

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Кузнецова Ирина Игоревна

**Получение и электрокаталитические свойства наноструктур из
неблагородных металлов в реакциях синтеза аммиака**

1.4.4 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в лаборатории экологической химии кафедры общей химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители: **Кустов Леонид Модестович**
доктор химических наук, профессор
Культин Дмитрий Юрьевич
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Локтева Екатерина Сергеевна**
доктор химических наук, доцент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, профессор
Добровольский Юрий Анатольевич
доктор химических наук, профессор, ООО «Центр водородной энергетики», генеральный директор
Морозов Игорь Викторович
доктор химических наук, доцент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии, профессор

Защита диссертации состоится «20» июня 2025 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3427>

Автореферат разослан « » мая 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.3,
кандидат химических наук, доцент

Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований. В сохранении окружающей среды и устойчивом развитии «зеленая химия» играет одну из первостепенных ролей. В этой связи возможности электрокатализа выходят на первый план благодаря использованию электроэнергии как экологически чистого окислителя или восстановителя, применению экологически чистых растворителей, причем не только H_2O , но и, например, ионных жидкостей (ИЖ), и наконец, тому факту, что сами эти реакции можно проводить в мягких условиях, то есть без использования высоких температур и давлений, что, по сравнению, с классическим катализом имеет очевидные преимущества.

Выбор тестовой реакции обусловлен повышенным интересом к изучению реакции электровосстановления нитрат-ионов до аммиака (NO_3RR) как самостоятельной важной задачи для очистки от нитратов сточных и сельскохозяйственных вод. NO_3RR изучают как необходимый этап для понимания процесса электровосстановления азота до аммиака (NRR), который является экологически чистым способом получения NH_3 по сравнению с промышленным процессом Габера-Боша. Кроме того, дополнительными стимулами изучения NO_3RR могут быть исследования, связанные с применением в аккумуляторах и с созданием улучшенных сенсоров для количественного определения нитратов в водных средах.

Важным аспектом исследования процесса NO_3RR является поиск и разработка подходящих катализаторов, которые должны предотвращать нежелательные побочные процессы, быть дешевыми, несложными в изготовлении и устойчивыми в долговременной работе. Повышение их эффективности, селективности и стабильности можно достигнуть путем наноструктуризации поверхности, которая увеличивает число активных центров. В настоящее время опубликованы работы с использованием би- и триметаллических катализаторов, как правило, включающих благородные металлы. Недавние исследования показали, что эффективными катализаторами процесса NO_3RR являются катализаторы на основе неблагородных переходных металлов Co и Fe и их оксидов. При этом активно ведется поиск способов модифицирования катализаторов, в том числе наноструктурами, позволяющими увеличить их производительность в процессе NO_3RR . Востребованность поиска новых катализаторов и способов их модифицирования для увеличения эффективности в NO_3RR выражена в лавинообразном росте числа публикаций, которое только в 2024 году достигло почти 400 работ в международных журналах.

Цель работы: синтез наноструктур на основе неблагородных металлов (Co, Fe) для создания различных типов модельных катализаторов и анализ их каталитических свойств в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.

Для достижения поставленных целей были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Получение нескольких типов катализаторов на основе неблагородных металлов (Co, Fe), содержащих поверхностные наноструктуры, в том числе установление оптимальных условий электрохимического воздействия для модифицирования поверхности аморфного сплава Co-Si-Fe-Cr гексагональными наноструктурами (содержание воды в электролите-ИЖ, плотность тока и время анодирования).
2. Определение и сравнение коррозионной устойчивости и процессов переноса заряда на поверхности полученных катализаторов электрохимическими методами, а также исследование особенностей морфологии, структуры и состава катализаторов комплексом физико-химических методов.
3. Испытания модельных катализаторов на основе аморфного сплава Co-Si-Fe-Cr, электроосажденных катализаторов Co-Fe и двухкомпонентных массивных сплавов состава Co-X (X = Fe, Cr, Si) в реакции электрокаталитического восстановления нитратов до аммиака и получение данных по их эффективности и производительности в зависимости от потенциала электрокатализатора.
4. Сравнение и анализ свойств/особенностей модельных катализаторов в NO₃RR на основании оценки Фарадеевской эффективности и производительности / удельной активности по NH₃.

Объектами исследования служат модельные катализаторы на основе Co, Fe и Si, содержащие наноструктуры на поверхности.

Предметом исследований являются физико-химические характеристики модифицированных наноструктурами катализаторов и их эффективность в реакции NO₃RR.

Методология и методы исследования. Электрохимические методы являются инструментом для синтеза катализаторов и изучения электрокаталитических процессов, изложенных в диссертации. Модифицирование поверхности наноструктурами проводилось при помощи электрохимического окисления (анодирования). Электроосажденные катализаторы получали с помощью электрохимического восстановления. Полученные катализаторы были охарактеризованы комплексом электрохимических методов: циклической

вольтамперометрии (для определения активной площади поверхности электрокатализатора); поляризационных кривых (для измерения коррозии); и спектроскопии электрохимического импеданса. Определение оптимальных условий реакции (потенциала электрокатализаторов) получения аммиака - NO_3RR проводили с помощью линейной вольтамперометрии. Электрокаталитическое получение аммиака проводили восстановлением при постоянном потенциале (хроноамперометрия). Каталитическую активность катализаторов оценивали с помощью рассчитанных параметров (значений) Фарадеевской эффективности и производительности / удельной активности катализаторов. Комплекс физико-химических методов характеристики синтезированных катализаторов включал сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), рентгенофазовый анализ (РФА) и электронную спектроскопию диффузного отражения в УФ и видимой области.

Научная новизна:

В настоящей работе впервые:

- получены наноструктуры в виде гексагональных ячеек на поверхности аморфного сплава Co-Si-Fe-Cr анодированием в ионной жидкости BmimNTf₂ и показано, что преимущественным оксидным компонентом является CoO, а также, что модифицирование наноструктурами повышает коррозионную устойчивость, и снижает сопротивление переносу заряда;
- показано, что эффективность модифицированного наноструктурами аморфного сплава Co-Fe-Cr-Si в электрокаталитической реакции получения аммиака повышается более, чем в 7 раз по сравнению с исходным катализатором;
- установлено, что добавление в электрокатализатор на основе наночастиц Co слоя триазинового производного способствует повышению стабильности катализатора в электрокаталитической реакции получения аммиака;
- при тестировании осажденных катализаторов в электрокаталитической реакции получения аммиака установлено, что введение железа меняет соотношение окисленных форм Co^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} в биметаллическом катализаторе относительно монометаллических и приводит к изменению потенциала катализаторов, где наблюдается наибольшее значение эффективности;
- проведено сравнительное исследование наноструктурированных катализаторов на основе Co (сод. > 70 ат. %) (модифицированный аморфный сплав и электроосажденные катализаторы) и массивных двухкомпонентных катализаторов в

реакции электрокаталитического восстановления нитрат-ионов и показано влияние структуры катализатора на интервал потенциалов, при котором достигается максимальная эффективность катализаторов.

Практическая и теоретическая значимость работы. Развитые в работе методики получения наноячеек с использованием ионных жидкостей могут использоваться для синтеза подобных наноструктур на других металлах и сплавах. Установленный результат повышения эффективности модельного катализатора на основе сплава Co-Si-Fe-Cr после модифицирования наноструктурами представляет интерес для получения и рассмотрения нового типа катализаторов в других электрокаталитических реакциях. Двухкомпонентные катализаторы, содержащие Co и Fe, показывают хороший потенциал в дальнейшем исследовании этих материалов в реакции NO_3RR . Вывод об увеличении стабильности электроосажденного катализатора с добавлением триазинового производного имеет значение для синтеза широкого спектра подобных катализаторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Анодирование поверхности аморфного сплава в определённом диапазоне изменения условий (плотность тока и время анодирования) в ИЖ (BmimNTf_2) является эффективным способом получения оксидных гексагональных наноструктур на поверхности.
2. Аморфный сплав, модифицированный оксидными наноструктурами на основе CoO, значительно более эффективен (в 7 раз) в электрокаталитической реакции получения аммиака по сравнению с катализатором с естественным оксидом.
3. Увеличение коррозионной устойчивости поверхности сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, содержащего оксидные наноструктуры, относительно очищенной от естественного оксида поверхности, и уменьшение сопротивления переноса заряда относительно исходной оксидной поверхности сплава определяется модифицированием поверхности гексагональными наноячейками.
4. Введение триазинового производного (2,4-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазин) в качестве дополнительного слоя при синтезе осажденного катализатора на основе кобальта приводит к повышению стабильности катализатора в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.
5. Осажденные электрокатализаторы, содержащие совместно Co и Fe, и двухкомпонентные катализаторы, содержащие Co, Si и Fe, проявляют лучшие

каталитические свойства в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов среди всех исследованных систем.

Степень достоверности. Достоверность результатов исследования обусловлена использованием высококласного научно-технического оборудования и современных методов исследований. Результаты изучения эффективности катализаторов были интерпретированы согласно существующим данным и последним исследованиям в данной области, а также проведен критический анализ и учтены факторы, которые могли повлиять на достоверность результатов. Кроме того, полученные результаты работы были представлены на научных конференциях и опубликованы в известных российских и международных высокорейтинговых журналах.

Апробации работы и публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 научных статьях общим объемом 7,1 печатных листов в рецензируемых научных изданиях, 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 были представлены в виде 11 докладов на российских и международных конференциях и симпозиумах: V Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Санкт-Петербург, 2025 г.); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии («Сириус», 2024 г.); XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024» (Санкт-Петербург, 2024 г.); XII Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» — MCR-XII (Владимир, 2024 г.); XIII международная конференции молодых ученых «Mendeleev 2024» (Санкт-Петербург, 2024 г.); международная конференция PRiME 2024 (дистанционное участие, США, 2024 г.); Международный молодежный научный форум «Ломоносов» (Москва, 2023 г. и 2024 г.); 243rd ECS Meeting with the 18th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVIII) (дистанционное участие, США, 2023 г.).

