

Научная статья
УДК 54-19+546.654+544.653.3+544.653.1+661.53+546.173
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.029

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ LaCoSi, LaCuSi И ТЕСТИРОВАНИЕ ЕГО В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА NH₃

Сергей Николаевич Нестеренко¹, Ирина Игоревна Кузнецова², Илья Владимирович Чернышев³, Дмитрий Юрьевич Культин⁴, Ольга Константиновна Лебедева⁵, Леонид Модестович Кустов^{6, 7}
^{1–6}Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

⁷Институт органической химии Российской академии наук, Москва, Россия

¹snnest@gmail.com

²kuznetsowair@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8399-6821>

³il86.chernyshev@gmail.com

⁴dkultin@general.chem.msu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5866-5510>

⁵lebedeva@general.chem.msu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2333-660X>

⁶lmk@ioc.ac.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2312-3583>

Аннотация

В работе были получены функциональные материалы на основе интерметаллидов (ИМС) LaCoSi, LaCuSi и проведено их тестирование в электрокаталитической реакции синтеза NH₃. Для синтеза сплавов был использован метод дуговой плавки в атмосфере аргона. Установлено, что при использовании в качестве катода сплава на основе ИМС LaCuSi преимущественной реакцией является восстановление нитратов. При использовании в качестве катода сплава ИМС LaCoSi одновременно происходят реакции восстановления аммиака из нитратов и реакция выделения водорода.

Ключевые слова:

La-содержащие интерметаллиды, синтез аммиака, восстановление нитратов, электрокатализ, зеленая химия, многокомпонентный сплав как катализатор

Благодарности:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00488, <https://rscf.ru/project/25-29-00488/>.

Финансирование:

грант Российского научного фонда № 25-29-00488.

Для цитирования:

Синтез функционального материала на основе интерметаллидов LaCoSi, LaCuSi и тестирование его в электрокаталитической реакции синтеза NH₃ / С. Н. Нестеренко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 173–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.029.

Original article

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIAL BASED ON LaCoSi, LaCuSi INTERMETALLICS AND ITS TESTING IN THE ELECTROCATALYTIC REACTION OF NH₃ SYNTHESIS

Sergey N. Nesterenko¹, Irina I. Kuznetsova², Ilja V. Chernyshev³, Dmitry Yu. Kultin⁴, Olga K. Lebedeva⁵, Leonid M. Kustov^{6, 7}

^{1–6}Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

⁷N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹snnest@gmail.com

²kuznetsowair@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8399-6821>

³il86.chernyshev@gmail.com

⁴dkultin@general.chem.msu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5866-5510>

⁵lebedeva@general.chem.msu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2333-660X>

⁶lmk@ioc.ac.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2312-3583>

Abstract

Functional materials based on LaCuSi, LaCoSi intermetallic compounds (IMC) were synthesized and tested in the electrocatalytic reaction of NH₃ synthesis. The method of arc melting in an argon atmosphere was used to synthesize the alloys. It has been found that the reduction of nitrates is the main reaction, when using LaCuSi-IMC alloy as a cathode. When LaCoSi-IMC alloy is used as a cathode, ammonia reduction reactions from nitrates and a hydrogen release reaction occur simultaneously.

Keywords:

La-intermetallic compounds, synthesis of ammonia, nitrate reduction, electrocatalysis, sustainable chemistry, multicomponent alloy catalyst

Acknowledgments:

The research was carried out at the expense of the grant of Russian Science Foundation (RSF) No 25-29-00488, <https://rscf.ru/en/project/25-29-00488/>.

Funding:

The grant of Russian Science Foundation (RSF) No 25-29-00488.

For citation:

Synthesis of functional material based on LaCoSi, LaCuSi intermetallics and its testing in the electrocatalytic reaction of NH_3 synthesis / S. N. Nesterenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 173–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.029.

Введение

К процессам, относящимся к области водородной энергетики, в современной научной литературе относят не только непосредственно реакции синтеза водорода (так называемого «коричневого», «голубого» и «зеленого» водорода в зависимости от способа получения) и синтеза переносчиков водорода (например, так называемые ЛОНС (liquid organic hydrogen carriers), жидкие органические носители водорода) [1], но и реакции с непосредственным участием водорода (молекулярного или атомарного, адсорбированного на поверхности катализатора) для получения ценных органических или неорганических продуктов.

