



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127481** (13) **C2**
(51) МПК
C25B 1/27 (2021.01)
C25B 1/50 (2021.01)
C25B 11/052 (2021.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

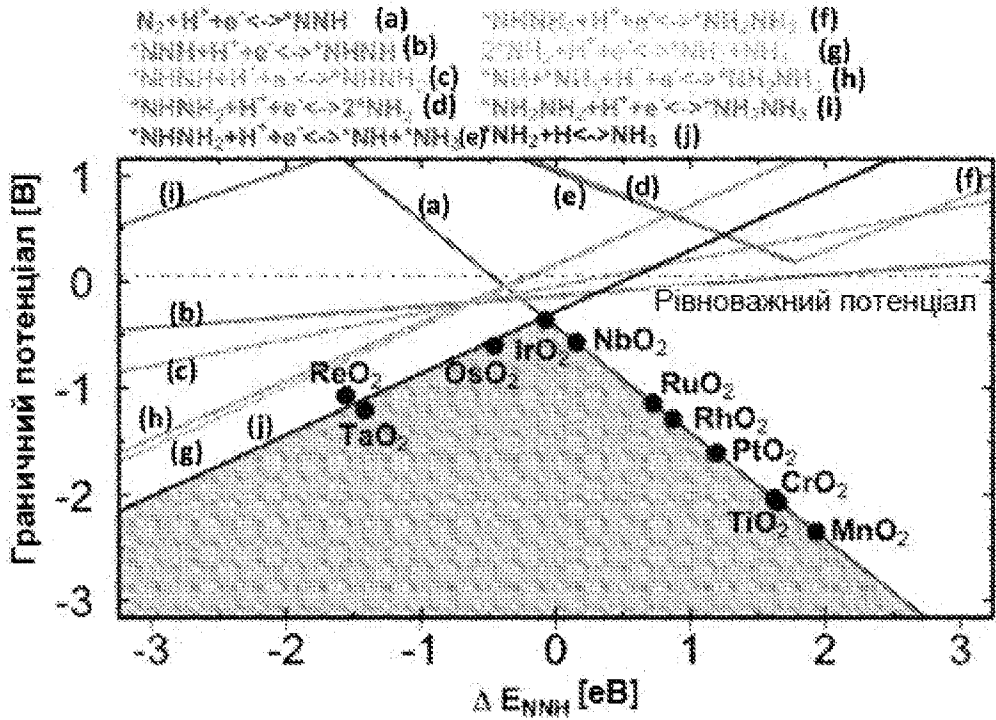
<p>(21) Номер заявки: а 2020 02020</p> <p>(22) Дата подання заявки: 10.09.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 07.09.2023</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 50188</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 08.09.2017</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: IS</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 27.07.2020, Бюл.№ 14</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 06.09.2023, Бюл.№ 36</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/IS2018/050008, 10.09.2018</p>	<p>(72) Винахідник(и): Скуласон Ейідль (IS)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ХАУСКОУЛІ ІСЛАНДС, Saemundargata 2, 102 Reykjavík, Iceland (IS)</p> <p>(74) Представник: Кислиця Тетяна Олегівна, реєстр. №425</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 2016/138176 A1, 19.05.2016 WO 2015/009155 A1, 22.01.2015 WO 2017/132721 A1, 10.08.2017 SU 141145 A1, 30.11.1961</p>
---	--

(54) ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ОДЕРЖАННЯ АМІАКУ З ВИКОРИСТАННЯМ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу та системи для електролітичного одержання аміаку. Спосіб включає подачу азоту в електролітичну комірку, де він приходить у контакт із поверхнею катодного електрода, де зазначена поверхня має каталітичну поверхню, що містить щонайменше один оксид перехідного металу, причому електролітична комірка додатково містить донор протонів, і пропускання струму через зазначену електролітичну комірку, у результаті чого азот реагує із протонами з утворенням аміаку. У способі та системі згідно винаходу використовується електрохімічна комірка з катодною поверхнею, що має каталітичну поверхню, яка переважно заповнена одним або більше із оксиду ренію, оксиду танталу та оксиду ніобію.

UA 127481 C2



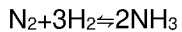
Фіг. 37

Галузь техніки

Даний винахід відноситься до галузі хімії технологічних процесів і, зокрема, стосується одержання аміаку електролітичними способами та призначених для цього нових каталізаторів.