Личный вклад автора. Автором лично проведен сбор и систематический анализ литературы; найдены условия получения и синтезированы электрокатализаторы, содержащие наноструктуры, получены результаты всех электрохимических исследований и измерений, получены экспериментальные данные о свойствах и исследовании электрокатализаторов в тестовой реакции NO_3RR , также самим соискателем проведено исследование методом электронной спектроскопии

диффузного отражения, осуществлена обработка и интерпретация результатов, проведена подготовка материалов к публикациям и участию в конференциях. Исследование методами СЭМ, РСМА и РФА проведены при участии соискателя, и автор участвовал в обработке и интерпретации результатов методом РФЭС. В работах, опубликованных в соавторстве вклад И.И. Кузнецовой является определяющим и составляет от 20 до 55 %.

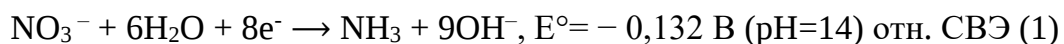
Структура и объем работы. Диссертационное исследование включает в себя введение, литературный обзор (Глава 1), экспериментальную часть (Глава 2), обсуждение результатов (Главы 3-5), заключение, выводы, список используемых сокращений, список литературы и 13 приложений. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержащих 71 рисунок и 26 таблиц. Библиографический список составляют 241 литературный источник.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, обозначены объект и предмет исследования, приведена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, охарактеризованы степень достоверности и апробация результатов, указан личный вклад автора, а также содержатся сведения о структуре и объеме диссертационной работы.

В **Главе 1** изложен обзор литературы, в котором рассмотрены особенности получения наноструктур на основе различных неблагородных металлов в результате анодирования в среде ИЖ. Приведены данные об использовании BmimNTf_2 (1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имид) для получения наноструктур с разной морфологией, в том числе гексагональных наночастиц различного размера на поверхности аморфных сплавов, содержащих Si, Fe и Cr. При этом добавление кремния к сплавам обусловлено его аморфизирующей способностью, а хрома продиктовано его способностью улучшать физико-химические свойства, в числе которых увеличение коррозионной устойчивости.

Описано значение реакции электровосстановления нитратов для сохранения баланса азотсодержащих соединений (NO_3^- , NO_2^- , NO и др.) в цикле превращения азота в природе. Указана определяющая роль использования переходных металлов в NO_3RR при разных потенциалах электрокатализаторов, и описаны основные механизмы электровосстановления нитрат-ионов до аммиака, в соответствии с общим уравнением [1]:



Обсуждаются возможности и преимущества использования катализаторов на основе оксидов переходных металлов и чистых металлов, где эффективными и селективными катализаторами являются Fe_2O_3 и Co_3O_4 . Рассмотрены перспективы использования в тестовой реакции NO_3RR катализаторов на основе кобальта. Получение оксидов кобальта в виде различных структурных модификаций: нанотрубок, наночастиц или нанолистов позволяет увеличить адсорбцию нитрат-ионов на поверхности и увеличить эффективность электрокатализаторов в NO_3RR . Введение железа в Co-содержащий катализатор подавляет вклад реакции выделения водорода. Присутствие Fe^{3+} в катализаторах позволяет активизировать ранние стадии реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов, а присутствие Fe^{2+} - промежуточные стадии.

В **Главе 2** приведен перечень исходных материалов, описаны методики синтеза катализаторов, изучения их свойств и условия электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов, приведен список используемого оборудования и описание физико-химических методов исследования.

Катализаторы получены разным способом: 1) модифицирование аморфного сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ с помощью анодирования в ИЖ (BmimNTf_2); 2) с помощью электроосаждения Co и Fe в потенциостатических и гальваностатических условиях на графитовую подложку; 3) синтез двухкомпонентных массивных сплавов состава Co-X, где X - Si, Fe, Cr. Были изучены их коррозионная устойчивость, сопротивление переносу заряда и определена активная площадь поверхности электрокатализаторов.

Тестирование катализаторов в реакции NO_3RR проводили в трехэлектродной ячейке в среде 1,2-12 мМ NaNO_3 в 0,05 М Na_2SO_4 в широком диапазоне потенциалов электрокатализаторов. Определение количества целевого продукта реакции (аммиака) проводили спектрофотометрически. Эффективность катализаторов оценивали с помощью рассчитанных значений Фарадеевской эффективности (выход по току, FE, %) и производительности / удельной активности по аммиаку ($\text{мкмоль}/(\text{ч} \times \text{см}^2)$).

В **Главе 3** подробно рассмотрены условия получения катализаторов путем модифицирования поверхности аморфного сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ анодированием в ИЖ (BmimNTf_2), исследование модифицированных наноструктурами катализаторов физико-химическими и электрохимическими методами и результаты тестирования в NO_3RR .

3.1. Исследование условий модифицирования поверхности сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ наноструктурами

Серия катализаторов получена при варьировании условий анодирования (ток, время, состав электролита) и подготовки поверхности (Таблица 1). Варьирование параметров анодирования (плотность тока, время, содержание воды и добавление Li_2CO_3) позволило менять морфологию оксидных наноструктур на поверхности сплава (Рисунок 1). Поверхность сплава с естественным оксидом гладкая (СП1-0, Рисунок 1а). Гексагональные ячейки минимального (100 нм) размера получены при воздействии анодного тока $j = 12,5 \text{ мА/см}^2$ в течение 200 с (Рисунок 1г).

Таблица 1. Условия предобработки и анодирования сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$.

Образец*	Условия предобработки и анодирования	Электролит
СП1-МШ	Механическая шлифовка	-
СП1-0	Естественный оксид	-
СП1-12,5-200	$j = 12,5 \text{ мА/см}^2$; $t = 200 \text{ с}$	BmimNTf_2
СП1-12,5-200-В	$j = 12,5 \text{ мА/см}^2$; $t = 200 \text{ с}$	BmimNTf_2 , насыщенная H_2O (~5000 ppm)
СП1-12,5-300-В	$j = 12,5 \text{ мА/см}^2$; $t = 300 \text{ с}$	BmimNTf_2 , насыщенная H_2O (~5000 ppm)
СП1-15-15	$j = 15 \text{ мА/см}^2$; $t = 15 \text{ с}$	BmimNTf_2
СП1-15-40	$j = 15 \text{ мА/см}^2$; $t = 40 \text{ с}$	BmimNTf_2
СП1-15-100	$j = 15 \text{ мА/см}^2$; $t = 100 \text{ с}$	BmimNTf_2
СП1-15-200	$j = 15 \text{ мА/см}^2$; $t = 200 \text{ с}$	BmimNTf_2
СП1-17,5-80	$j = 17,5 \text{ мА/см}^2$; $t = 80 \text{ с}$	BmimNTf_2
СП1-15-100-Л	$j = 15 \text{ мА/см}^2$; $t = 100 \text{ с}$	0,01 М Li_2CO_3 в BmimNTf_2

*В названии образцов содержится информация об условиях воздействия: СП1 - сплав $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, затем указана плотность тока и время воздействия, а также дополнительные условия в виде содержания воды (В) и карбоната лития (Л).

При увеличении плотности тока до 15 мА/см^2 наноструктуры формируются при 100 с и сохраняются при 200 с (Рисунок 1в, 1е и 1и), а при плотности тока $17,5 \text{ мА/см}^2$ формирование наблюдается на 80 с и размер ячеек увеличивается до 150-160 нм (Рисунок 1д).

Анодирование в ИЖ с добавленным карбонатом лития (0,01 М) привело к формированию наноканалов, образованных слиянием ячеек в единую систему (Рисунок 1б), возникающую благодаря неравномерному растворению оксидного покрытия в процессе анодирования. Анодирование поверхности сплава в насыщенной водой ИЖ (сод. воды ~5000 ppm) не приводит к образованию упорядоченных наноструктур, на поверхности (Рисунок 1ж, з).