Эта тенденция нашла отражение в ряде масштабных обзоров под авторством известных российских ученых [2; 3]. Так, в работе [2] А. Л. Максимов и И. П. Белецкая подчеркивают, что электрокатализ не требует использования окисляющих или восстанавливающих реагентов, что делает реакцию более экологичной, при этом процессы могут проводиться при атмосферном давлении и умеренных температурах. В обзоре [3] упоминают, что в работах по электрохимическому восстановлению азота основные усилия направлены на подбор материала электрода, который определяет кинетические барьеры конкурирующих реакций восстановления воды до водорода или азота до аммиака на поверхности электрода.

Интерметаллические соединения (ИМС), которые имеют упорядоченную структуру активных центров с регулируемой электронной структурой и размером атомного ансамбля, могут быть использованы для создания катализаторов с высокими практическими характеристиками, в том числе для сложных и экологически чистых электрохимических реакций, таких как восстановление азота (NRR), нитратов (NO_3RR) и нитритов (NO_2RR), которые потенциально могут заменить промышленный процесс Габера — Боша. Актуальной задачей является разработка эффективных электрокатализаторов с использованием дешевых неблагородных металлов с частичной или полной заменой благородных металлов [4]. Для достижения этой цели предлагается использовать ИМС на основе неблагородных металлов или с добавлением некоторых благородных металлов для поддержания высокой эффективности [5].

В этой работе впервые были использованы ИМС на базе лантана, был проведен синтез и тестирование в реакции NO_3RR .

Результаты

Для синтеза образцов были использованы металлы: кобальт (99,95 мас. % Co), лантан (99,8 мас. % La), медь (99,999 мас. % Cu) и монокристаллический кремний (99,999 % Si). Ввиду склонности к окислению лантан взвешивали в последнюю очередь, а кобальт, наоборот, первым, поскольку он труднее поддается обработке. Взвешивание производили на весах VIBRA HTR-220CE с точностью до 0,1 мг.

Образцы были получены с помощью дуговой плавки в атмосфере аргона на установке АМ-200. Цирконий (геттер) был использован для поглощения оставшегося кислорода и других газов (H_2O , N_2). Для достижения более полной гомогенности сплавов образцы трижды переворачивали и переплавляли. Контроль массы образцов после сплавления показал, что потери при плавке не превышали 1 мас. %.

Все полученные сплавы подвергли изотермической обработке для достижения равновесного состояния при 800 °C. Предварительно взвешенные слитки сплавов поместили в кварцевые ампулу, которую сначала вакуумировали, а затем заполнили аргоном под давлением 250 мм рт. ст. (для создания инертной атмосферы). Чтобы исключить возможное контактное взаимодействие образцов при высокой температуре между собой, их изолировали друг от друга с помощью кусочков кварца. Для термообработки (ТО) использовали трубчатую электрическую печь с регулятором температуры (точность ± 5 °C). Время ТО при 800 °C составило 720 ч. Для фиксации полученных равновесных состояний сплавы резко охладили путем сбрасывания в воду (закалка).

Съемка РФА для образцов проводилась на автодифрактометре STOE STADI-P (Ge-монохроматор, излучение $\text{CuK}\alpha 1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Идентификация фаз и расшифровка рентгенограмм проводились путем сопоставления теоретических и экспериментальных данных (рис. 1). Кристаллографические данные для ИМС LaCoSi и LaCuSi были взяты из литературы (табл. 1).