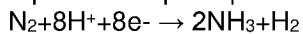
Вступ

5 Аміак є однією з хімічних речовин, що виробляється у світі в найбільш високому об'ємі. Промисловий синтез аміаку, який називається у цей час процесом Габера-Боша, є першою гетерогенною каталітичною системою, ключовим елементом глобального промислового виробництва азотних добрив. На сьогоднішній день аміак також привертає увагу в якості
10 можливого енергоносія та потенційного палива для транспорту з високою питомою енергоємністю, але без викидів CO₂. Централізований і енергоємний процес Габера-Боша вимагає високого тиску (150-350 атм) і високої температури (350-550 °C) для безпосередньої дисоціації та об'єднання молекул газу азоту та водню над каталізатором на основі рутенію або заліза з утворенням аміаку за наступною реакцією:



15 Недоліком цього промислового підходу є висока температура та тиск, які необхідні через кінетичні та термодинамічні причини. Інший та більш серйозний недолік полягає в тому, що газоподібний водень одержують із природного газу. Цей багата стадійний процес займає більшу частину всього хімічного виробництва і є найбільш дорогим і несприятливим для навколишнього середовища. Ця обставина являє собою головну причину, по якій необхідна розробка
20 самодостатнього процесу, оскільки в якийсь момент запаси природного газу будуть вичерпані. В зв'язку з цим велике значення буде мати дрібномасштабна система для децентралізованого виробництва аміаку, у якій використовується менше енергії та умови навколишнього середовища. Крім того, для оптимізації ефективності синтезу аміаку будуть високо цінуватися нові каталізатори, які здатні гідрувати молекулярний азот з розумною швидкістю, але в більш м'яких умовах.

Потрійний зв'язок у молекулярному азоті N₂ дуже міцний та, як наслідок, азот є дуже неактивним і часто використовується в якості інертного газу. Він розривається в жорстких умовах процесу Габера-Боша, однак він також розривається при умовах навколишнього середовища під час природного процесу, який здійснюється мікроорганізмами за допомогою ферменту нітрогенази. Активним центром нітрогенази є кластер MoFe₇S₉N, який каталізує
30 утворення аміаку із сольватованих протонів, електронів і атмосферного азоту за допомогою електрохімічної реакції



Натхненна природою, біологічна фіксація азоту як альтернативи процесу Габера-Боша для синтезу аміаку при умовах навколишнього середовища привертає велику увагу. Багато сил було вкладено в дослідження, спрямовані на розробку аналогічних електрохімічних процесів. В останні десятиліття були досліджені різні способи синтезу аміаку при умовах навколишнього середовища. (Giddey S, Int J Hydrogen Energy 2013, 38, 14576-14594; Amar A, J Solid State Electrochem 2011, 15, 1845-60; Shipman MA, Catalysis Today 2017, 286, 57-68). Хоча такі
40 дослідження дозволили зрозуміти процес утворення аміаку, їх кінетика все ще є занадто повільною для практичного застосування, і в більшості випадків газоподібний водень в основному утворюється швидше, чим відбувається протонування азоту. Відновлення молекулярного азоту протонами та електронами для селективного утворення аміаку при кімнатній температурі та тиску виявилось набагато складніше, чим очікувалося.

45 Автори винаходу раніше встановили (WO 2015/189865), що деякі каталізатори на основі нітридів металів можуть використовуватися в електрохімічних процесах одержання аміаку. Однак залишається неясним, чи можуть інші або додаткові сполуки металів бути ефективними при одержанні аміаку. Інші спроби штучного синтезу аміаку з використанням електрохімічних методів призвели до відносно низьких коефіцієнтів використання струму (CE). У випадку
50 багатьох з них регенерація активного азотфіксуючого комплексу виявилася проблематичною, і швидкості одержання далекі від рентабельності.

Короткий опис винаходу

Вищевказані ознаки разом з додатковими деталями винаходу додатково описані в наведених нижче прикладах, які призначені для додаткової ілюстрації винаходу, але не
55 призначені для обмеження його об'єму будь-яким чином.

Автори даного винаходу виявили, що певні каталізатори на основі оксидів перехідних металів можуть бути використані в електрохімічних процесах одержання аміаку. Це привело до створення даного винаходу, який уможливорює одержання аміаку при кімнатній температурі навколишнього середовища та атмосферному тиску.