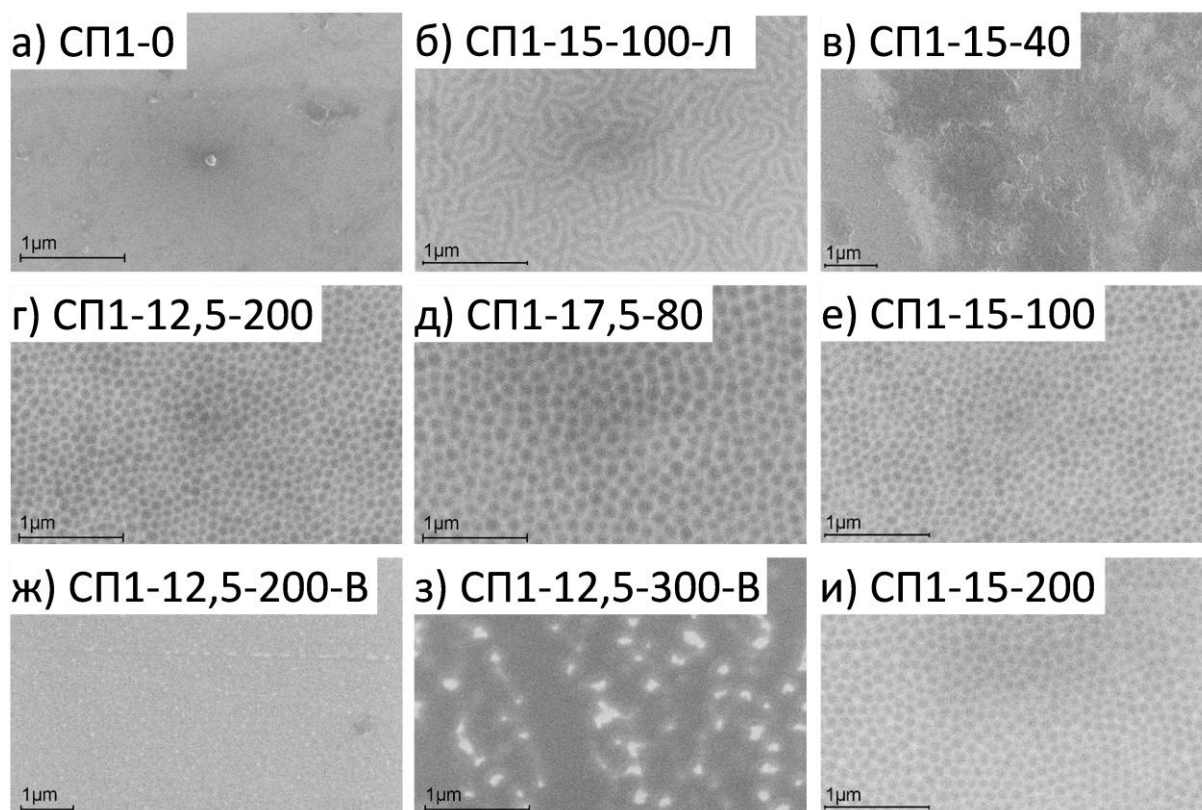


Рисунок 1. Изображения СЭМ фрагментов поверхности сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$: а) без анодного воздействия; б), ж), з) после анодного воздействия в ИЖ с добавками Li_2CO_3 и H_2O ; в), г), д), е), и) анодное воздействие в среде чистой ИЖ при разной плотности тока и времени воздействия.

С помощью измерения микротранзиентов (зависимостей потенциал-время при кратковременном микросекундном воздействии) определяли изменение толщины оксидного слоя в интервале 0–1800 с (при $j = 15 \text{ mA/cm}^2$). Дифференцирование кривых

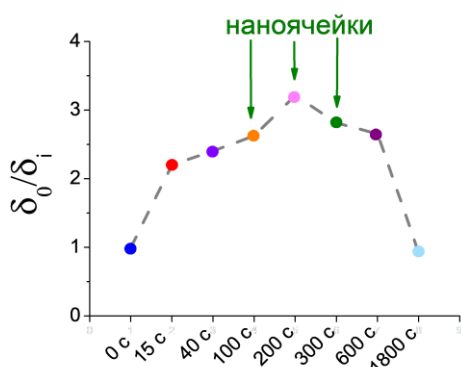


Рисунок 2.

Относительное изменение толщины оксидной пленки (δ_i) по сравнению с толщиной начального оксидного слоя (δ_0).

в начальный момент позволило найти емкость (C), которая пропорциональна толщине оксидного слоя.

Результат изменения толщины оксидного слоя относительно слоя естественного оксида (δ_0/δ_i) показан на рисунке 2. Воздействие тока до 200 секунд приводит к уменьшению толщины оксидного слоя в 3 раза, далее толщина оксидного слоя снова возрастает.

По данным РФЭС (Рисунок 3) исходный (СП1-0) и анодированный (СП1-15-200) сплавы содержат оксиды: CoO , Fe_3O_4 и Cr_2O_3 , но в разном соотношении. Модифицированная наноструктурами поверхность $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ содержит немного больше кобальта, чем исходная, а железа и хрома становится меньше.

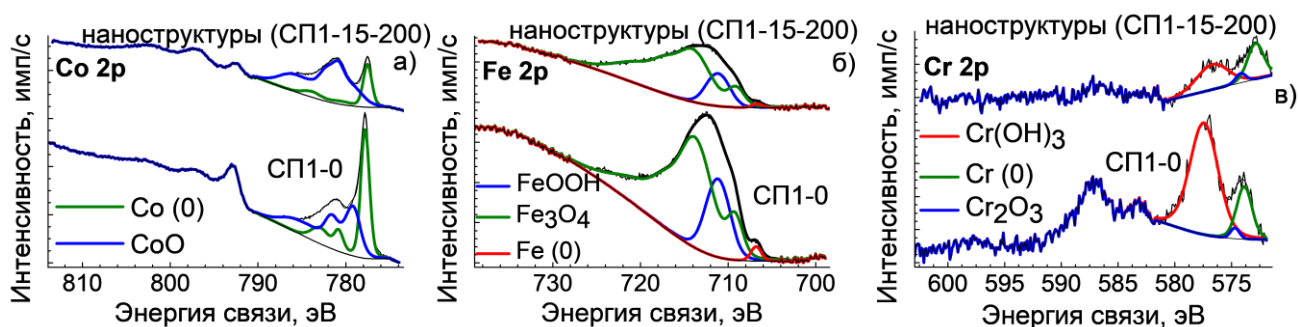


Рисунок 3. Спектры высокого разрешения РФЭС для сплава СП1-0 с естественным оксидом и наночайками: а) Co 2p; б) Fe 2p; в) Cr 2p.

Наноструктуры формируются из металла сплава, оксид которого легче образуется при анодировании, и в меньшей степени подвергается анодному растворению, и по данным РФЭС преимущественная форма кобальта на поверхности с ячейками представлена его оксидом CoO. Это позволило предложить схему (Рисунок 4), где показана динамика анодного воздействия от формирования наночеек и до «зарастания» наноструктур анодным оксидом.

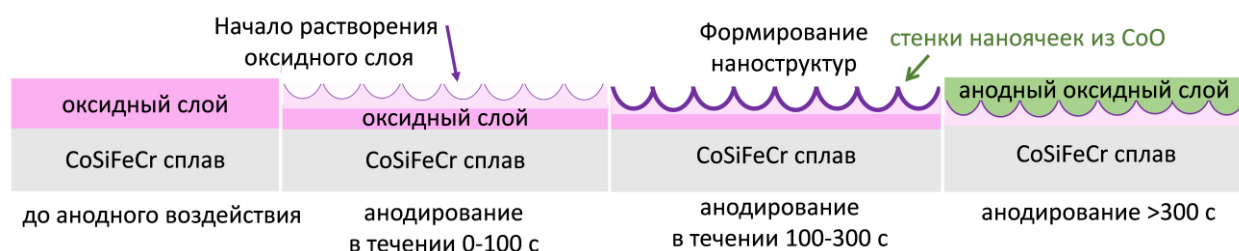


Рисунок 4. Схема образования ячеек в BmimNTf₂ при $j = 15 \text{ мА/см}^2$; $t = 0-1800 \text{ с}$.

3.2. Изучение коррозионных процессов на поверхности сплава, модифицированного наноструктурами

Модифицирование поверхности наноструктурами приводит к изменению коррозионной устойчивости и сопротивления переносу заряда. После поляризации в течение 30 мин на поверхности можно заметить только следы наноструктур. В процессе коррозии после этапа пассивации (Рисунок 5, области II-III) начинается процесс повторного возрастания плотности анодного тока, при котором поверхность активно окисляется (Рисунок 5, область IV) и образуется оксид, который покрывает наночайки.

Поляризационные кривые устанавливают связь морфологии поверхности и коррозионной стойкости материалов. Электрохимическими параметрами оценки коррозии являются R_p (сопротивление поляризации), $j_{\text{корр}}$ (плотность тока коррозии) и $E_{\text{корр}}$ (потенциал коррозии). Происходит смещение коррозионного потенциала от -106 мВ для СП1-15-100-Л до -348 мВ для СП1-МШ (Таблица 2, Рисунок 5). Механическое удаление «естественного» оксида приводит к сильному снижению

коррозионной стойкости сплава и наблюдается максимальное значение плотности тока коррозии.

Таблица 2. Значение потенциалов и токов коррозии катализаторов на основе аморфного сплава.

Образец	Е _{кор эксп} (мВ) отн. Ag/AgCl	Е _{кор расч} (мВ) отн. Ag/AgCl	R _p ×10 ⁵ (Ом)	I _{кор} (А)	j _{кор} (А/см ²)
СП1-МШ	–348	–372	0,04	4,4×10 ^{–5}	1,1×10 ^{–4}
СП1-0	–319	–322	1,76	1,2×10 ^{–7}	3,0×10 ^{–7}
СП1-15-200	–182	–177	0,05	2,6×10 ^{–6}	6,4×10 ^{–6}
СП1-17,5-80	–189	–188	0,04	3,5×10 ^{–6}	8,8×10 ^{–6}
СП1-15-1800	–161	–153	0,03	4,8×10 ^{–6}	1,2×10 ^{–5}
СП1-15-100-Li	–106	–98	0,03	2,2×10 ^{–6}	5,6×10 ^{–6}

Минимальный ток коррозии наблюдался у сплава, защищенного природным оксидом. Поляризационное сопротивление образца (R_p) СП1-0 наиболее высокое (более 10⁵ Ом×см²), что указывает на его высокую стабильность в растворе Рингера.

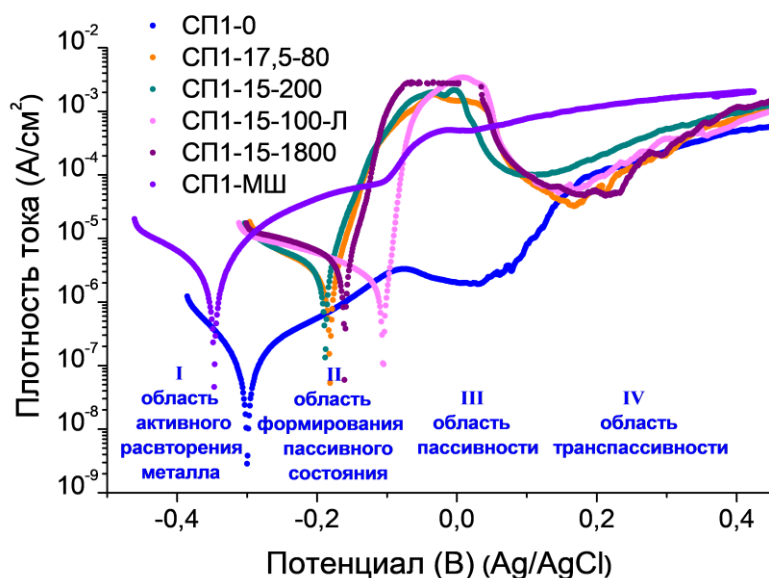


Рисунок 5. Линейные поляризационные кривые для образцов аморфного сплава (раствор Рингера, скорость изменения потенциала 1 мВ/с). Для образца СП1-0 обозначены области начала растворения пленки, начала пассивации, пассивности и транспассивности.

