

**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 синтезу катализаторов на основе неблагородных металлов (Co, Fe), предназначенных для электрокаталитического получения аммиака из нитратов, и всестороннему изучению их каталитических свойств. Реакция электровосстановления нитратов до аммиака (NO_3RR) в настоящее время рассматривается как экологически важный способ очистки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод от загрязнения нитратами, кроме того, она имеет определенное значение в связи с разработкой сенсоров для количественного определения нитратов. Таким образом, **тема работы соискателя весьма актуальна.**

Особое внимание в работе автор уделяет разработке катализаторов на основе Co, Fe и Si, содержащих поверхностные наноструктуры. Для их приготовления автор использует анодное окисление аморфного сплава на основе кобальта в среде ионной жидкости, а также проводит электроосаждение металлических наночастиц (Co, Fe) на поверхность графита. В ходе работы были также синтезированы массивные биметаллические катализаторы на основе кобальта.

Состав, структура, морфология и свойства полученных катализаторов были охарактеризованы рядом методов, далее было проведено сравнительное исследование наноструктурированных катализаторов и массивных двухкомпонентных катализаторов в реакции электровосстановления нитрат ионов до аммиака.

Диссертационная работа изложена на 158 страницах машинописного текста и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть,

обсуждение результатов в трех главах, заключение, выводы, список используемых сокращений, список литературы, содержащий 241 ссылку, и 13 приложений.

Обзор литературы, представленный в первой главе, соответствует выбранному направлению исследований. В нем рассмотрены особенности электрохимического получения наноструктурированных катализаторов из неблагородных металлов в среде ионных жидкостей. Приведены сведения об эффективности катализаторов в реакции восстановления нитратов до аммиака и возможном механизме реакции. Из проведенного обзора следует, что наиболее каталитически активными в реакции NO_3RR являются соединения кобальта, железа и меди, важную роль в эффективной и стабильной работе катализатора может играть введение хрома и кремния.

Во второй главе («Экспериментальная часть») приводятся подробные сведения о деталях проведенных экспериментов. Для электрохимического получения каталитически активных наноструктур автор использует два подхода. Один из них состоит в получении оксидных наноструктур на поверхности аморфного сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ с целью создания гексагональных оксидных наноструктур на его поверхности путем анодирования в среде ионной жидкости. Второй путь состоял в получении нанесенных катализаторов на основе наночастиц Co и Fe, а также гибридных катализаторов, содержащих одновременно оба металла, путем их последовательного электроосаждения из раствора на графитовый электрод.

В последующих трех главах приводится обсуждение результатов. По каждому из трех типов катализаторов, полученных в работе, подробно рассмотрены условия их синтеза и представлены результаты их изучения физико-химическими и электрохимическими методами, а также приводятся результаты тестирования их электрокаталитической активности в реакции восстановления нитратов до аммиака.

Следует отметить, что синтез каталитически активных образцов потребовал от соискателя проведения целого ряда экспериментов, в ходе которых отрабатывались оптимальные условия приготовления наиболее активных и устойчивых в ходе эксплуатации катализаторов. При этом варьировались такие параметры, как плотность тока, напряжение, время проведения электрохимического процесса, наличие определенного количества воды или неорганической соли в ионной жидкости. Следует отметить, что получить гексагонально наноструктурированную оксидную поверхность на аморфном сплаве удалось только при проведении электрохимического воздействия в среде бистрифлатимида бутил-метилимидазолия.

Морфологию поверхности полученных образцов изучали с помощью электронной микроскопии, качественный и количественный состав определяли методами РФЭС — спектроскопии и рентгеновской дифракции. Далее с помощью электрохимических методов была изучена коррозионная устойчивость полученных образцов, установлено сопротивление переноса заряда и определена активная площадь поверхности электрокатализаторов.

На следующем этапе проводились испытания полученных катализаторов в реакции NO_3RR . При этом варьировалось рабочее напряжение, для описания каталитической активности катализаторов использовались такие характеристики, как производительность и Фарадеевская эффективность. Для расчета этих величин проводилось количественное определение содержания аммиака в полученных растворах с использованием индофеноловой реакции.