60 Даний винахід відноситься до способу одержання аміаку, що включає подачу N₂ в

електролітичну комірку, що містить щонайменше одне джерело протонів; забезпечення можливості контакту N_2 з поверхнею катодного електрода в електролітичній комірці, де поверхня катодного електрода містить каталітичну поверхню, що містить щонайменше один оксид перехідного металу; і пропущення струму через зазначену електролітичну комірку, у результаті чого азот реагує із протонами з утворенням аміаку.

Винахід також відноситься до системи для генерування аміаку, зокрема, системи, яка здійснює спосіб одержання аміаку, розкритий у даному документі. Таким чином, винахід відноситься до системи для генерування аміаку, що містить щонайменше одну електрохімічну комірку, що містить щонайменше один катодний електрод, що має каталітичну поверхню, де зазначена каталітична поверхня заповнена щонайменше одним каталізатором, що містять один або більше оксидів перехідних металів.

У способі та системі відповідно до винаходу оксид перехідного металу може бути вибраний із групи, що складається з оксиду титану, оксиду хрому, оксиду марганцю, оксиду ніобію, оксиду танталу, оксиду рутенію, оксиду родію, оксиду платини, оксиду осмію, оксиду ренію та оксиду іридію. У деяких переважних варіантах здійснення оксид вибраний із групи, що складається з оксиду ренію, оксиду танталу та оксиду ніобію.

Каталітична поверхня може містити щонайменше одну поверхню, що має структуру рутилу, зокрема, структуру рутилу, що має грань (110), на якій відбуваються каталітичні реакції. У деяких варіантах здійснення каталізатор містить поверхню, що має місткові ділянки між шестикратно координованими атомами перехідного металу, які покриті атомами водню.

Короткий опис графічних матеріалів

Фахівцеві в даній галузі буде ясно, що фігури, описані нижче, призначені тільки для цілей ілюстрації. Фігури жодним чином не призначені для обмеження об'єму даного винаходу.

На Фіг. 1 показано три різні поверхні на грані (110). (a) Відновлена поверхня знаходиться ліворуч, де місткові ділянки між шестикратно координованими атомами металу залишаються вакантними. Місткові ділянки та ділянки *cus* позначені на малюнку відновленої поверхні. (b) Поверхня, модифікована 0,5 ML (моношар) водню, являє собою структуру в центрі, де атоми водню займають *br*-ділянки. (c) Поверхні, модифіковані 0,5 ML кисню, де кисень займає *br*-ділянки замість водню, зображені праворуч.

На Фіг. 2-12 показана відносна стабільність адсорбатів, утворених відновленням протонів і окисненням води на різних поверхнях оксидів перехідних металів (110) у структурі рутилу. Верхня (плоска) лінія на кожній діаграмі показує відновлену поверхню, використовувану в якості еталона, де всі атоми кисню містка були відновлені до H_2O . Показана відносна стабільність адсорбатів для граней (110) NbO_2 , TiO_2 , TaO_2 , ReO_2 , IrO_2 , OsO_2 , CrO_2 , MnO_2 , RuO_2 , RhO_2 і PtO_2 , відповідно.

На Фіг. 13 показана діаграма вільної енергії для утворення NH_3 на грані (110) рутилу NbO_2 . Стадія визначення потенціалу (PDS) для поверхні, модифікованої воднем, є першою стадією протонування, тоді як PDS для поверхні, модифікованої киснем, і відновленої поверхні є останньою стадією протонуння від $*NH_2$ до NH_3 . Всі стадії реакції відносяться до чистої поверхні та N_2 і H_2 у газовій фазі. Десорбція газоподібного аміаку позначена стрілками. Проміжна сполука чорного кольору відноситься до поверхонь, де не зазначена інша проміжна сполука, тоді як проміжна сполука іншого кольору відноситься тільки до цієї конкретної поверхні.

На Фіг. 14-23 зображені діаграми вільної енергії для електрохімічного утворення аміаку на гранях (110) TiO_2 , TaO_2 , ReO_2 , IrO_2 , OsO_2 , CrO_2 , MnO_2 , RuO_2 , RhO_2 і PtO_2 , відповідно, у структурі рутилу.

На Фіг. 24 показані прогнозовані початкові потенціали ($\Delta G = -U$) для кожної з оксидних поверхонь, модифікованих різним чином; модифікованої воднем, модифікованої киснем і відновленої. Більш широкі стовпці (ліворуч від початкових потенціалів для кожного оксиду) відображають переважну модифікацію поверхні (МП) при зміні прикладеного потенціалу, де потенціал показаний на осі *y*. Оксиди розташовані зліва направо по зростаючій величині стадії визначення потенціалу (PDS) на поверхні, модифікованої воднем.