Образцы с наноструктурами также имеют высокие показатели коррозионной устойчивости. Хром, входящий в состав сплава, в зависимости от разных факторов может как не влиять на коррозионную стойкость, так и улучшать ее [2]. Высокая коррозионная стойкость модифицированных наноструктурами образцов в большей степени связано с наличием наноструктур на основе CoO и свойствами этого оксида, а не с присутствием хрома в виде оксида/гидроксида хрома (III).

3.3. Тестирование катализаторов на основе аморфного сплава в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

Выбор интервала потенциалов для тестирования СП1-0, СП1-МШ и СП1-15-200 в реакции электрокаталитического получения аммиака проводили на основании результатов линейной вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от –0,285 В до

–0,685 В (отн. ОБЭ) в среде 1,2 мМ NaNO₃ в 0,05 М Na₂SO₄, где диапазон соответствует интервалу от области двойного слоя (нефарадеевской области) до практического начала выделения газообразного водорода. В этом же диапазоне происходят реакции электровосстановления нитрат-ионов в аммиак.

Активная площадь поверхности электрокатализаторов (S) пропорциональна емкости двойного электрического слоя (Cdl) и зависит от морфологии поверхности (Таблица 3). Сравнение активной площади поверхности электрокатализаторов: исходного (СП1-0), шлифованного (СП1-МШ) и модифицированного наноструктурами (СП1-15-200) образцов показало, что для СП1-0 с плотным естественным оксидом значение Cdl самое низкое. Изменение состава и морфологии поверхности при анодировании увеличивает число каталитических центров.

Таблица 3. Емкость двойного слоя (Cdl) и активная площадь поверхности электрокатализаторов (S) на основе сплава Co₇₅Si₁₅Fe₅Cr₅ в растворе 1,2 мМ NaNO₃ в 0,05 М Na₂SO₄.

Образец	Cdl (мкФ/см ²)	S [см ² / см ² (геом.)]
СП1-0	13	0,33
СП1-МШ	20	0,50
СП1-15-200	19	0,46

$$S = Cdl/C_s \text{ где } C_s (= 40 \text{ мкФ/см}^2)$$

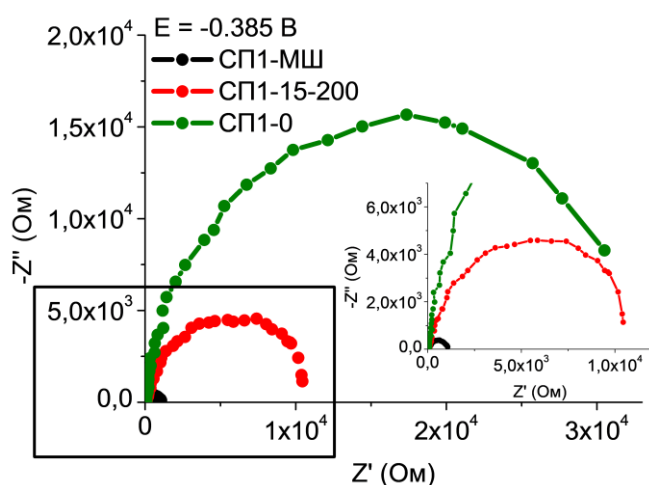


Рисунок 6. Спектры электрохимического импеданса для образцов СП1-0, СП1-15-200, СП1-МШ при потенциале –0,385 В (ОБЭ) в растворе 1,2 мМ NaNO₃ в 0,05 М Na₂SO₄.

Исследование катализаторов методом спектроскопии электрохимического импеданса при потенциале E = –0,385 В (ОБЭ) показывает, что радиус дуги импеданса убывает в ряду СП1-0 → СП1-15-200 → СП1-МШ (Рисунок 6). Следовательно, катализатор СП1-0, покрытый природным оксидом, обладает более высоким сопротивлением

переноса заряда, чем катализатор с наноструктурами. Радиус дуги спектра импеданса для образца СП1-МШ со свежечищенной от естественного

оксида поверхностью наименьший, что указывает на более низкое сопротивление переноса заряда. Для модифицированного наноструктурами катализатора (СП1-15-200) благодаря измененной морфологии и другому соотношению содержания оксидов

на поверхности (преобладание CoO) происходит увеличение скорости целевой реакции превращения нитрат-ионов в аммиак по сравнению с СП1-0.

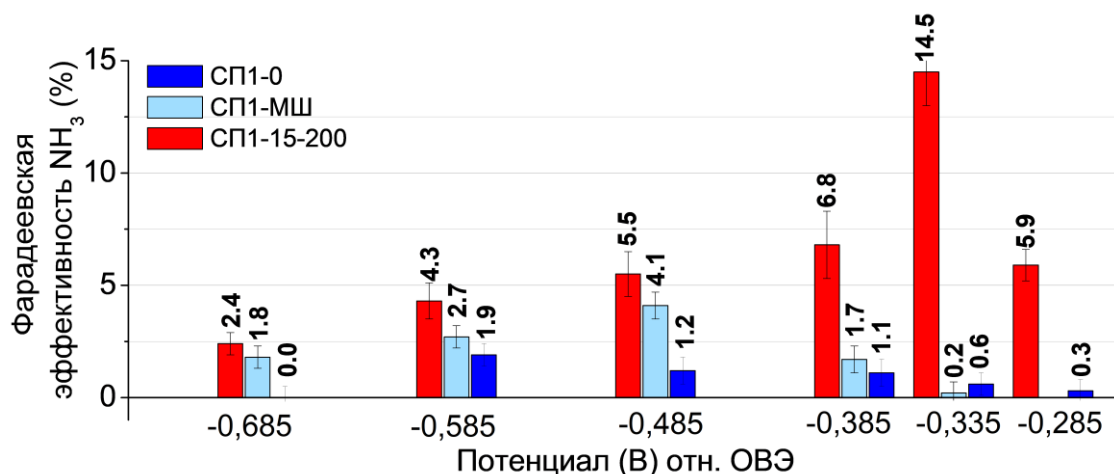


Рисунок 7. Значения Фарадеевской эффективности (%) катализаторов СП1-0, СП1-МШ и СП1-15-200 в реакции NO_3RR .

Тестирование электрокатализаторов с наноструктурами и без них в NO_3RR (Рисунок 7) показывают, что катализатор СП1-15-200 обладает наивысшей Фарадеевской эффективностью 14,5 % при $E = -0,335 \text{ В}$ (ОВЭ). В растворе, содержащем нитрат натрия, образец СП1-15-200 имеет более быстрый межфазный перенос электронов по сравнению с СП1-0 и, значит, он более активен в NO_3RR . Увеличение эффективности модифицированного наночайками образца связано с увеличением содержания CoO и уменьшением содержания Cr_2O_3 и Fe_3O_4 .

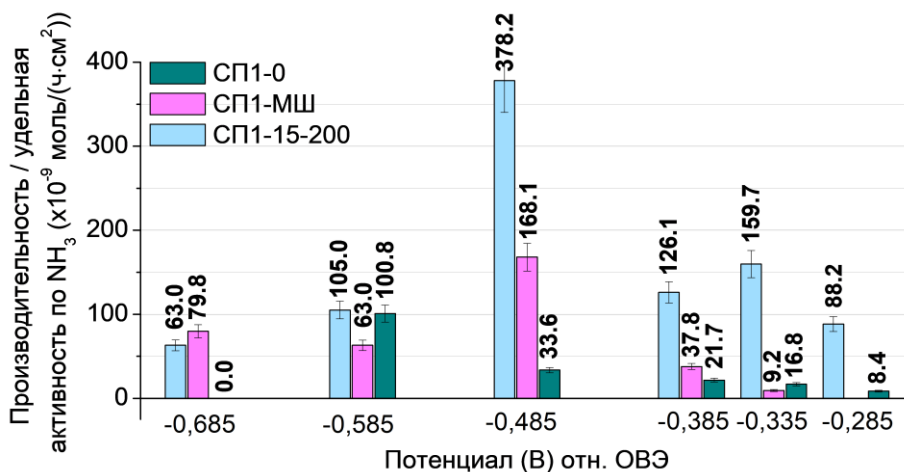


Рисунок 8. Значения производительности/удельной активности по аммиаку (моль/(ч·см²)) для СП1-0, СП1-МШ и СП1-15-200 при $C(\text{NO}_3^-) = 1,2 \text{ мМ}$ в диапазоне потенциалов от $-0,285 \text{ В}$ до $-0,685 \text{ В}$ (ОВЭ).

В плотном естественном оксидном слое кроме оксида кобальта (II) присутствует оксид хрома (III), содержание которого несколько больше, чем в модифицированном образце, но Cr_2O_3 менее эффективен в NO_3RR [3]. Наивысшую производительность по аммиаку демонстрирует катализатор СП1-15-200 при $E = -0,485 \text{ В}$ (ОВЭ) (Рисунок 8).

Таким образом, модифицирование поверхности сплава наночастицами позволяет ему иметь высокую устойчивость к коррозии и значительно увеличивает электрокаталитическую эффективность в реакции получения аммиака из нитрата.

В Главе 4 рассматривается синтез электроосажденных катализаторов, содержащих частицы Co и Fe, исследование катализаторов физико-химическими и электрохимическими методами, а также повышение стабильности Co-катализатора путем модифицирования подложки триазиновым производным и тестирование катализаторов в NO_3RR .

