

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.

Диссертационная работа Кузнецовой Ирины Игоревны посвящена разработке катализаторов для электрокаталитического восстановления нитрат-ионов с получением аммиака. Данный процесс, обладающий рядом признаков «зеленой» реакции, дружественной к окружающей среде, активно исследуется в целях трансформации нитрат-ионов в отходах и сточных водах в аммиак. Он обсуждается в литературе как способ очистки окружающей среды, а некоторые авторы также предполагают получение этим путем дополнительных количеств аммиака для локальных нужд. Электрокаталитическое восстановление нитрат-ионов можно встроить в кругооборот азота в атмосфере, и этим обусловлена **актуальность** данного диссертационного исследования.

Такое превращение включает сложный восьмиэлектронный процесс с переносом девяти протонов, включающий последовательность реакций деоксигенации и гидрирования, поэтому скорость реакции обычно не высока. Кроме того, превращение NO_3^- в NH_3 требует более отрицательного потенциала, чем реакция выделения водорода (HER), что делает HER основной конкурирующей побочной реакцией, приводящей к снижению фарадеевской эффективности процесса. Поэтому для повышения эффективности и стабильности катализатора требуется оптимизация его состава и структуры.

Весьма эффективны в этом процессе медьсодержащие катализаторы. Описаны также и иные системы на основе переходных металлов, например, на основе отдельных атомов железа, на основе оксидов переходных металлов, и на основе многокомпонентных систем, включающих переходные металлы. В

литературе отмечается повышение селективности реакции восстановления нитрат-ионов до аммиака в присутствии кобальтсодержащих катализаторов. Поэтому в настоящей диссертационной работе наряду с железом в качестве активного компонента также использован кобальт. Цель работы состояла в синтезе наноструктур на основе неблагородных металлов (Co, Fe) для создания различных типов модельных катализаторов и анализе их каталитических свойств в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.

Наиболее интересным результатом работы, который в первую очередь обеспечил ее **научную новизну**, является обнаруженная в работе возможность упорядочения структуры поверхности аморфного сплава состава Co-Si-Fe-Cr путем формирования гексагональных наночастиц в ходе анодирования под действием ионной жидкости BmimNTf_2 . Выявлены условия такой перестройки структуры (плотность тока и время анодирования). В результате в семь раз повышается эффективность катализатора в реакции электрокаталитического восстановления нитро-групп в аммиак. Кроме того, в работе впервые показана возможность и преимущество каталитического действия системы, включающей электроосажденные частицы железа и кобальта, и продемонстрирована возможность повышения стабильности работы катализатора путем его модификации триазиновым производным 2,4-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазином. Однако, как показано в работе, оба перечисленных типа катализаторов уступают по эффективности в реакции электрокаталитического восстановления нитро-групп в аммиак бинарным сплавам Co-Si и Co-Fe, хотя работают в более широком диапазоне потенциалов.

Эти результаты адекватно сформулированы в Положениях, выносимых на защиту, и достоверно обоснованы результатами работы, изложенными в диссертации и автореферате.

Диссертационная работа Кузнецовой И.И. имеет классическую структуру, она включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть с описанием методик проведения экспериментов, обсуждение результатов,

закключение, основные результаты и выводы. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок и 26 таблиц. Литературный обзор основан на 241 ссылке, он довольно подробный, хотя ему в некоторой степени недостает критичности и обобщений. В литературном обзоре показана возможность получения на поверхности аморфных сплавов, содержащих Si, Fe и Cr, наноструктур с разной морфологией, в том числе нанотрубок или гексагональных наночастиц различного размера в присутствии ионной жидкости BmimNTf₂ (1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имид). Выбранный состав исходного сплава обоснован свойствами его компонентов, Fe₂O₃ и Co₃O₄, как известных ранее катализаторов электровосстановления нитрат-ионов до аммиака. Продемонстрирована роль каждого из активных и вспомогательных компонентов для достижения высокой эффективности в электровосстановлении, в частности, роль кремния при создании текстуры и аморфной структуры, хрома для повышения коррозионной стойкости, оксидов железа в разных электронных состояниях для активации определенных стадий электровосстановления и подавления электровосстановления водорода, и оксидов кобальта для оптимизации адсорбционных свойств поверхности в отношении нитрат-ионов.

