

## 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. посвящена решению **актуальной** проблемы нейтрализации токсичных выбросов, в частности, оксида азота (II), с использованием платиновых катализаторов. В рамках этой общей задачи выделены два ключевых направления. Первое связано с разработкой новых и совершенствованием существующих катализаторов, что нацелено на повышение их функциональной эффективности. В частности, внимание уделяется решению проблемы дезактивации, такой как термическое спекание активного компонента, что является критическим фактором для долговечности и стабильности каталитических систем. Второе важное направление работы – это исследование взаимодействия реакционной смеси с поверхностью катализаторов, в том числе с поверхностью носителя. Для этого используется арсенал современных физико-химических методов, позволяющих исследовать поверхностные свойства и процессы в условиях, максимально приближенных к реальным (*in situ*). Такой комплексный подход необходим для установления фундаментальных связей между составом, структурой катализатора и его свойствами, что в конечном итоге и позволяет целенаправленно решать поставленные задачи.

Состояние исследований по данным направлениям изложено **в первой главе** диссертации. Рассмотрены механизмы взаимодействия NO с платиновыми катализаторами, влияние оксидных носителей на их стабильность и активность, а также применение методов *in situ* исследований. На основе анализа литературы сделано заключение о задачах исследований, направленных на разработку термически стабильных катализаторов и изучение процессов на поверхности на атомно-молекулярном уровне.

В экспериментальной части (**глава 2**) приведено детальное описание использованных физико-химических методов, включая специфику работ в режиме *in situ*. Особое внимание уделено основному методу работы – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Также изложены методики синтеза модельных и пористых катализаторов и носителей.

**Глава 3** посвящена исследованию катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> и модифицированного вольфрамом Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Показано, что допирование вольфрамом существенно повышает каталитическую активность и селективность по целевому продукту (N<sub>2</sub>) в реакции селективного каталитического восстановления NO водородом. Для установления природы этого эффекта проведено комплексное исследование методом РФЭС в режимах *ex situ* и *in situ*. Установлено, что введение вольфрама стабилизирует электронное состояние платины в реакционных условиях, уменьшая сдвиг энергии связи Pt4f. Это объясняется подавлением накопления поверхностного кислорода на частицах Pt.

Идентификация поверхностных состояний азота, образующихся при взаимодействии с NO, выявила несколько форм, одна из которых может быть отнесена к NO, адсорбированному на платине. С помощью *in situ* РФЭС на индивидуальных оксидах и DFT расчетов показано, что остальные формы состояний азота связаны с образованием оксинитридных комплексов на поверхности носителя, в частности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причём их состав и стабильность зависят от температуры.

**В главе 4** исследовалась модификация оксида алюминия обработкой в потоке NO при 550°C, что приводило к образованию стабильных нитратных групп на поверхности. На модифицированном носителе был приготовлен катализатор Pt/N- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который показал существенно более высокую термическую стабильность по сравнению с обычным Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Модификация азотом повысила температуру начала спекания частиц платины на 150°C, несмотря на меньший исходный размер частиц в модифицированном катализаторе.

**В главе 5** разработанный подход модификации оксида алюминия был успешно применен к модельной системе AlO<sub>x</sub>/FeCrAl. С помощью *in situ* РФЭС зафиксировано образование оксинитрида алюминия и изучена кинетика процесса, выявившая две стадии накопления азота. На основе угловых зависимостей РФЭС и анализа кинетики предложен детальный механизм модификации, включающий диссоциацию NO на металлах и последующее образование оксинитридных соединений.

Диссертантом **впервые** получен ряд результатов:

Методом *in situ* РФЭС показано, что в условиях реакции платина сохраняет металлическое состояние, а ключевые различия в активности связаны с различной способностью накапливать кислород на поверхности. Впервые для ряда оксидных носителей зафиксировано и охарактеризовано образование поверхностных оксинитридов

( $\text{Me}_x\text{O}_y\text{N}_2$ ), при этом оксид алюминия показал уникальную способность стабилизировать комплексы NO в присутствии восстановителей.