4.1. Получение Co-, Fe- и Fe-Co-катализаторов на графитовой подложке

Моно- и биметаллические катализаторы получены электроосаждением Co и Fe на графитовую подложку из водных растворов солей (строение на рисунке 9) при разных условиях воздействия (Таблица 4).

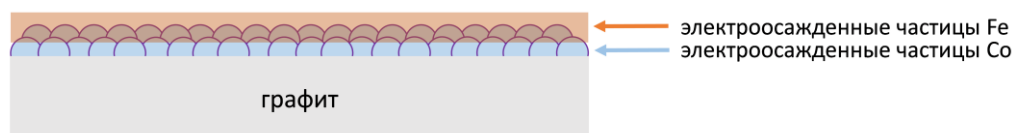


Рисунок 9. Строение электроосажденных биметаллических катализаторов Fe-Co.

Изменение времени осаждения привело к получению на графите покрытий разной плотности и с различной морфологией (Рисунок 10).

Таблица 4. Обозначения и условия получения электроосажденных катализаторов.

Образец*	Условия осаждения	Электролит
Co-5	$E = -0,75 \text{ В (отн. Ag/AgCl)}$; $t = 300 \text{ с}$	0,1 М CoSO_4 ; 1 М Na_2SO_4 ; 0,5 М H_3BO_3
Co-10	$E = -0,75 \text{ В (отн. Ag/AgCl)}$; $t = 600 \text{ с}$	
Co-20	$E = -0,75 \text{ В (отн. Ag/AgCl)}$; $t = 1200 \text{ с}$	
Co-30	$E = -0,75 \text{ В (отн. Ag/AgCl)}$; $t = 1800 \text{ с}$	
Fe-5	$I = -1 \text{ mA}$; $t = 300 \text{ с}$	0,1 М FeSO_4
Fe-30	$I = -1 \text{ mA}$; $t = 1800 \text{ с}$	
Fe-5-Co-5	Биметаллический катализатор: Co: $E = -0,75 \text{ В (отн. Ag/AgCl)}$; $t = 300 \text{ с}$ Fe: $I = -1 \text{ mA}$; $t = 300 \text{ с}$	0,1 М CoSO_4 ; 1 М Na_2SO_4 ; 0,5 М H_3BO_3
Fe-5-Co-30	Биметаллический катализатор: Co: $E = -0,75 \text{ В (отн. Ag/AgCl)}$; $t = 1800 \text{ с}$ Fe: $I = -1 \text{ mA}$; $t = 300 \text{ с}$	
		0,1 М FeSO_4

*обозначение образцов содержит информацию о времени осаждения (мин) Fe и Co

При потенциостатическом электроосаждении кобальта на поверхности графита наблюдается образование наночастиц сферической формы. После катодного воздействия в течение $t = 300 \text{ с}$ наблюдается неплотное покрытие (Рисунок 10а) наночастицами размером $\sim 60 \text{ нм}$ (образец Co-5). Увеличение времени осаждения до 1800 с (образец Co-30) приводит к получению плотного покрытия (Рисунок 10в). При

времени осаждения 300 с наноструктуры железа недостаточно видны, а увеличение времени осаждения до 1800 с приводит к образованию на поверхности нитевидных структур вдоль границ зерен графита (Рисунок 10е).

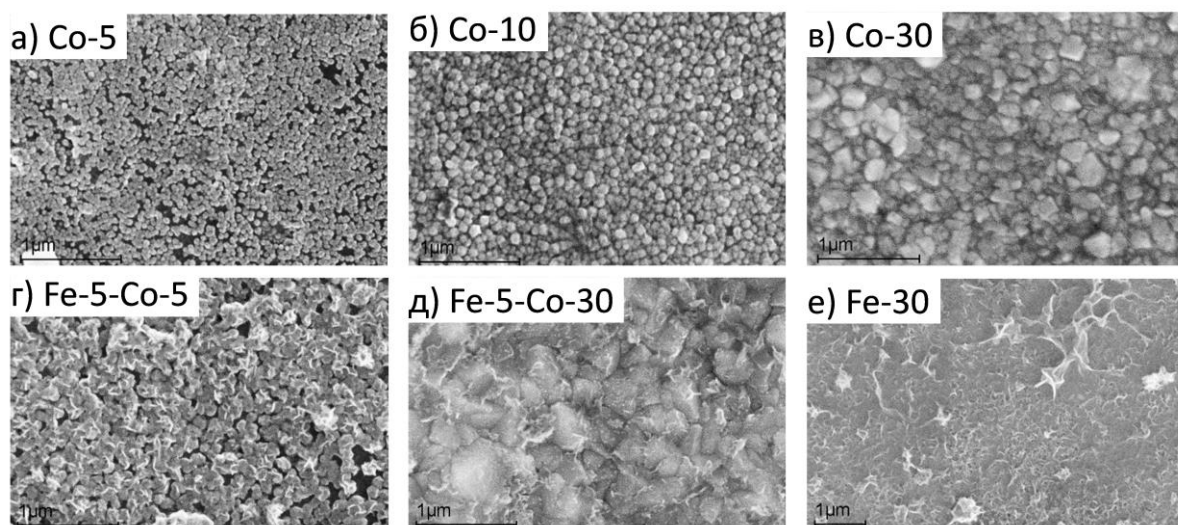


Рисунок 10. СЭМ изображения поверхности электрокатализаторов: а) Co-5; б) Co-10; в) Co-30; г) Fe-5-Co-5; д) Fe-5-Co-30; е) Fe-30.

Биметаллические катализаторы состоят из равномерного осадка наночастиц кобальта, который покрыт нитевидными структурами железа (Рисунок 10г, д). Исследование состава поверхности методом РФЭС и РФА показало присутствие на поверхности окисленных форм металлов (Таблица 5). На поверхности образцов Fe-5 и Fe-30 преобладает железо в форме Fe^{3+} .

Таблица 5. Концентрации элементов (ат. %) на поверхности исследуемых катализаторов, полученные методом РФЭС.

Спектр	Доля, ат. %				Тип связи
	Fe-5	Fe-30	Fe-5-Co-30	Co-30	
Fe 2p _{3/2}	3	—	2	—	Fe (0)
	2	3	39	—	$\text{Fe}^{2+}_{\text{окт}}$
	30	41	32	—	$\text{Fe}^{3+}_{\text{окт}}$
	65	56	27	—	$\text{Fe}^{3+}_{\text{тетр}}$
Co 2p _{3/2}	—	—	53	62	Co^{2+}
	—	—	47	38	Co^{3+}
O 1s	38	33	34	30	H-O
	38	40	34	47	C=O
	24	27	33	23	C-O
C 1s	29	15	27	43	C-C (sp ³)
	50	51	61	53	C-O
	21	34	12	4	COOH

На поверхности Co-30 присутствует Co_3O_4 . Для образца Fe-5-Co-30 отмечается взаимное влияние компонентов: присутствие кобальта увеличивает содержание Fe^{2+} , в тоже время наличие железа уменьшает содержание кобальта Co^{2+} и увеличивает Co^{3+} .

4.2. Изучение коррозионных процессов на поверхности электроосажденных образцов

Линейные поляризационные кривые и рассчитанные по ним значения $E_{кор\text{ эксп}}$, R_p и $j_{кор}$ в растворе Рингера (Рисунок 11) показывают, что потенциал коррозии уменьшается в ряду графит $\geq$ Co-5 $>$ Fe-5 $\geq$ Fe-5-Co-5 $>$ Fe-30 $>$ Fe-5-Co-30 $>$ Co-30. Значение плотности тока коррозии изменяется в широком диапазоне от $j = 2,6 \times 10^{-7}$ А/см² для графита до $j = 1,6 \times 10^{-5}$ А/см² для Co-30.

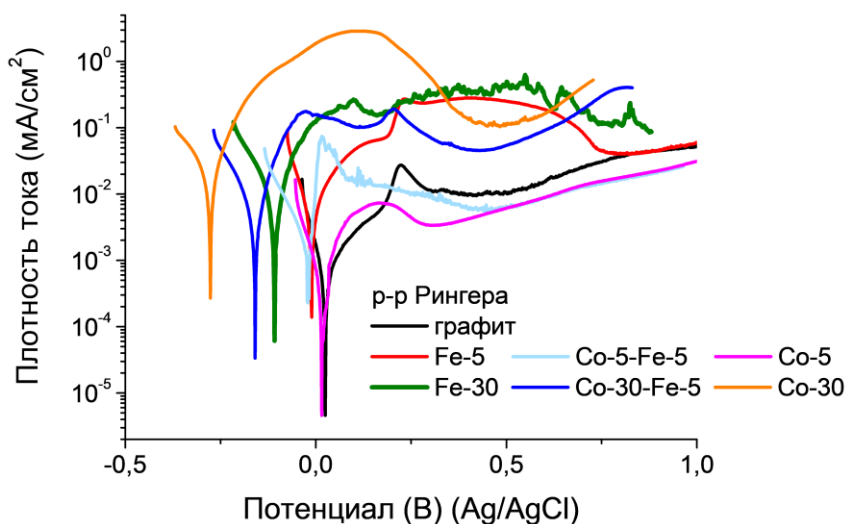


Рисунок 11. Линейные поляризационные кривые для электроосажденных на графит образцов и чистого графита (раствор Рингера, скорость изменения потенциала 1 мВ/с). Кривые получены в катодной и анодной области.

Наименьшее значение тока коррозии имеют образцы с минимальным временем осаждения металлических осадков: Co-5 ($j = 3,4 \times 10^{-7}$ А/см²) и Co-5-Fe-5 ($8,9 \times 10^{-7}$ А/см²), которые проявляют наибольшую коррозионную устойчивость.

Таблица 6. Емкость двойного слоя (C_{dl}) и активная площадь поверхности электрокатализатора (S) для осажденных катализаторов и графита.

