия посредством введения азота для изменения стабильности нанесенных наночастиц металлов по отношению к термическому спеканию.

Новизна проведенных исследований

Диссертант впервые получил ряд важных результатов, среди которых можно выделить следующие:

— Методом *in situ* РФЭС показано, что условиях реакции H_2 -SCR платина на катализаторах $Pt/Al_2O_3/SiO_2$ и $Pt/WO_3/Al_2O_3/SiO_2$ находится в металлическом состоянии, при этом в зависимости от природы носителя наблюдаются различия в аккумуляровании кислорода в поверхностных и приповерхностных слоях платины, объясняющие отличия в каталитические характеристики данных систем;

— Впервые разработаны процедуры модификации $\gamma-Al_2O_3$ и модельной системы $AlO_x/FeCrAl$ введением азота в состав поверхности. Показано влияние таких модификации на термическую стабильность нанесенных Pt и Au наночастиц, нанесенных на такие модифицированные носители.

Ценность результатов для науки и техники

Результаты работы, раскрывающие особенности взаимодействия реакционной смеси с катализаторами, создают основу для

совершенствования платиновых катализаторов нейтрализации NO_x . Разработанные процедуры модификации носителя направлены на решение проблемы спекания, обеспечивая стабилизацию активных частиц и, как следствие, повышая ресурс катализаторов для практического применения.

Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа изложена на 108 страницах, содержит 4 таблицы, 42 рисунка. Список литературы состоит из 159 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования и изложена ее цель.

В главе 1 приведен обзор литературы, сформулированы выводы из него, обоснованы поставленные задачи.

В главе 2 представлено описание методов исследования, экспериментальных подходов и установок, использованных в работе.

Глава 3 посвящена исследованию платиновых катализаторов на оксидных носителях, в том числе методом *in situ* РФЭС в условиях, моделирующих реакцию H_2 -SCR. В рамках данного раздела было показано различие во взаимодействии как активного компонента, так и материалов носителей при взаимодействии с реакционной смесью, а также отдельными ее компонентами. Кроме того, была проведена идентификация образующихся при взаимодействии азотсодержащих состояний на поверхности носителей с использованием метода DFT.

Глава 4 посвящена целенаправленной модификации оксида алюминия посредством обработки в потоке NO и исследованию влияния данной модификации на термическую стабильность нанесенных наночастиц.

Глава 5 посвящена исследованию процесса модификации модельного носителя AlO_x/FCA введением азота в состав тонкой пленки оксида

алюминия на поверхности сплава, а также характеристики полученных систем.

В заключении приведены выводы по диссертационной работе.

Основные результаты доложены на 5 всероссийских и международных конференциях. По данным диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, которые входят в перечень в международной системе научного цитирования Web of Science.

По диссертационной работе есть следующие вопросы и замечания:

1. Для каталитической нейтрализации оксида азота (II), в частности, выхлопных газов автомобилей традиционно используют катализаторы на основе Pt-Rh. В данном случае выбор пал на селективное каталитическое восстановление водородом на платине в избытке кислорода. Насколько обоснован в такой схеме риск образования гремучего газа и возможности взрыва?
2. В постановочной части работы (пункты 1-3 “Цели и задачи”) говорится о изучении *in situ* РФЭС взаимодействия реакционной среды $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ с платиновыми катализаторами на оксидных носителях типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модификации этого носителя и т.д. Для реализации экспериментов готовились модельные слои Al_2O_3 на сплаве FeCrAl путем окислительной сегрегации алюминия из сплава на поверхности. В ходе дальнейших исследований показано, что в реакциях NO с поверхностью созданных пленок оксида активно участвуют железо и хром (уравнения на стр.86-87). Вопрос: насколько корректно используемые в работе модельные образцы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ отражают процессы на реальных носителях катализаторов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, где отсутствуют указанные переходные металлы?
3. Спектр N1s при 396.3 эВ скорее ответственен за азот в нитридах алюминия, железа или хрома, нежели оксинитриде алюминия (стр.79).

Это не противоречит общей концепции автора. Азоту в оксинитриду алюминия свойственна позиция при 398-400 эВ, как указано в разделах 3.3 и 4.1.

4. В разделе 3.3 (стр.65) говорится о теоретических DFT-расчетах, подтверждающих позиции линий в N1s-спектре азота для различных составов $Me_xO_yN_z$ и азотсодержащих структур на поверхности. Требуются пояснения деталей квантовохимических расчетов энергетических позиций основных уровней азота, поскольку первопринципные расчеты, как правило, оперируют валентными состояниями, в то время как химические сдвиги и, тем более, энергетические позиции внутренних электронов (порядка 400 эВ ниже уровня Ферми) определяют с невысокой точностью.
5. Раздел 5.3 посвящен морфологии модельных носителей N-AlO_x/FeCrAl и термической стабильности нанесенных золотых катализаторов. Непонятно, зачем изучать катализаторы на основе золота в диссертации, посвященной платиновым катализаторам. Соответственно, этот раздел не отражен в выводах по работе.

Указанные замечания не снижают ценности и значимости выполненных исследований.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат отражает содержание диссертации, актуальность темы исследования, новизну и значимость полученных результатов.

Заключение

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

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».

Диссертация и автореферат Дмитрачкова Алексея Михайловича на тему “Взаимодействие NO с оксидными носителями и нанесенными платиновыми катализаторами в ходе их приготовления и в условиях реакции нейтрализации оксидов азота” были рассмотрены; заслушан и одобрен на заседании научного семинара лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского (протокол «4 от 25 сентября 2025 г.).

Отзыв составил:

Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

Адрес: 620077, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Телефон: 8 (343) 374-5219