На Фіг. 25-35 показані діаграми вільної енергії для утворення NH_3 на *H*-модифікованій поверхні 11 різних рутилових оксидів. Всі стадії реакції відносяться до чистої поверхні та N_2 і H_2 у газовій фазі. Для кожної стадії реакції показані всі стабільні проміжні сполуки.

На Фіг. 36 показана стадія визначення потенціалу електрохімічного утворення аміаку на кожному оксиді металу залежно від енергії зв'язку N_2H на металі. Лінії розраховані з використанням масштабних співвідношень, показаних на Фіг. 26-28.

На Фіг. 37 показана стадія визначення потенціалу електрохімічного утворення аміаку на кожному оксиді металу залежно від енергії зв'язку N_2H на металі. Лінії розраховані з використанням масштабних співвідношень, показаних на Фіг. 38-43. На фігурі показана діаграма

у формі вулкана, аналогічна Фіг. 36, але на Фіг. 37 показані всі стадії реакції.

На Фіг. 38-41 показані енергії адсорбції NHNH , NNH_2 , NHNH_2 , NH_2NH_2 , NH_2+NH_2 , $\text{NH}+\text{NH}_3$ і NH_2 залежно від енергії хемосорбції NNH . Для кожного адсорбату наведене рівняння переважної лінії для набору даних.

5 На Фіг. 42 показані енергії адсорбції N залежно від енергії хемосорбції N_2H . Для кожного адсорбату наведене рівняння переважної лінії для набору даних.

На Фіг. 43 показані енергії адсорбції NH і NH_2 залежно від енергії хемосорбції N_2H . Для кожного адсорбату наведене рівняння переважної лінії для набору даних.

10 На Фіг. 44 показана стадія визначення потенціалу для кожної стадії реакції електрохімічного утворення аміаку на оксидах металів, зображена залежно від енергії зв'язку N_2H на металі.

Опис винаходу

Далі будуть описані ілюстративні варіанти здійснення винаходу з посиланням на графічні матеріали. Ці приклади наведені для забезпечення кращого розуміння винаходу без обмеження його об'єму.

15 У нижченаведеному описі описана послідовність стадій. Фахівцеві в даній галузі техніки повинне бути ясно, що, якщо тільки цього не вимагає контекст, порядок стадій не є суттєво важливим для одержуваної конфігурації і її ефекту. Крім того, фахівцеві в даній галузі техніки повинно бути очевидно, що незалежно від порядку стадій між всі або деякі з описаних стадій можуть бути проведені з тимчасовою затримкою або без неї.

20 У контексті даного документа, у тому числі у формулі винаходу, терміни в однині слід тлумачити як такі, що включають також форму множини та навпаки, якщо контекст не вказує на інше. Таким чином, слід зазначити, що в контексті даного документа терміни в однині включають відповідні терміни в множині, якщо контекст явно не вимагає зворотного.

25 У всьому описі та формулі винаходу терміни "що містить", "що включає" і "що має", і їхній варіації слід тлумачити як такі, що мають значення "включаючи, але не обмежуючись перерахованим", і вони не мають на увазі виключення інших компонентів.

Даний винахід також охоплює точні терміни, ознаки, значення та діапазони і т.д. у випадку, якщо ці терміни, ознаки, значення та діапазони і т.д. використовуються в комбінації з такими термінами, як приблизно, приблизно, у цілому, по суті, в принципі, щонайменше і т.д. (тобто "приблизно 3" також повинне охоплювати рівно 3, або "по суті постійне" також повинне охоплювати точно постійне).

30 Термін "щонайменше один" слід тлумачити як таким, що означає "один або більш", і тому він включає обидва варіанта здійснення, що включають один або кілька компонентів. Крім того, залежні пункти формули винаходу, які посилаються на незалежні пункти формули винаходу, що описують ознаки з використанням виразу "щонайменше один", мають однакове значення, коли елемент згадується як "зазначений" і "щонайменше один".

35 Слід мати на увазі, що у вищеописаних варіантах здійснення винаходи можуть бути зроблені зміни без відхилення від об'єму винаходу. Ознаки, розкриті в описі, якщо не зазначене інше, можуть бути замінені альтернативними ознаками, що служать тієї ж, еквівалентної або аналогічної меті. Таким чином, якщо не зазначене інше, кожна розкрита ознака являє собою один приклад загальної серії еквівалентних або аналогічних ознак.