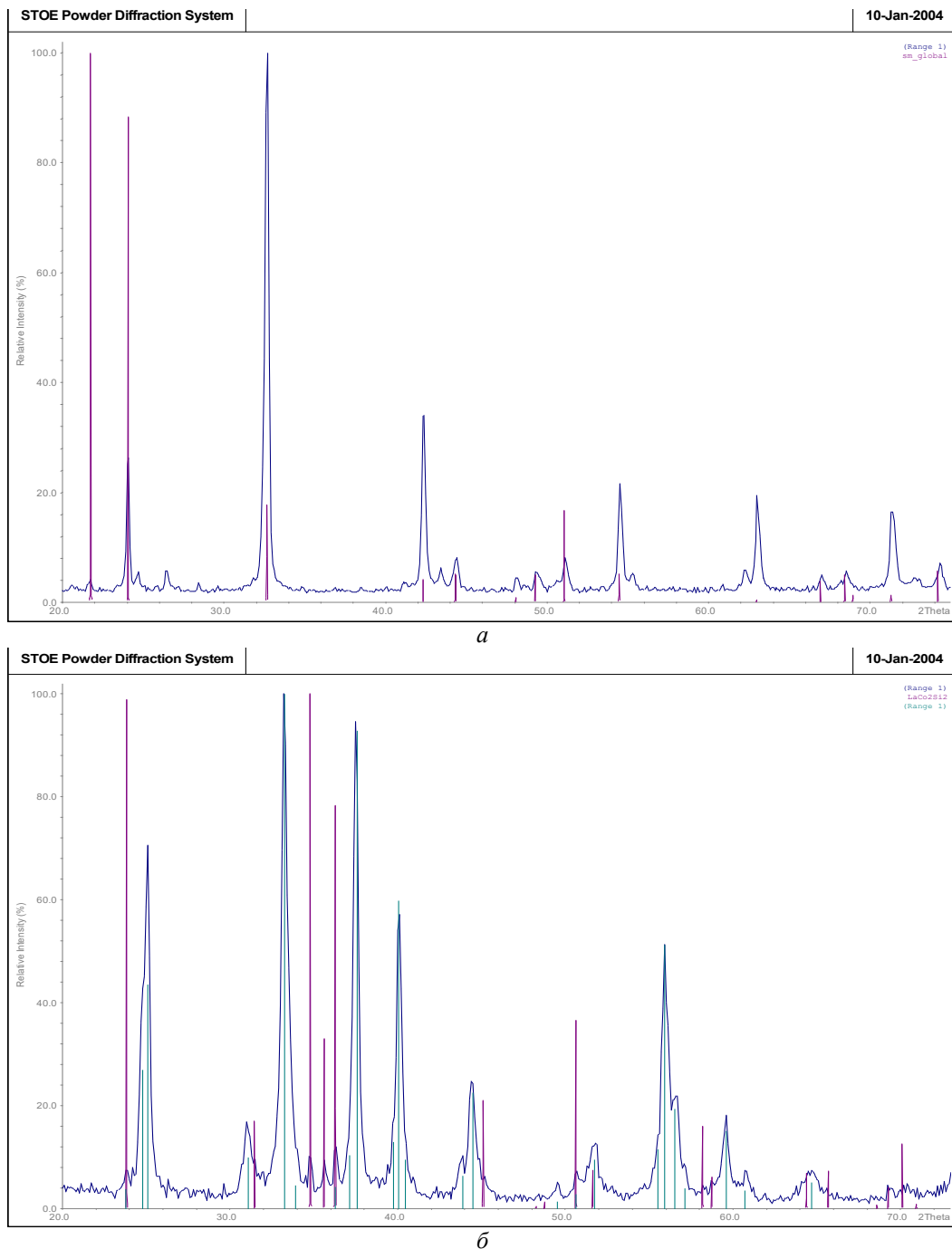


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных сплавов:
 а — система La-Cu-Si , на рисунке изображены: экспериментальная рентгенограмма (синий график) и теоретическая для LaCuSi (фиолетовый график); б — система La-Co-Si , на рисунке изображены: экспериментальная рентгенограмма (синий график) и теоретические для LaCoSi и LaCo_2Si_2 (фиолетовый и зеленый графики соответственно)

Таблица 1

Результаты РФА сплавов $\text{La}_{33.33}\text{Co}_{33.33}\text{Si}_{33.33}$ и $\text{La}_{33.33}\text{Co}_{33.33}\text{Si}_{33.33}$

ИМС	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	Лит.
LaCoSi	4,0724(7)	4,0724(7)	7,1768(15)	119,02(3)	
LaCoSi лит.	4,069	4,068	7,17	118,90	база PF
LaCuSi	4,2680 (14)	4,0336(10)	8,1670(22)	128,837 (6)	
LaCuSi лит.	4,268	4, 268	8,167	128,8	база PF

Примечание. Лит.: данные получены из базы PAULING FILE (<https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd0535655>).