Впервые предложены и оптимизированы процедуры азотирования как пористого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и модельной системы  $\text{AlO}_x/\text{FeCrAl}$ . Экспериментально доказано, что такая модификация существенно повышает термическую стабильность нанесенных наночастиц Pt и Au. Для модельной системы детально исследован механизм модификации на атомарном уровне.

**Теоретическая и практическая значимость** результатов работы состоят в следующем. Полученные данные о влиянии природы носителя на состояние активного компонента и формирование азотсодержащих поверхностных соединений открывают пути для целенаправленного улучшения эффективности платиновых катализаторов в процессах нейтрализации оксидов азота в выхлопных газах. Разработанные методы модификации оксида алюминия позволяют контролировать распределение и стабилизировать металлические наночастицы, что существенно повышает термическую стабильность катализаторов и снижает скорость их дезактивации.

**Достоверность** полученных результатов диссертации подтверждается обоснованным использованием широкого набора современных методов исследования физико-химических свойств наноматериалов, включая *in situ* измерения методом РФЭС, согласованности данных, полученных разными методами, между собой. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в профильных рецензируемых журналах, что означает их верификацию соответствующими специалистами.

Текст диссертации хорошо структурирован, материал излагается последовательно и логично обосновано, в целом ясным языком. Автореферат и опубликованные работы Дмитрачкова А.М. правильно и полно отражают основное содержание диссертации.

К работе имеется ряд **вопросов и замечаний**:

1. Заключение к первой главе (обзор литературных источников) не содержит прямого обоснования конкретных задач и цели работы, представленных во введении к диссертации, а представляет скорее перечисление задач в предметной области работы.

2. Вторая глава содержит основы методов РФЭС и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Однако важные результаты диссертации получены с помощью метода

просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), основы которого и детали проведенных измерений не представлены.

3. Для большинства данных метода РФЭС, которые приведены в диссертации, на рисунках стоило бы привести значения компонент экспериментальных данных или выполненных разложений в эВ, и указать предполагаемую интерпретацию этих компонент (подписать на рисунках), что значительно упростило бы понимание обсуждаемых результатов.

4. В работе, например в завершении Главы 3, автор ссылается на выполненные расчеты с применением теории функционала плотности (DFT), однако не приводит их прямые результаты ни в каком виде. Это затрудняет понимание обсуждений основанных на DFT расчетах.

5. Раздел 4.4. содержит результат анализа данных ПЭМ, однако сами данные (изображения) не представлены.

6. Не ясны обоснование и роль результатов работы, указанных в последнем разделе 5.3., по золотым катализаторам Au/AlOx/FeCrAl и Au/N-AlOx/FeCrAl, приготовленным методом термического напыления Au в вакууме.

7. Диссертация в целом хорошо оформлена, однако имеются ошибки, опечатки и неточности, некоторые рисунки оформлены небрежно, иногда отсутствует необходимая информация.

Однако, сделанные замечания имеют частный характер, не касаются основных выводов и не снижают достоинств и значимости диссертационной работы Дмитрачкова А.М., которая представляет собой завершенное исследование, выполненное на высоком методическом уровне с применением современных, мирового уровня, физико-химических методов, в том числе и в режиме *in situ*. Выводы достаточно обоснованы и сделаны на основании большого экспериментального материала, в большинстве полученного независимыми методами, что исключает сомнения в их достоверности. По объёму, уровню, научной и практической значимости работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Я, Турищев Сергей 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**

**Турищев Сергей Юрьевич**, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников, заведующий кафедрой общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет»

*Почтовый адрес:* 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

Тел: +7 473 2406653

e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Доктор физико-математических наук,  
доцент, заведующий кафедрой общей физики и физического материаловедения  
физического факультета  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Воронежский государственный  
университет»

Турищев Сергей Юрьевич

30.10.2025