40 Вказівка на приклади, така як "наприклад", "такий як", "приміром" і таке інше, призначена лише для кращої ілюстрації винаходу та не має обмежувальний характер відносно об'єму винаходу, якщо це не заявлене у формулі винаходу. Будь-які стадії, описані в описі, можуть бути проведені в будь-якому порядку або одночасно, якщо контекст явно не вказує на інше.

45 Всі ознаки і/або стадії, розкриті в описі, можуть бути об'єднані в будь-якій комбінації, за винятком комбінацій, у яких щонайменше деякі з ознак і/або стадій є взаємовиключними. Зокрема, переважні ознаки винаходу застосовуються до всіх аспектів винаходу та можуть бути використані в будь-якій комбінації.

50 Даний винахід заснований на несподіваному відкритті, що на поверхні деяких каталізаторів на основі оксидів перехідних металів можливе утворення аміаку при температурі навколишнього середовища та тиску з низьким прикладеним потенціалом. Враховуючи важливість аміаку, зокрема, у виробництві добрив, а також енергоємні та несприятливі для навколишнього середовища умови, які звичайно використовуються при його виробництві, винахід знаходить важливе застосування в різних галузях промисловості.

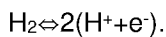
55 Таким чином, винахід забезпечує способи та системи для генерування аміаку при температурі та тиску навколишнього середовища. Температура навколишнього середовища звичайно може відноситися до звичайних температур як внутрішнього, так і зовнішнього повітря. Відповідно, у деяких варіантах здійснення спосіб і систему згідно з винаходом застосовують при 60 температурі від приблизно мінус 10° до приблизно 40 °С, наприклад, від приблизно 0° до

приблизно 40 °С, наприклад, від приблизно мінус 10, або від приблизно мінус 5 °С, або від приблизно 0, або від приблизно 4 °С, або від приблизно 5 °С, або від приблизно 8 °С, або від приблизно 10 °С до приблизно 40 °С, або до приблизно 30 °С, наприклад, у діапазоні приблизно 20-30 °С або в діапазоні приблизно 20-25 °С. Тиск навколишнього середовища звичайно відноситься до атмосферного тиску. У способі та системі згідно із даним винаходом використовується електролітична комірка, яка може являти собою кожну з низки традиційних комерційно придатних і практично реалізованих конструкцій електролітичної комірки, які можуть уміщати катод спеціального призначення відповідно до винаходу. Таким чином, комірка та система можуть у деяких варіантах здійснення мати одну або більше катодних комірок і одну або більше анодних комірок.

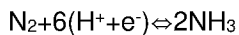
Електролітична комірка в даному контексті являє собою електрохімічну комірку, що перетерплює окисно-відновну реакцію при подачі електричної енергії на комірку.

Фахівцеві в даній галузі техніки повинно бути ясно, що хімічні сполуки, як описано в даному документі, мають свою хімічну формулу незалежно від їхньої фази або стану. Зокрема, сполуки, які присутні у своєму газоподібному стані, перебуваючи в чистому та виділеному виді при кімнатній температурі (такі як N₂, H₂ і NH₃), описані в даному документі їх хімічною формулою. Наприклад, молекулярний азот у даному документі описується як N₂, незалежно від того, чи присутній він у вигляді газоподібного азоту, у вигляді окремих молекул, у кластерах, пов'язаний з поверхнями або представлений у вигляді розчинених речовин, і те ж саме відноситься до інших молекулярних часток, описаних у даному документі.