К наиболее значимым можно отнести следующие результаты, полученные соискателем:

1. Найдены условия (время и плотность тока при анодировании) получения гексагональных наноструктур на поверхности образцов аморфного сплава с использованием ионной жидкости BmimNTf_2 . Показано, что такие наноструктурированные катализаторы проявляют повышенную коррозионную устойчивость, а также демонстрируют относительно высокую

производительность и Фарадеевскую эффективность в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.

2. Впервые синтезирован гибридный катализатор, содержащий триазиновое производное и осажденные наночастицы кобальта, причем наличие триазинового производного значительно увеличивает стабильность катализатора.

3. Установлено, что осажденные моно- и биметаллические катализаторы на основе наночастиц кобальта и железа показывают высокую каталитическую активность. При этом Фарадеевская эффективность и производительность по аммиаку для лучших образцов достигает значений 60 % и 15,0 мкмоль/(ч×см²), что сопоставимо с показателями для двухкомпонентных массивных сплавов состава Co-X (X = Fe, Si), лучшим из которых оказался сплав кобальта и кремния: Фарадеевская эффективность составила 81 %, производительность по аммиаку 22 мкмоль/(ч×см²).

К несомненным достоинствам работы следует отнести ее практическую направленность: автору удалось в ходе выполнения довольно объемного кропотливого эксперимента пройти весь путь от изготовления катализаторов до проверки их каталитической активности в реакции электрохимического получения аммиака из нитратов. Полученные в работе количественные характеристики позволяют выбрать наиболее перспективные способы электрохимического получения каталитически активных наноструктур.

Следует отметить, что работа аккуратно оформлена, практически не содержит грамматических ошибок, хорошо иллюстрирована. Количественные результаты как правило, сведены в таблицы и графики, что упрощает восприятие материала.

Представленная работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно следующим ее направлениям:

6. Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах;

7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация;

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

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

Можно заключить, что автор выполнила большую научно-исследовательскую работу с применением комплекса современных методов исследования, получила весомые результаты и показала при этом высокий уровень квалификации, что подтверждается большим количеством публикаций по теме работы, в которых Кузнецова И.И. является соавтором (всего опубликовано 6 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки). Таким образом, **положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы, а выводы, сформулированные в диссертации, вполне достоверны.**

В тоже время по представленной работе можно сделать ряд замечаний.

1. В разделах 1.1. и 1.2. Обзора литературы встречаются неудачные формулировки, которые явно являются «механическим» переводом с английского. Например, на стр. 16 автор пишет, что «...поскольку ионные жидкости имеют низкое давление паров, эти соединения используются в качестве реакционной среды...» при получении наночастиц осаждением из паровой фазы. Указанные ссылки не помогли разобраться в этом вопросе.
2. В работе для количественного определения аммиака, образующегося в результате электрокаталитического восстановления нитрат-ионов, используется индофеноловая реакция. Между тем, согласно ГОСТ 33045-2014, для количественного определения аммиака в питьевой, природной и

сточной воде рекомендуется применять реактив Несслера. Хотелось бы услышать комментарий автора по этому вопросу.

3. Величины, характеризующие работу электрокатализаторов (Фарадеевская эффективность и производительность по аммиаку), приведены без указания погрешностей, что затрудняет их объективное сравнение.
4. Согласно полученным результатам, в ходе анодного окисления аморфного сплава сначала идет частичное растворение оксидного слоя, затем формирование оксидной ячеистой структуры, а при дальнейшем выдерживании происходит ее зарастание вновь образовавшимся слоем оксида. Есть ли какое-то объяснение наблюдаемой последовательности происходящих процессов?
5. Автор обосновывает необходимость нанесения слоя триазинового производного тем, что он способствует более прочному удержанию наночастиц кобальта на поверхности графита. Однако, стабилизация произошла только после второго цикла использования. Не может ли оказаться, что и без использования триазинового производного после нескольких циклов оставшиеся наночастицы металла (или его оксида), непосредственно нанесенные на графитовую подложку, обеспечат стабильную работу катализатора?

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 (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, 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, доцент

профессор кафедры неорганической химии

химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Морозов Игорь Викторович

10.06.2025

Контактные данные:

тел.: e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.01 — неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.

Тел.: 7(495)9392870; e-mail: morozov@inorg.chem.msu.ru