В экспериментальной части описано, что катализаторы в работе готовили тремя способами: 1) модифицированием аморфного сплава Co₇₅Si₁₅Fe₅Cr₅ посредством анодирования в ИЖ (BmimNTF₂); 2) электроосаждением Co и Fe в потенциостатических и гальваностатических условиях на графитовую подложку; 3) электродуговой плавкой с получением двухкомпонентных массивных сплавов состава Co-X, где X - Si, Fe, Cr. Также приведены описания всех физико-химических исследований и методики проведения каталитических испытаний. В диссертационной работе широко применены электрохимические методы: для синтеза и модификации свойств поверхности катализатора, для исследования их электрокаталитической эффективности в целевой реакции, а также для описания и сравнения физико-химических свойств. В ходе

выполнения работы ее автор, Кузнецова И.И., приобрела экспертные навыки в области электрохимии, она освоила практические и теоретические аспекты электрохимических методов в применении к объектам работы - модельным катализаторам на основе Co, Fe и Si, содержащим наноструктуры на поверхности.

Обсуждение результатов проведено в следующих трех главах. Каждая из них описывает результаты тестирования и физико-химической характеристики приготовленных в работе трех типов электрокатализаторов. В Главе 3 выявлены условия образования наноструктур на основе оксида кобальта на поверхности аморфного сплава состава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ и направление изменения магнитных, коррозионных и электрокаталитических свойств этого сплава в результате образования таких структур.

В Главе 4 проведено подробное обсуждение физико-химических и электрокаталитических свойств монометаллических железных и кобальтовых и биметаллических кобальт-железных электроосажденных систем на графитовом носителе. Описано сравнение магнитных, коррозионных и электрокаталитических свойств этих сплавов и показано, что такие системы эффективны в более широком диапазоне потенциалов по сравнению с катализаторами на основе аморфного сплава. В этой главе также описан способ повышения стабильности кобальтсодержащего катализатора путем закрепления кобальта на поверхности, модифицированной триазиновым производным.

В Главе 5 описан синтез и результаты детального исследования массивных катализаторов – сплавов кобальта с кремнием, хромом или железом. Сплавы Co-Fe и особенно Co-Si проявили наибольшую эффективность в электрокатализе при меньших потенциалах по сравнению с нанесенными сплавами. Автор проанализировала достоинства и недостатки таких электрокатализаторов.

Удачной идеей стало добавление в работу Заключение, в котором проведено сравнение всех трех типов катализаторов, синтезированных и описанных в работе. Активность полученных систем в реакции в реакции

NO₃RR оценивали на основании значений Фарадеевской эффективности (выход по току, FE, %) и производительности / удельной активности по аммиаку (мкмоль/(ч×см²)). Наибольшую эффективность проявили катализаторы на основе массивных сплавов, особенно сплава Co-Si. Однако они хорошо работают в узком интервале потенциалов (от -0,5 до -0,8 В). Менее активные электроосажденные катализаторы работают в более широком интервале потенциалов (от -0,6 до 1,2 В). Наименее эффективный катализатор с наночастицами на поверхности проводит реакцию при наименее отрицательном значении потенциала (-0,335 В), что позволяет снизить перенапряжение рабочего электрода.

Диссертационная работа апробирована публикациями в научных журналах высокого уровня с хорошими импакт-факторами (6 статей) и докладами на престижных российских и международных конференциях (11 докладов), т.е. результаты прошли надежную и разностороннюю экспертную оценку.

Как и любая объемная поисковая работа, диссертация И.И.Кузнецовой вызвала у оппонента ряд вопросов и замечаний.

1. Как соотносятся ПДК нитрат-иона в воде и аммиака? Не приведет ли очистка воды посредством восстановления нитрат-ионов к ухудшению ее качества?

2. Не очень понятно, из каких данных сделано заключение о том, что поверхность наночастиц образована CoO? Данные РФЭС показывают некоторое обогащение поверхности кобальтом за счет снижения содержания железа, хрома и кремния. Однако поверхность после формирования наночастиц все же содержит значительные количества всех перечисленных элементов, причем кремния вдвое больше, чем кобальта.