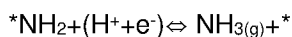
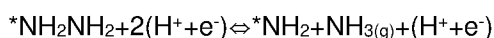
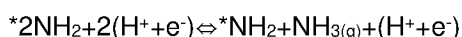
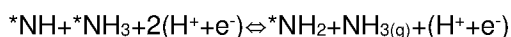
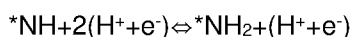
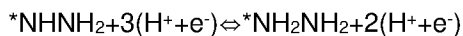
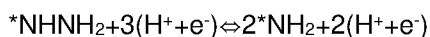
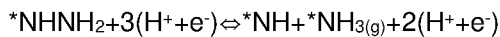
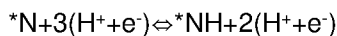
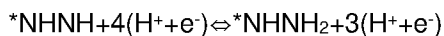
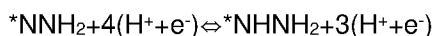
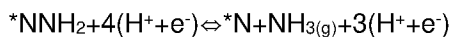
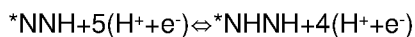
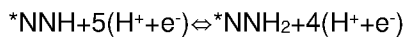
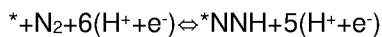
Донором протонів може бути будь-яка підходяща речовина, здатна віддавати протони в електролітичній комірці. Донором протонів може, наприклад, бути кислота, така як будь-яка підходяща органічна або неорганічна кислота. Донор протонів може бути представлений у кислих, нейтральних або лужних водних розчинах. Донор протонів також, або в якості альтернативи, може бути забезпечений при окисненні H₂ на аноді. Тобто, водень можна розглядати як джерело протонів:



Електролітична комірка містить щонайменше три основні частини або компонент: катодний електрод, анодний електрод і електроліт. Загальна реакція на катоді може бути представлена як



Поверхня каталізатора може бути гідрована шляхом додавання одного атома водню за раз, що являє собою протон з розчину та електрон з поверхні електрода. Механізм реакції може бути показаний у рівняннях нижче, де зірочкою позначена ділянка на поверхні:



Після додавання 3(H⁺ + e⁻) утворюється одна молекула аміаку, і друга утворюється після додавання 6(H⁺ + e⁻).

Різні частини або компоненти можуть бути надані в окремих контейнерах, або вони можуть

бути надані в одному контейнері. Перевага даного винаходу полягає в тому, що спосіб і система можуть відповідним чином застосовуватися з використанням водних електролітів, таких як переважно водні розчини з розчиненими електролітами (солями). Таким чином, в переважних варіантах здійснення способу та системи електролітична комірка містить один або більше водних електролітичних розчинів в одному або більше відсіках комірки. Розчини електроліту можуть містити будь-які з різних звичайних неорганічних або органічних солей, таких як, не обмежуючись перерахованим, розчинні хлориди, нітрати, хлорати, броміди і т.д., наприклад, хлорид натрію, хлорид калію, хлорид кальцію, хлорид амонію та інші відповідні солі. Водні розчини електролітів можуть також містити будь-який гідроксид лужних або лужноземельних металів або їх комбінацію, таких як гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид літію, гідроксид кальцію, гідроксид рубідію та гідроксид цезію. Водний розчин електроліту може також додатково або в якості альтернативи містити одну або кілька органічних або неорганічних кислот. Неорганічні кислоти можуть включати мінеральні кислоти, що включають, не обмежуючись перерахованим, соляну кислоту, азотну кислоту, фосфорну кислоту, сірчану кислоту, борну кислоту, фтористоводневу кислоту, бромістоводневу кислоту, тетрафтороцтову кислоту, оцтову кислоту та хлорну кислоту. Відповідно, водний розчин може бути нейтральним, лужним або кислим розчином. У деяких варіантах здійснення водний розчин являє собою кислий розчин. Електроліт також може являти собою розплав солі, наприклад, сіль хлориду натрію. У деяких варіантах здійснення електролітична комірка містить електролітичний розчин, що містить органічний протонний або апротоний розчинник або їх суміш, що змішується, переважно змішується з водою органічний розчинник, такий як, наприклад, не обмежуючись перерахованим, етанол, етиленгліколь, бутандіол, гліцерин, диетаноламін, диметоксиетан, 1,4-діоксан і їх суміші. Електролітичний розчин може являти собою розчин, що містить воду та один або більше органічних розчинників, що змішуються з водою, таких як, не обмежуючись перерахованим, один або більше з зазначених вище розчинників.

Загалом, каталізатор на поверхні електрода в ідеалі повинен мати наступні характеристики: він повинен (a) бути хімічно стабільним, (b) не окислюватися та не витратитися іншим способом під час електролітичного процесу, він повинен сприяти утворенню аміаку, і (d) використання каталізатора повинне приводити до одержання мінімальної кількості газоподібного водню. Як буде описано далі, каталітичні оксиди відповідно до винаходу відповідають цим характеристикам.