Образец	C_{dl} (мФ/см ²)	S [см ² / см ² (геом)]
графит	0,54	13,5
Co-5	0,575	14,36
Co-30	0,61	15,25
Fe-5	1,14	28,50
Fe-30	1,15	28,75
Fe-5-Co-5	0,775	19,36
Fe-5-Co-30	0,85	21,25

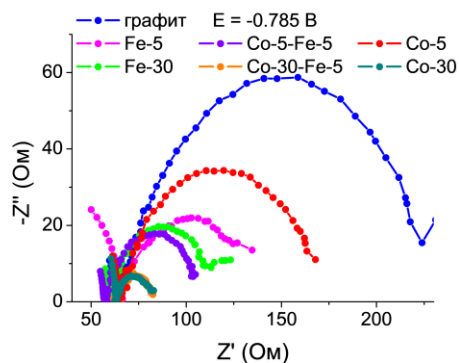


Рисунок 12. Спектры электрохимического импеданса для графитовой подложки и образцов при $E = -0,785$ В, полученные в растворе 1,2 мМ NaNO_3 в 0,05 М Na_2SO_4 .

Значение активной площади поверхности электрокатализаторов приведены в таблице 6. Бóльшая емкость двойного слоя и, соответственно, наибольшая активная площадь у катализаторов на основе Fe. Наименьшее значение показали катализаторы на основе кобальта. Наибольшее значение C_{dl} говорит о том, что данные образцы имеют больше активных центров, но каталитические центры могут быть селективны

не только для реакции получения аммиака, но и для побочных реакций выделения водорода, нитрит-ионов или азота.

Результаты импедансной спектроскопии при потенциале $-0,785$ В (ОВЭ) приведены на рисунке 12. Сопротивление переноса заряда убывает в ряду графит>Co-5>Fe-5 $\approx$ Fe-30 $\approx$ Fe-5-Co-5>Fe-5-Co-30 $\geq$ Co-30. Увеличение времени осаждения металла Co и Fe приводит к снижению сопротивления переноса заряда, наименьшее значение показали образцы с высоким содержанием кобальта: Co-30 и Fe-5-Co-30, что свидетельствует о наиболее быстром и эффективном процессе переноса электронов во время каталитического процесса электровосстановления NO_3^- .

4.3. Тестирование осажденных Co-, Fe- и Fe-Co- катализаторов в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

Исследования каталитической активности в NO_3RR проводили в диапазоне потенциалов от $-0,385$ В до $-1,185$ В (ОВЭ) в растворе $0,05$ М Na_2SO_4 с $1,2$ мМ NaNO_3 (Рисунок 13). Лучшую эффективность продемонстрировал образец Co-5 ($60,5\%$) при $E = -0,985$ В. Сдвиг потенциала на $0,2$ В в катодную или анодную сторону сильно снижает эффективность до $43\text{--}44\%$. В широком диапазоне потенциалов Fe-5-Co-5 и Fe-5-Co-30 имеют плавное возрастание и снижение Фарадеевской эффективности при достижении максимальных значений 52% и 50% при $E = -0,785$ В (ОВЭ).

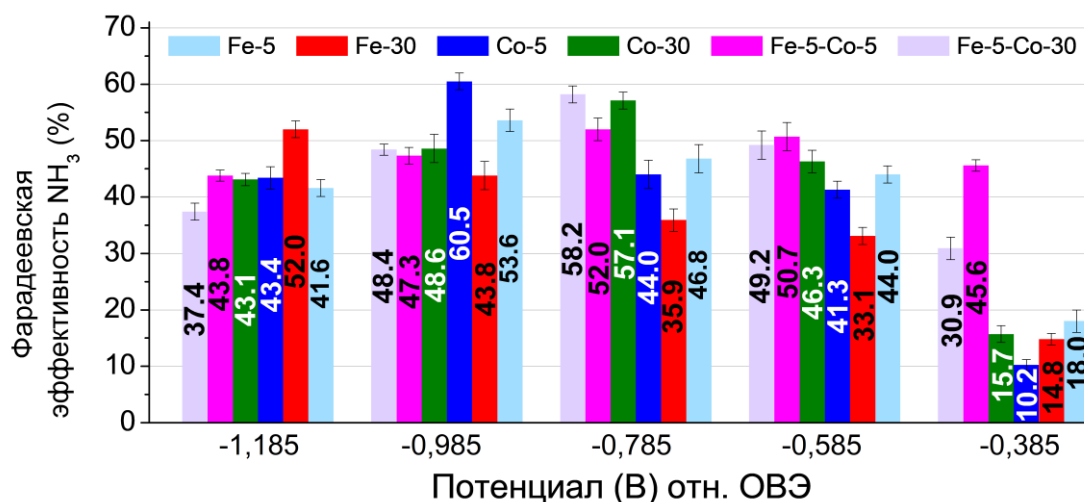


Рисунок 13. Значения Фарадеевской эффективности катализаторов Co-5; Co-30; Fe-5; Fe-30; Fe-5-Co-5; Fe-5-Co-30 в реакции NO_3RR .

Высокая активность катализаторов достигается за счет наличия на поверхности Co_3O_4 по данным РФЭС. В катализаторе Fe-5-Co-30 по сравнению с Fe-5 содержание Fe^{2+} возрастает, а Fe^{3+} уменьшается. Это меняет соотношение вклада начальных и промежуточных стадий и приводит к увеличению скорости образования аммиака

(Рисунок 14) на Fe-Co катализаторе при менее отрицательном потенциале ($E = -0,785$ В), чем на Co-5 ($E = -0,985$ В).

Биметаллический катализатор Fe-5-Co-30 показал самую высокую производительность по аммиаку ($14,6$ мкмоль/(ч $\times$ см²)) при $E = -0,785$ В (ОВЭ) и зависимость от потенциала имеет выраженный максимум.

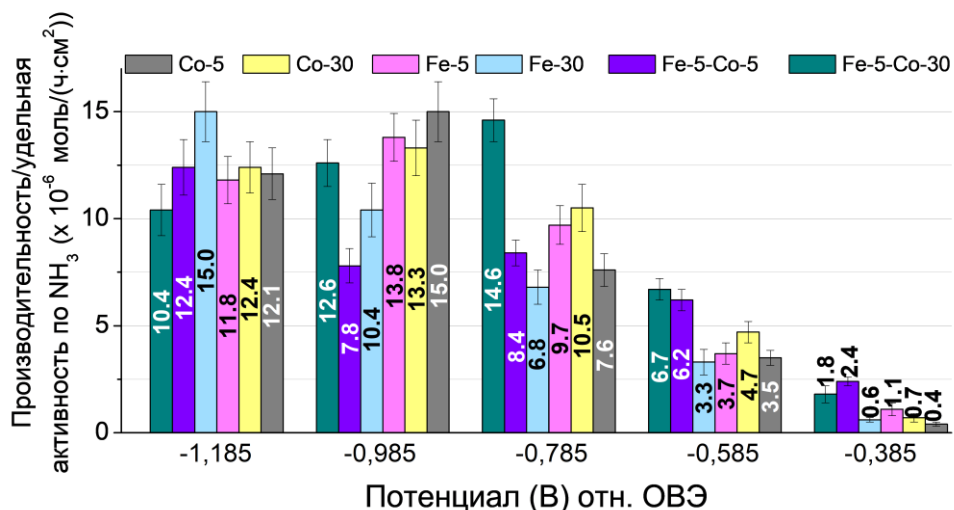


Рисунок 14. Значения производительности/удельной активности по аммиаку исследованных образцов: Co-5; Co-30; Fe-5; Fe-30; Fe-5-Co-5; Fe-5-Co-30.

При повышении потенциала до $-0,385$ В (ОВЭ) удельная активность электрокатализатора по аммиаку падает из-за преобладания побочных реакций выделения продуктов неполного восстановления нитрат-ионов. Уменьшение потенциала до $-1,185$ В (ОВЭ) способствует реакции полного превращения нитрат-ионов в аммиак и увеличивается вклад процесса выделения водорода. Для Fe-5-Co-30 оптимальные условия достигаются в узком диапазоне потенциалов проведения реакции.

4.4. Эффективность гибридного Co@TZ/C катализатора в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

Повышение стабильности катализатора Co-5 проводили с помощью модифицирования поверхности графита нанесением пленки производного триазина (2,4-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазина (TZ)) с получением гибридного катализатора Co@TZ/C (Рисунок 15).

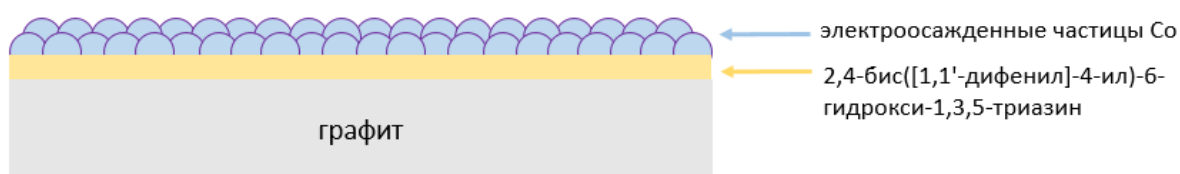


Рисунок 15. Схема строения покрытия, полученного последовательным нанесением на графит производного триазина и наночастиц кобальта в течение 5 мин при $E = -0,75$ В (отн. Ag/AgCl) - образец Co@TZ/C.

Производные триазина имеют хорошую адгезию к графиту. Триaziновые циклы «захватывают» атомы кобальта с помощью неподелённых электронных пар азота в триaziновых кольцах, таким образом удерживая атомы металла-катализатора на поверхности электрода [4]. Производное триазина не имеет собственной каталитической активности.

