

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Кузнецовой Ирины Игоревны
на тему: «Получение и электрокаталитические свойства наноструктур
из неблагородных металлов в реакциях синтеза аммиака»
по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Диссертационная работа Кузнецовой Ирины Игоревны посвящена теме, связанной с электрокаталитическими свойствами наноструктур, состоящих из оксидов неблагородных металлов, в реакциях синтеза аммиака. Исследование сосредоточено на реакции электровосстановления нитрат-ионов до аммиака (NO_3RR), что имеет значительное прикладное значение для очистки сточных вод и сельскохозяйственных вод, а также для понимания процесса электровосстановления азота до аммиака (NRR). Исследования в области наноструктуризации и модификации различных материалов приводят к созданию более совершенных катализаторов, используемых для повышения эффективности, стабильности и селективности целевых реакций. **Актуальность** работы Кузнецовой Ирины Игоревны обусловлена необходимостью развития "зеленой химии", и создание оптимальных условий для процесса электрокаталитического превращения нитрат-ионов в аммиак, включающий непростую задачу по поиску и созданию подходящих катализаторов, эффективно работающих при различных режимах проведения реакции.

Диссертационная работа Кузнецовой И.И. является исключительно экспериментальной, где в качестве методов исследования применен большой комплекс физико-химических и электрохимических методов исследования для полноценной характеристики электрокатализаторов. В качестве исследуемых объектов соискатель использует катализаторы на основе кобальта с присутствием в составе других неблагородных металлов (железо,

хром) и неметаллов (кремний) в различном соотношении, которые содержат наноструктуры. Автором используются разные подходы к получению наноструктур на поверхности матриц: анодирование поверхности и электроосаждение из водных растворов. В работе исследуются наноструктуры из неблагородных металлов, таких как Co и Fe, и их оксиды, которые показали высокую эффективность в процессе NO_3RR . Автор акцентирует внимание на поиске и разработке катализаторов, которые должны быть дешевыми, простыми в изготовлении и устойчивыми в долговременной работе. Важно подчеркнуть, что данные о модифицировании аморфных катализаторов на основе кобальта в целом, а также, в частности, $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ являются оригинальными, а полученные автором данные о применении модифицированных наноструктурами аморфного катализатора $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}$ в реакции электрокаталитической конверсии нитратов описаны впервые. Также использование триазинового производного 2,4-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазин для модификации катализатора, полученного осаждением, с целью повышения его стабильности является новым подходом к созданию материалов подобного типа. Сформулированные на основании этих данных **положения**, выносимые на защиту, можно считать достаточно обоснованными.

Диссертационное исследование выполнено в соответствии с общепринятыми требованиями и состоит из нескольких разделов, включая введение, обзор литературы, экспериментальную часть, три главы обсуждения результатов, заключение и список цитируемой литературы. Работа изложена на 158 страницах и содержит в общей сложности 71 рисунок и 26 таблиц. В качестве списка литературы приведен 241 литературный источник.

Литературный обзор включает в себя два раздела, которые соответствуют названию работы. В первом подробно описаны условия синтеза различных типов оксидных наноструктур на металлических носителях в результате анодирования в ионных жидкостях при различных режимах. Также

рассматривалась возможность получения наноструктур на поверхности аморфных сплавов, содержащих Si, Fe и Cr.

Особое внимание уделено использованию 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имида при получении наноструктур. Второй раздел непосредственно посвящен исследованию механизмов реакций электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов при использовании катализаторов на основе переходных металлов, и подчеркиваются преимущества применения катализаторов на основе кобальта и железа, так как они показывают наибольшую эффективность. Рассмотрены перспективы модифицирования наноструктурами этих катализаторов для повышения эффективности восстановительной конверсии нитратов.

В экспериментальной части подробно описана методология исследования, которая включает способы синтеза катализаторов, методики проведения всех этапов исследования, разделенные на физико-химические и электрохимические методы анализа, а также всю необходимую информацию о расчетных характеристиках, в том числе формулы расчета изучаемых параметров – Фарадеевской эффективности и производительности / удельной активности катализаторов.