Как видно из рис. 1 и табл. 1, результаты рентгенофазового анализа сплава $\text{La}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Si}_{33.3}$ показывают отличное совпадение экспериментальной дифрактограммы с теоретической для ИМС LaCuSi, полученной на основании данных литературы (см. рис. 1, а), однако на дифрактограмме присутствуют несколько дополнительных рефлексов, что говорит о наличии следовых количеств дополнительных фаз, идентифицировать которые не удастся вследствие низкой интенсивности. Сплав $\text{La}_{33.3}\text{Co}_{33.3}\text{Si}_{33.3}$ характеризуется наличием (менее 5 %) еще одного тройного ИМС — LaCo_2Si_2 помимо основной фазы LaCoSi (см. рис. 1, б).

Для оценки активности образцов-катализаторов в электрохимической реакции восстановления нитратов до аммиака (NO_3RR) была проведена линейная вольтамперометрия при скорости изменения потенциала 50 мВ/с в электролите (1 М NaOH) с добавлением или без добавления 10 ммоль/л NaNO_3 . Результаты представлены на рис. 2 и 3.

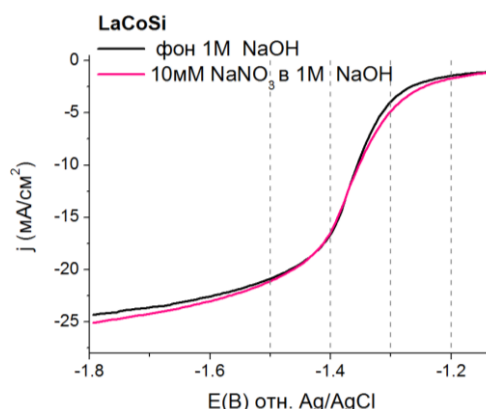


Рис. 2. Линейные вольтамперограммы образца LaCoSi в электролитах 1 М NaOH (фон) и в присутствии 10 мМ NaNO_3 при скорости развертки потенциала 50 мВ·с⁻¹

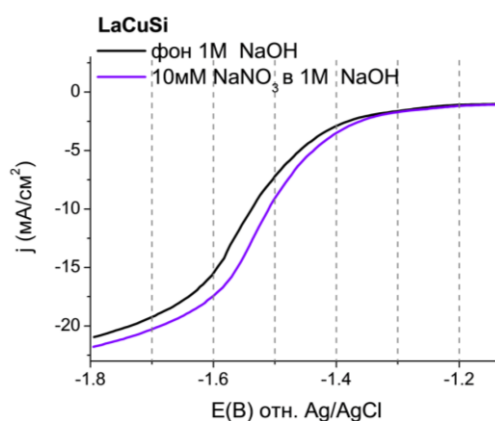


Рис. 3. Линейные вольтамперограммы образца LaCuSi в электролитах 1 М NaOH (фон) и в присутствии 10 мМ NaNO_3 при скорости развертки потенциала 50 мВ·с⁻¹

Для сплава LaCoSi значение катодного тока (см. рис. 2) для кривой без NO_3^- и с добавлением в электролит NO_3^- почти совпадает. Это указывает на то, что реакция восстановления нитратов идет медленно, в то время как реакция выделения водорода является преимущественным процессом. Сплав LaCoSi имеет низкую каталитическую активность в реакции восстановления нитратов до аммиака, сплав LaCuSi проявляет себя как более активный катализатор процесса (см. рис. 3), для которого максимальная Фарадеевская эффективность достигла 21,5 % при потенциале -1,7 В отн. Ag/AgCl. Результаты и расчеты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения выхода по току (Фарадеевской эффективности, %) образцов-катализаторов
в реакции электрокаталитического восстановления нитрат-ионов до аммиака

Образец	Потенциал проведения NO_3RR (E отн. Ag/AgCl)						
	-1,1 В	-1,2 В	-1,3 В	-1,4 В	-1,5 В	-1,6 В	-1,7 В
LaCoSi	$1,0 \pm 1,0$	$5,7 \pm 3,0$	$6,5 \pm 1,0$	$9,6 \pm 1,0$	$7,2 \pm 1,0$	—	—
LaCuSi	—	$2,0 \pm 2,0$	$7,1 \pm 5,0$	$10,1 \pm 5,0$	$18,5 \pm 2,0$	$18,6 \pm 2,0$	$21,5 \pm 2,5$

Выводы

1. Были получены функциональные материалы на основе интерметаллидов LaCoSi, LaCuSi и проведено их тестирование в электрокаталитической реакции синтеза NH_3 .
2. При использовании в качестве катода сплава LaCuSi преимущественной реакцией является восстановление нитратов.
3. При использовании в качестве катода сплава LaCoSi одновременно происходят реакции восстановления аммиака из нитратов и реакция выделения водорода.