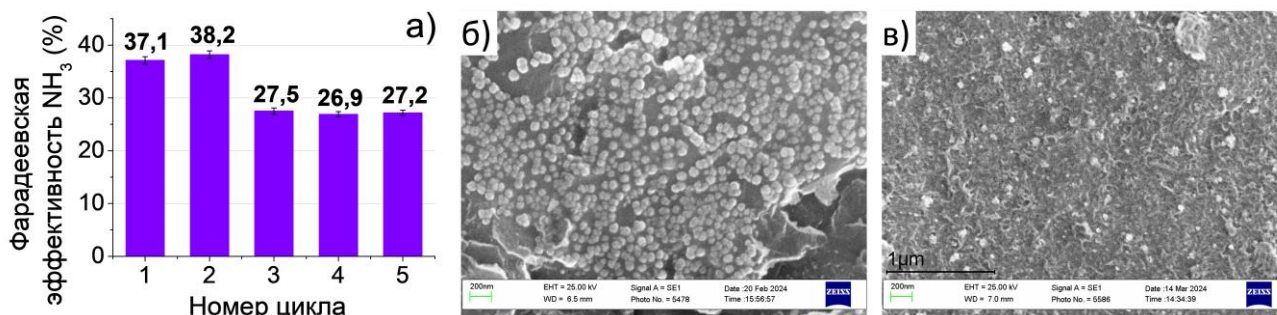


Рисунок 16. а) Значения Фарадеевской эффективности Co@TZ/C в 1,2 мМ NaNO_3 в 0,05 М Na_2SO_4 ($t_{\text{реакции в 1 цикле}} = 1 \text{ час}$; $E = -0,585 \text{ В (ОВЭ)}$); изображения СЭМ морфологии поверхности катализатора Co@TZ/C: б) перед тестированием в NO_3RR ; в) после тестирования катализатора в течение 5 циклов.

Сравнение данных Фарадеевской эффективности (Рисунок 16) в течение 5 циклов испытаний показывает, что первые 2 цикла имели более высокую эффективность. Затем в 3-ем цикле происходит снижение Фарадеевской эффективности, и далее она остается стабильной $\approx 27\%$. Общее время работы электрокатализатора в NO_3RR составило 5 часов.

В процессе осуществления реакции NO_3RR сокращается количество частиц кобальта, которые плотно покрывали поверхность Co@TZ/C (Рисунок 16б, в). Анализ состава поверхности методом РФЭС до реакции и после 5 циклов показал, что после осаждения начальное содержание Co^{2+} выше (9 ат. %), чем Co^{3+} (0,6 ат. %). После 5 циклов содержание кобальта падает до 3,5 ат. % для Co^{2+} и 0,1 ат. % для Co^{3+} . Эффективность закономерно снижается по мере уменьшения содержания Co^{2+} и Co^{3+} . На основании данных СЭМ и эффективности катализатора в NO_3RR в течение 5 циклов можно заключить, что производное триазина позволяет более получить стабильный катализатор.

В Главе 5 рассматриваются свойства и эффективность массивных двухкомпонентных катализаторов на основе сплавов Co-Si, Co-Fe и Co-Cr в реакции электровосстановления нитрат-ионов до аммиака.

5.1. Получение массивных двухкомпонентных сплавов на основе Co с Fe, Si, Cr и их характеристика

Для сравнения свойств катализаторов с наноструктурами, полученными как путем анодирования (то есть анодным током), так и путем электроосаждения (то есть катодным током), были синтезированы массивные двухкомпонентные образцы: Co-Si, Co-Fe и Co-Cr, в которых содержание

Таблица 7. Элементный состав (ат. %) сплавов. Co-Fe и Co-Cr, в которых содержание

Образец	Содержание элементов в сплаве, ат. % (PCMA)			
	Co	Si	Fe	Cr
Co-Si	67,5±0,1	32,6±0,1	-	-
	74,5±0,2	25,5±0,2	-	-
Co-Fe	69,4±0,1	-	30,6±0,1	-
Co-Cr	74,7±0,5	-	-	25,3±0,5

кобальта было (>70 ат. %), как в аморфном сплаве Co₇₅Si₁₅Fe₅Cr₅. Элементный состав сплавов приведены в таблице 7. Сплав Co-Fe - твердый раствор с ОЦК структурой, а Co-Cr - твердый

раствор на основе ГПУ кобальта. Сплав Co-Si двухфазный: одна фаза – это интерметаллическое соединение Co₂Si, вторая фаза – это твердый раствор кремния в гексагональном кобальте.

5.2. Тестирование двухкомпонентных сплавов Co-Si, Co-Fe и Co-Cr в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

Сравнение каталитически активной поверхности и сопротивления переноса заряда (Рисунок 17 и Таблица 8) показало, что катализатор Co-Cr имеет наименьшую активную поверхность.

Таблица 8. Емкость двойного слоя (C_{dl}) и активная площадь поверхности электрокатализатора (S).

Образец	C_{dl} (мФ/см ²)	S [см ² / см ² (геом)]
Co-Si	0,29	7,25
Co-Fe	0,11	2,75
Co-Cr	0,03	0,75

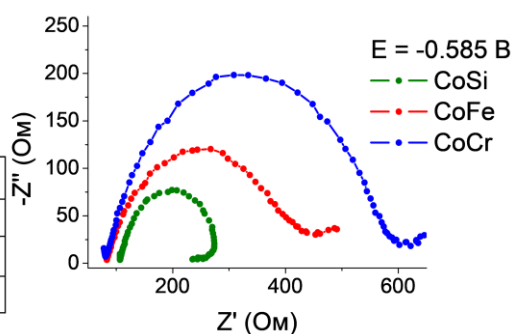


Рисунок 17. Спектры электрохимического импеданса образцов Co-Si, Co-Fe, Co-Cr при $E = -0,585$ В, в растворе 12 мМ NaNO₃ в 0,05 М Na₂SO₄.

Сплав Co-Si почти в 3 раза большую активную площадь поверхности по сравнению с Co-Fe, что говорит о большом количестве активных центров. Сравнение скорости процессов переноса заряда при потенциале $E = -0,585$ В (ОВЭ) показали, что сплав Co-Cr имеет наиболее высокое сопротивление. Самое низкое значение имеет Co-Si, где радиус дуги на графиках спектров импеданса наименьший благодаря большому числу активных центров, которые участвуют в переносе заряда с

поверхности электрокатализатора к нитрат-ионам в растворе, то есть происходит более быстрый межфазный перенос заряда.

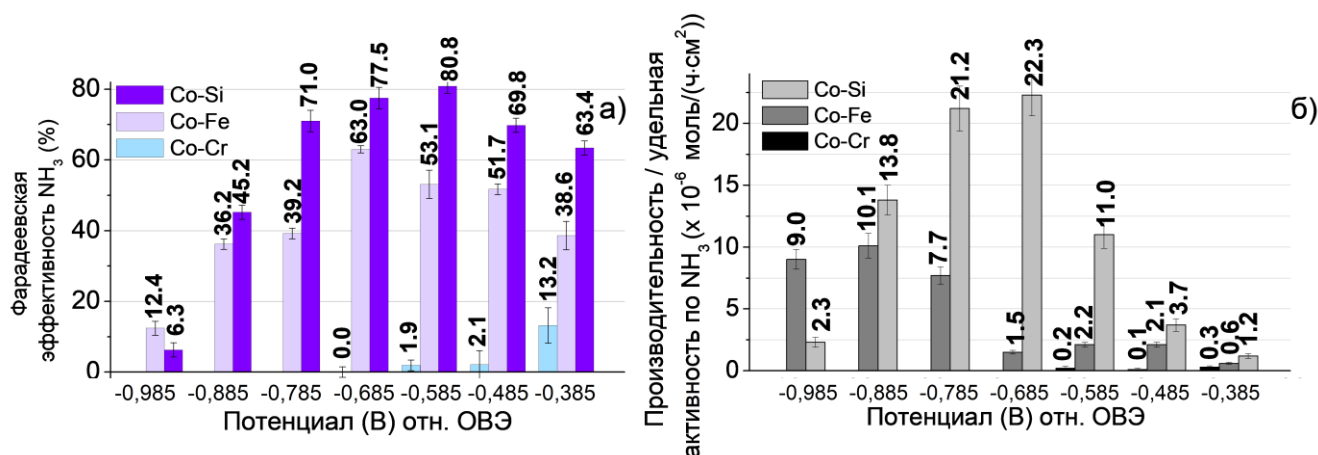


Рисунок 18. Значения: а) Фарадеевской эффективности и б) производительности / удельной активности по аммиаку в NO₃RR катализаторов Co-Si; Co-Fe и Co-Cr.

Наилучшие показатели Фарадеевской эффективности у катализатора Co-Si: 80,8% (Рисунок 18) при E = -0,585 В (ОВЭ). Благодаря наличию большей активной площади поверхности электрокатализатора повышается эффективность и производительность катализатора. Катализатор Co-Fe имеет также высокие значения Фарадеевской эффективности (63,0 % при E = -0,685 В (ОВЭ)), и для него видно уменьшение потенциала, при котором наблюдалась максимальная эффективность катализатора. Эффективность катализаторов Co-Si и Co-Fe резко падает при потенциале -0,985 В (ОВЭ), где преобладает побочный процесс с активным выделением водорода. Наибольшая производительность по аммиаку наблюдалась для Co-Si при потенциале -0,685 В (ОВЭ).

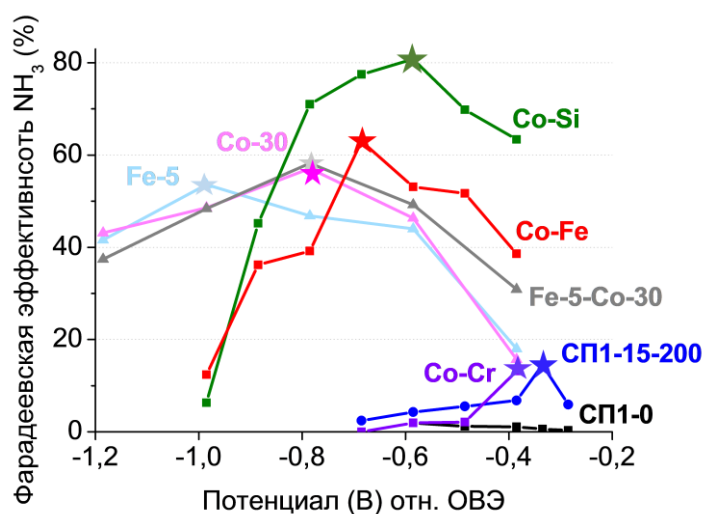


Рисунок 19. Сравнение Фарадеевской эффективности электрокатализаторов трех типов (наноструктуры, полученные анодированием; электроосажденные на графит и массивные двухкомпонентные сплавы).