Обсуждение состоит из трех глав (Главы 3-5), которые имеют определенную последовательность изложения: подробное описание синтеза, исследование коррозионных свойств и тестирование полученных катализаторов в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов, и включает глубокий анализ полученных результатов. При этом в Главе 3 и в Главе 4 описывается разный подход к синтезу материалов, содержащих наноструктуры. Один из которых заключается в модифицировании наноструктурами поверхности аморфного сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ при анодировании в ионной жидкости, а другой в получении наноструктур при электроосаждении на графитовый носитель. В работе осуществлен комплексный подход к изучению свойств полученных

электрокатализаторов, учитывающий их особенности получения и формирования. Для всех электрокатализаторов представлены результаты испытаний коррозионной устойчивости, но для аморфных катализаторов дополнительно исследованы зависимости магнитных характеристик от модифицирования, а для монометаллического катализатора, полученного при электроосаждении кобальта на графитовый носитель, предпринята попытка его стабилизации с введением дополнительного слоя из триазинового производного. Все катализаторы на заключительном этапе тестировались в реакции электрокаталитического превращения нитрат-ионов в аммиак. Глава 5 содержит похожую структуру оформления и включает в себя данные по получению и тестированию двухкомпонентных массивных катализаторов. В данном разделе автор получила важную информацию об эффективности металлических катализаторов, которая для Co-Si является максимальной, но приведены недостатки использования таких катализаторов.

В Заключение подводятся итоги исследования, а именно, сравнение различных типов катализаторов по значению их фарадеевской эффективности и подчеркивается их значимость и практическая ценность. Наглядно показан эффект модифицирования наноструктурами поверхности аморфного сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, который заключался в возрастании производительности при менее отрицательном потенциале по сравнению с исходным не модифицированным катализатором сплава. Также для электроосажденных катализаторов наблюдалось увеличение окна потенциалов, по сравнению с массивными двухкомпонентными катализаторами, которые показали высокую эффективность. Автор предлагает направления для дальнейших исследований, что свидетельствует о перспективности выбранной темы. **Выводы** содержат достаточно полную информацию об основных результатах и логически следуют из представленных данных и анализа, что подтверждает их обоснованность.

Методы и подходы к исследованию выбраны адекватно поставленным задачам и представляют собой современные и признанные методы, а их правильная интерпретация позволила получить **достоверные** и надежные результаты, которые представлены 6 публикациями в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки).

Результаты исследования имеют важное прикладное значение для разработки экологически чистых и эффективных методов получения аммиака, а также для очистки вод от нитратов.

Однако, несмотря на все достоинства работы, при прочтении возникают следующие вопросы, замечания или пожелания:

- 1) Не до конца обоснована логика при переходе многокомпонентного сплава к биметаллическим сплавам и монометаллическим катализаторам.
- 2) Для осажденных железосодержащих моно- и биметаллических катализаторов определяется нерегулярная структура осадка, с чем это могло быть связано.
- 3) В обсуждении результатов уделено мало внимания селективности полученных катализаторов и причин этого явления.
- 4) В заключении приводится сравнение исследуемых катализаторов друг с другом. Можно было бы нагляднее представить сравнение с существующими, так как заключение на стр. 118, а данные об изученных системах на 32-35 стр.
- 5) Присутствуют некоторые недостатки оформления количественных и качественных результатов: Фарадеевская эффективность и производительность в Главе 4 представлены в виде гистограмм, но из-за большого количества данных на одном рисунке их трудно анализировать. Возможно, стоило пересмотреть оформление полученных данных для упрощения и удобства восприятия в виде отдельных графиков для каждого

катализатора. Графики спектров импеданса не всегда имеют удачный масштаб (Рис. 3.12, 3.19, 4.9, 5.5).

Полученные результаты диссертационной работы и сравнительный анализ данных с немногочисленными существующими работами в этой области, подчеркивает их новизну и актуальность предложенных подходов. **Практическое значение** имеют исследования, которые показывают, что использование оксидов неблагородных металлов таких как кобальт и железо, и их модифицирование наноструктурами может быть эффективным инструментом в изменении их свойств и управлении эффективностью в реакции электрокаталитической конверсии нитратов до аммиака, что в свою очередь открывает новые перспективы для их применения в экологически чистых процессах. На основании вышеприведенного можно заключить, что работа является весьма актуальной и практически значимой как вклад в развитие электрокаталитических методов синтеза аммиака с использованием неблагородных металлов. Работа соответствует специальности 1.4.4 - Физическая химия (химические науки), а именно следующим ее направлениям:

8. Динамика элементарного акта химических реакций и механизмы реакции с участием активных частиц, связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации

соответствует специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки), а также критериям, определенным п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель **Кузнецова Ирина Игоревна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор,
генеральный директор ООО «Центр водородной энергетики»

Добровольский Юрий Анатольевич

10.06.2025

Подпись Добровольского Ю.А. заверяю:
Менеджер отдела кадров Щиголева Ю.А.

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
1.4.4. (02.00.04) - Физическая химия (химические науки)

Адрес места работы:

142432, Московская область, г. о. Черноголовка, г. Черноголовка, пр-кт
Академика Семёнова, д.3, помещение 3

ООО «Центр водородной энергетики», дирекция

Тел.: e-mail: info@h2ru.pro