3. В составе исходного сплава Co₇₅Si₁₅Fe₅Cr₅ имелись примеси алюминия и бора. Известно из литературы и упомянуто в литобзоре, что бор может служить модификатором свойств катализаторов исследуемого процесса. Почему его роль в работе не обсуждается?

4. Почему при осаждении железа на графитовые подложки (табл. 4.1) не использовали борную кислоту, в отличие от кобальтсодержащих систем?

5. С. 100 имеется фраза «Поверхность электроосажденного на графит кобальта быстро теряет активную фазу.». Как это установлено? Как установлено, что модифицированный триазином образец в меньшей степени теряет кобальт? Было бы желательно привести данные по стабильности не только для модифицированного триазином кобальтового катализатора, но и для не модифицированного. В противном случае утверждение о том, что «Стабильность возрастает в результате добавления триазинового производного» трудно считать доказанным.

6. Имеются замечания к организации и представлению результатов. Так, часть результатов о стабильности катализатора Co@TZ/C приведена в разделе 4.3.5, хотя заголовок «Стабильность Co@TZ/C гибридного катализатора в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов» имеет следующая глава 4.3.6. Очень сложно сравнивать рисунки 4.1а и 4.13а; 4.1в и 4.13б, которые представляют катализаторы до и после одного цикла испытаний, поскольку они расположены на 86-й и 100-й странице диссертации. На с. 51-53 приведено обсуждение литературных данных об аморфных сплавах и их преимуществах при применении в электрокатализе и других областях. Разумнее было бы эту часть перенести из главы по обсуждению результатов в обзор литературы. Подпись рис. 1.1 не соответствует содержанию. В работе встречаются неудачные выражения, например, «наноструктуры формируются при 100 с» - по-видимому, имеется в виду время обработки; «позволило найти емкость (С)» – не указано, какую емкость, электрическую или еще какую-то; «Воздействие тока до 200 секунд» - получается, что ток измеряется в секундах; «производное триазина позволяет более получить стабильный катализатор»; «восстановление N_2 имеет низкую кинетику» и т.д.

Высказанные выше вопросы, замечания и пожелания не снижают высокой оценки диссертационной работы И.И. Кузнецовой.

Диссертационную работу можно охарактеризовать как исключительно трудоемкую, объемную, что потребовало от диссертанта значительных усилий, организованности и знаний в нескольких смежных областях физической химии. Помогло в ее успешном завершении и написании логичное построение каждой из частей, включающее синтез, комплексную характеристику полученных материалов физико-химическими методами (рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализ, сканирующая электронная микроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, магнитометрия, линейная и циклическая вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса, измерения микросекундных транзиентов, поляризационные испытания, измерение активной площади поверхности, в некоторых случаях также рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), определение их электрокаталитических свойств и в некоторых случаях стабильности работы.

Результаты диссертационной работы можно оценить, как важные в практическом отношении, поскольку они открывают возможности для создания новых электрокатализаторов для широкого спектра востребованных процессов и повышения эффективности новых и существующих электрокатализаторов путем модификации их поверхности в результате анодирования в присутствии ионных жидкостей или в результате воздействия органических веществ.

Диссертация Кузнецовой Ирины Игоревны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача синтеза наноструктур на основе неблагородных металлов (Co, Fe) для использования в качестве модельных электрокатализаторов реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов. Решение этой задачи в ходе проведенного исследования, несомненно, имеет важное значение для развития физической химии.

Диссертация «Получение и электрокаталитические свойства наноструктур из неблагородных металлов в реакциях синтеза аммиака» Кузнецовой Ирины Игоревны отвечает требованиям, установленным Московским государственным

университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно следующим ее направлениям:

5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.

8. Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц.

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

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

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, она 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, доцент

профессор кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего

образования «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова»

Локтева Екатерина Сергеевна

Дата: 30.05.2025

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; Федеральное
государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
Химический факультет

+7(495) 939-33-37, e-mail: les@kge.msu.ru