Перевага даного винаходу полягає в тому, що спосіб може відповідним чином застосовуватися з використанням водних електролітів, таких як переважно водні розчини з розчиненими електролітами (солями). Таким чином, у переважних варіантах здійснення способу та системи електролітична комірка містить один або більше водних електролітичних розчинів в одному або більше відсіках комірки. Водні розчини електроліту можуть містити будь-які з різних звичайних неорганічних або органічних солей, таких як, не обмежуючись перерахованим, розчинні хлориди, нітрати, хлорати, броміди і т.д., наприклад, хлорид натрію, хлорид калію, хлорид кальцію, хлорид амонію та інші відповідні солі. Водні розчини електролітів можуть також містити будь-який оксид лужних або лужноземельних металів або їх комбінацію, таких як гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид літію, гідроксид кальцію, гідроксид рубідію та гідроксид цезію. Водний розчин електроліту може також додатково або в якості альтернативи містити одну або більше органічних або неорганічних кислот. Неорганічні кислоти можуть включати мінеральні кислоти, що включають, не обмежуючись перерахованим, соляну кислоту, азотну кислоту, фосфорну кислоту, сірчану кислоту, борну кислоту, фтористоводневу кислоту, бромисто-водневу кислоту та хлорну кислоту.

Як впливає з даного документа, суттєва ознака даного винаходу стосується складу та структури катодного електрода. Оксиди перехідних металів характеризуються широким спектром структур поверхні, які впливають на поверхневу енергію цих сполук і впливають на їхні хімічні властивості. На відносну кислотність і основність атомів, що присутні на поверхні оксидів металів, також впливає координація катіона металу та аніона кисню, які змінюють каталітичні властивості цих сполук.

В окремих варіантах здійснення каталізатор на основі оксиду перехідного металу на поверхні катодного електрода вибраний з одного або більше із наступних: оксид титану, оксид хрому, оксид марганцю, оксид ніобію, оксид танталу, оксид рутенію, оксид родію, оксид платини, оксид осмію, оксид ренію та оксид іридію. Переважно каталізатор включає один або

Для даної більше із оксиду ренію, оксиду танталу та оксиду ніобію.

Залежно від складу речовини каталізатора відповідна поверхнева кристалічна структура може бути переважною. Для оксидів перехідних металів існують різні кристалічні структури, і різні структури можуть бути отримані при різних умовах росту. Вибір відповідних поверхневих

кристалічних структур перебуває в межах компетенції фахівця в даній галузі техніки.

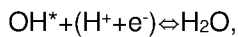
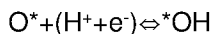
Може бути переважним, щоб каталізатор містив щонайменше одну поверхню, що має структуру рутилу. Також можливі інші кристалічні структури, відомі в даній галузі техніки (наприклад, структура галіту, структура сфалериту, структура анатазу, структура перовскиту) (див., наприклад, International Tables for Crystallography - Міжнародні таблиці по кристалографії; <http://it.iucr.org>).

кристалічної структури може існувати кілька різних поверхневих граней (полікристалічні поверхні). Грань (110) рутилу має найменшу вільну поверхневу енергію та тому в цілому вона термодинамічно найбільш стабільна. Відповідно, у деяких варіантах здійснення оксиди перехідних металів можуть мати структуру рутилу із гранню (110), що утворює каталітичну поверхню. В якості альтернативи, можуть бути вибрані грані (100) і/або (111) структури галіту.

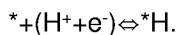
Таким чином, у деяких варіантах здійснення каталітична поверхня являє собою поверхню рутилу перехідного металу. Поверхня може мати будь-яку відповідну грань, включаючи, але не обмежуючись, грань (110). У деяких варіантах здійснення поверхнева грань містить або складається із грані (110) оксиду перехідного металу, вибраного з групи, що складається з оксиду титану, оксиду хрому, оксиду марганцю, оксиду ніобію, оксиду танталу, оксиду рутенію, оксиду родію, оксиду платини, оксиду осмію, оксиду ренію та оксиду іридію.

У деяких переважних варіантах здійснення каталізатор містить грань (110) структури рутилу одного або більше оксидів, вибраних з оксиду ренію, оксиду танталу та оксиду ніобію.