На сводном графике (Рисунок 19) представлены основные результаты сравнения Фарадеевской эффективности всех видов катализаторов. Максимальная Фарадеевская эффективность катализатора Co-Cr существенно ниже и является самым низким показателем во всей серии двухкомпонентных сплавов. Наличие хрома в катализаторе уменьшает эффективность в реакции (ингибирует) электровосстановления нитрат-ионов в аммиак. При этом хром может ингибировать реакцию и в форме оксида Cr (III) и в металлическом состоянии Cr (0).

Наибольшие значения эффективности показывают катализаторы из массивных сплавов в узком интервале потенциалов (от -0,5 до -0,8 В). Электроосажденные катализаторы показывают высокую эффективность в более широком диапазоне потенциалов (от -0,6 до 1,2 В). Для катализатора с наночайками максимум эффективности лежит при наименее отрицательном значении (-0,335 В), что наиболее выгодно с точки зрения уменьшения перенапряжения рабочего электрода, несмотря на наименьшую эффективность среди всей серии катализаторов.

В **Заключении** представлены общие итоги исследования, основные выводы и перспективы дальнейшей разработки.

Основные выводы и результаты работы

1. Экспериментально найдены условия получения гексагональных наноструктур на поверхности образцов аморфного сплава с использованием ионной жидкости BmimNTf₂ при анодировании, а именно определены значения плотностей тока и интервал времени анодирования.
2. Полученные оксидные наноструктуры при плотности тока 12,5–17,5 мА/см² и времени анодирования 80-300 с способствуют увеличению коррозионной устойчивости по сравнению с образцом с механически очищенной поверхностью и уменьшению сопротивления процессов переноса заряда по сравнению сплавом с естественным оксидом.
3. Наноструктурированные катализаторы испытаны в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов, и показано, что наличие оксидных наноструктур, содержащих CoO, повышает эффективность катализатора (Фарадеевскую эффективность в 7 раз и производительность катализатора по аммиаку / удельную активность в 11 раз).
4. Впервые синтезирован гибридный катализатор, содержащий триазиновое производное и осажденные наночастицы кобальта, где наличие триазинового производного значительно увеличивает стабильность в реакции

электрокаталитического получения аммиака из нитрата (не менее 5 циклов использования).

5. Установлено, что осажденные моно- и биметаллические катализаторы на основе наночастиц кобальта и железа показывают высокую каталитическую активность в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрата, при этом для Co-5 Фарадеевская эффективность и производительность / удельная активность по аммиаку достигает значений 60,5 % и 15,0 мкмоль/(ч×см²) при потенциале –0,985 В отн. ОБЭ, для Fe-5-Co-30 58,2 % и 14,6 мкмоль/(ч×см²) при –0,785 В отн. ОБЭ, соответственно.

6. Показано, что двухкомпонентные массивные сплавы состава Co-X (X = Fe, Si) являются высокоэффективными катализаторами в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов, при этом для Co-Si Фарадеевская эффективность достигает значения 80,8 %, и производительность / удельная активность по аммиаку составляла 22,3 мкмоль/(ч×см²) при потенциале –0,585 В отн. ОБЭ.

Цитируемая литература

1. Choueiri R. M., Tatarchuk S. W., Klinkova A., Chen L. D. Mechanism of ammonia oxidation to dinitrogen, nitrite, and nitrate on β -Ni(OH)₂ from first-principles simulations // *Electrochemical Science Advances*. – 2022. – Vol. 2. – № 6. – P. e2100142 (1-10).
2. Li S., Fang M., Xiao Z., Meng X., Lei Q., Jia, Y. Effect of Cr Addition on Corrosion Behavior of Cupronickel Alloy in 3.5 Wt. % NaCl Solution // *Journal Material Research Technology*. – 2023. – Vol. 22. – P. 2222–2238.
3. Wu Q., Zhu W., Ma D., Liang C., Wang Z., Liang H. Screening of transition metal oxides for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia at large currents // *Nano Research*. – 2024. – Vol. 17. – № 5. – P. 3902-3910.
4. Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Zakharov V.N., Kuznetsova I.I., Aslanov L.A., Kustov L.M. Triazine derivatives as metal-free electrocatalysts: do three nitrogen atoms mimic a metal? // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2025. – Vol. 9. – № 6. – P. 1464-1479.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – Физическая химия:

- 1) **Kuznetsova I.I.**, Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Nesterenko S.N., Murashova E.V., Kustov L.M. Intermetallic Compound and Solid Solutions of Co₇₅Me₂₅ (Me: Si, Fe, Cr) as Catalysts for the Electrochemical Reaction of Nitrate Conversion to Ammonia // International Journal of Molecular Sciences. – 2025. – Vol. 26. – № 4. – P. 1650 (1-16). 1.56 п.л. / Вклад автора 50%. DOI: 10.3390/ijms26041650 (JIF WoS 4.9).
- 2) **Kuznetsova I.I.**, Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Mashkin M.Yu., Kalmykov K.B., Kustov L.M. Enhancing Efficiency of Nitrate Reduction to Ammonia by Fe and Co Nanoparticle-Based Bimetallic Electrocatalyst // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Vol. 25. – № 13. – P. 7089 (1-17). 1.66 п.л. / Вклад автора 50%. DOI: 10.3390/ijms25137089 (JIF WoS 4.9).
- 3) Lebedeva O.K., Zakharov V.N., **Kuznetsova I.I.**, Kultin D.Yu., Chernyshev V.V., Kalmykov K.B., Savilov S.V., Dunaev S.F., Aslanov L.A., Kustov L.M. Green Synthesis of the Triazine Derivatives and their Application for the Benign Electrocatalytic Reaction of Nitrate Reduction to Ammonia // Chemistry – A European Journal. – Vol. 30. – № 55. – 2024. – P. e202402075 (1-8). 1.0 п.л. / Вклад автора 35%. DOI: 10.1002/chem.202402075 (JIF WoS 3.9).
- 4) **Кузнецова И.И.**, Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Перов Н.С., Кустов Л.М. Влияние микроструктуры поверхности на коррозионную устойчивость и магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта Co-Si-Fe-Cr-Al // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2024. – Т. 514. – № 1. – С. 50-58. 1.1 п.л. / Вклад автора 35%. DOI: 10.31857/S2686953524010052 (ИФ РИНЦ 1.007).
Kuznetsova I.I., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Perov N. S., Kustov L.M. Effect of Surface Microstructure on the Corrosion Resistance and Magnetic Properties of an Amorphous Cobalt-Based Co-Si-Fe-Cr-Al Alloy // Doklady Chemistry. – 2024. – Vol. 514. – № 2. – P. 35-41. 1.1 п.л. / Вклад автора 35%. DOI: 10.1134/s0012500823700222 (JIF WoS 0.8).
- 5) **Kuznetsova I.I.**, Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Perova N.N., Kalmykov K.B., Chernavskii P.A., Perov N.S., Kustov L.M. Is a 2D Nanostructured Surface Capable of Changing the Corrosion and Magnetic Properties of an Amorphous Alloy? // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24. – № 17. – P. 13373 (1-13). 1.3 п.л. / Вклад автора 35%. DOI: 10.3390/ijms241713373 (JIF WoS 4.9).
- 6) **Kuznetsova I.I.**, Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Kalmykov K.B., Philippova S.E., Leonov A.V., Kustov L.M. Influence of Preliminary Anodization of Amorphous Alloy Co₇₅Si₁₅Fe₅Cr_{4.5}Al_{0.5} in Ionic Liquid on Corrosion Resistance // ECS Transactions. – 2022. – Vol. 109. – № 14. – P. 87-94. 0.48 п.л. / Вклад автора 55%. DOI: 10.1149/10914.0087ecst (SJR 0.181).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю глубокую благодарность и признательность научным руководителям в.н.с., к.х.н., доценту Культину Дмитрию Юрьевичу и д.х.н., профессору Кустову Леониду Модестовичу за их ценное руководство и помощь на всех этапах выполнения диссертации; а также особую признательность к.х.н., доценту Лебедовой Ольге Константиновне за научное консультирование и ценные указания. Автор выражает благодарность в.н.с., к.х.н. К.Б. Калмыкову за проведение анализа образцов методами СЭМ и РСМА; с.н.с., к.х.н. В.Н. Захарову – за микроволновый синтез и анализ состава триазинового производного; в.н.с., к.х.н. С.Н. Нестеренко - за синтез двухкомпонентных сплавов; д.ф.-м.н., профессору Н.С. Перову - за проведение анализа магнитных свойств образцов; с.н.с., к.х.н. А.В. Леонову и с.н.с., к.х.н. Е.В. Мурашовой – за анализ методом РФА и помощь в интерпретации результатов; доценту, к.х.н. А.Л. Кустову, асп. М.Ю. Машкину и н.с., к.х.н. И.И. Федораеву за помощь в проведении исследований. Автор выражает благодарность профессору, д.х.н. А.В. Яценко, в.н.с., д.ф.-м.н. В.В. Чернышеву, к.х.н, доценту М.А. Захарову, с.н.с., к.х.н. Л.А. Фишгойт и д.х.н., профессору С.Ф. Дунаеву, а также всему коллективу кафедры общей химии за всестороннюю помощь и содействие при написании данной работы.