Список источников

1. Lebedeva O., Kultin D., Kalenchuk A., Kustov L. Advances and prospects in electrocatalytic hydrogenation of aromatic hydrocarbons for synthesis of “loaded” liquid organic hydrogen carriers // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2023. Vol. 38. P. 101207. doi:10.1016/j.coelec.2022.101207.

2. Максимов А. Л., Белецкая И. П. Диоксид углерода и «метанольная» экономика: достижения в каталитическом синтезе метанола из CO_2 // *Усп. хим.*, 93:1 (2024), RCR5101. doi:10.59761/RCR5101.

3. Пермяков Е. А., Коган В. М. Каталитическая конверсия изоэлектронных молекул CO и N_2 в присутствии водорода // *Усп. хим.*, 92:10 (2023), RCR5094. doi:10.59761/RCR5094.

4. Liu D. et al. Recent Advances in Electrocatalysts for Efficient Nitrate Reduction to Ammonia // *Adv. Funct. Materials*. 2023. Vol. 33, № 43. P. 2303480. doi:10.1002/adfm.202303480.

5. Kuznetsova I., Kultin D., Lebedeva O., Nesterenko S., Murashova E., Kustov L. Intermetallic Compound and Solid Solutions of $\text{Co}_{75}\text{Me}_{25}$ (Me: Si, Fe, Cr) as Catalysts for the Electrochemical Reaction of Nitrate Conversion to Ammonia // *Int. J. Mol. Sci.* 2025. Vol. 26, № 4. P. 1650. doi:10.3390/ijms26041650.

References

1. Lebedeva O., Kultin D., Kalenchuk A., Kustov L. Advances and Prospects in Electrocatalytic Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons for Synthesis of “Loaded” Liquid Organic Hydrogen Carriers. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2023, 38, 101207. doi:10.1016/j.coelec.2022.101207.

2. Maximov A. L., Beletskaya I. P. Carbon Dioxide and “Methanol” Economy: Advances in the Catalytic Synthesis of Methanol from CO_2 . *Russ. Chem. Rev.*, 2024, 93, RCR5101. doi:10.59761/RCR5101. (In Russ.).

3. Permyakov E. A., Kogan V. M. Catalytic Conversion of Isoelectronic CO and N_2 Molecules in the Presence of Hydrogen. *Russ. Chem. Rev.*, 2023, 92, RCR5094. doi:10.59761/RCR5094. (In Russ.).

4. Liu D., Qiao L., Peng S., Bai H., Liu C., Ip W. F., Lo, K. H., Liu, H., Ng, K. W., Wang, S. Recent Advances in Electrocatalysts for Efficient Nitrate Reduction to Ammonia. *Adv. Funct. Materials*, 2023, 33, 2303480. doi:10.1002/adfm.202303480.

5. Kuznetsova I., Kultin D., Lebedeva O., Nesterenko S., Murashova E., Kustov L. Intermetallic Compound and Solid Solutions of Co₇₅Me₂₅ (Me: Si, Fe, Cr) as Catalysts for the Electrochemical Reaction of Nitrate Conversion to Ammonia. *Int. J. Mol. Sci.*, 2025, 26, 1650, doi:10.3390/ijms26041650.

Информация об авторах

С. Н. Нестеренко — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, доцент;

И. И. Кузнецова — кандидат химических наук, научный сотрудник;

И. В. Чернышев — аспирант;

Д. Ю. Культин — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, доцент;

О. К. Лебедева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент;

Л. М. Кустов — доктор химических наук, руководитель лаборатории, профессор.

Information about the authors

S. N. Nesterenko — PhD (Chemistry), Leading Researcher, Associate Professor;

I. I. Kuznetsova, — PhD (Chemistry), Researcher;

I. V. Chernyshev — Graduate Student;

D. Yu. Kultin — PhD (Chemistry), Leading Researcher, Associate Professor;

O. K. Lebedeva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, Associate Professor;

L. M. Kustov — DSc (Chemistry), Head of the Laboratory, Professor.

Статья поступила в редакцию 06.30.2025; одобрена после рецензирования 21.07.2025; принята к публикации 04.08.2025.

The article was submitted 0630.2025; approved after reviewing 21.07.2025; accepted for publication 04.08.2025.