Поверхня рутилового оксиду металу, що має грань (110), містить атоми металів двох різних координаційних середовищ, де ряди шестикратно координованих атомів металу чергуються з рядами п'ятикратно координованих атомів металу по напрямку [001]. У той час як шестикратно координовані атоми металу мають приблизно таку ж геометрію, що та основна маса, п'ятикратно координовані атоми металу мають ненасичений зв'язок, перпендикулярний поверхні. Таким чином, мають місце дві різні ділянки поверхні: координаційно ненасичені ділянки (cus-ділянки) поверх 5-кратно координованих атомів металу та місткові ділянки (br-ділянки) між двома шестикратно координованими атомами металу. Було виявлено, що br-ділянки звичайно зв'язують адсорбати сильніше, чим cus-ділянки. На стехіометричній поверхні (110) br-ділянки зайняті киснем, у той час як cus-ділянки вакантні. Поверхня (110) може називатися як модифікована киснем (O-модифікована). Місткові атоми кисню недостатньо скоординовані та можуть бути відновлені на поверхні:



залишаючи br-ділянки вакантними. Ці вакантні br-ділянки можуть потім бути додатково протоновані:



Як наслідок, поверхня 110 може бути відновлена, у результаті чого місткові ділянки між шестикратно координованими атомами металу залишаються вакантними. Місткові ділянки також можуть бути частково або повністю зайняті іншими атомами, такими як атоми кисню або водню, як показано на ФІГ. 1 у даному документі.

Було виявлено, що каталітична активність поверхні (110) також може залежати від зайнятості br-ділянок. Таким чином, може бути термодинамічно вигідним відновити місткові атоми кисню на оксидах перехідних металів до H_2O і додатково покрити br-ділянки атомами водню.

Відповідно, у деяких варіантах здійснення місткові ділянки між шестикратно координованими атомами перехідного металу на поверхнях оксиду перехідного металу покриті атомами водню.

Як повинно бути очевидно фахівцеві в даній галузі техніки, каталізатор згідно з винаходом може містити один оксид перехідного металу. Каталізатор також може містити або складатися із суміші двох або більше таких оксидів. Такі змішані оксиди можуть містити єдину структуру, наприклад, структуру рутилу. Змішані оксиди металів також можуть містити суміш оксидів, що мають різні кристалічні структури, і/або оксидів з різними каталітичними гранями. Відповідно, такі змішані оксиди можуть додатково містити одну грань або їх суміш. Каталізатори на основі змішаних оксидів можуть бути вирощені або виготовлені окремо та потім зібрані в змішані каталізатори, що містять різні оксиди металів, де оксиди в суміші мають однакову або різні кристалічні структури.

Як описано більш докладно в даному документі, пропускання струму через електролітичну комірку приводить до хімічної реакції, у якій азот реагує із протонами з утворенням аміаку. Пропускання струму досягається шляхом подачі напруги на комірку. Винахід уможливорює

електролітичне одержання аміаку при низькому електродному потенціалі, що вигідно з погляду енергоефективності та вимог до обладнання.

Не обмежуючись якою-небудь конкретною теорією, вважається, що оксидні каталізатори здатні змістити "вузьке місце" синтезу аміаку з розщеплення N_2 на послідовне утворення азотно-водневих часток ($*NH$, $*NH_2$ або $*NH_3$), через що очікується більш просте, але при цьому з

більше високим виходом утворення аміаку.

У деяких придатних варіантах здійснення винаходу аміак може бути утворений при електродному потенціалі менше ніж приблизно мінус 1,1 В, менше ніж приблизно мінус 1,0 В, менше ніж приблизно мінус 0,9 В, менше ніж приблизно мінус 0,8 В, менше ніж приблизно мінус 0,7 В, менше ніж приблизно мінус 0,6 В, менше ніж приблизно 0,5 В або менше ніж приблизно мінус 0,4 В. У деяких варіантах здійснення аміак може бути утворений при електродному потенціалі від приблизно мінус 0,2 В до приблизно мінус 1,0 В, наприклад, від приблизно мінус 0,3 В до приблизно мінус 0,8 В, наприклад, від приблизно мінус 0,4 В до приблизно мінус 1,0 В або від приблизно мінус 0,5 В до приблизно мінус 1,0 В. Верхня межа діапазону може становити приблизно мінус 0,6 В, приблизно мінус 0,7 В, приблизно мінус 0,8 В, приблизно мінус 1,0 В або приблизно мінус 1,1 В. Нижня межа діапазону може становити приблизно мінус 0,2 В, приблизно мінус 0,3 В, приблизно мінус 0,4 В, приблизно мінус 0,5 В або приблизно мінус 0,6 В.

У деяких варіантах аміак може бути утворений з використанням каталізатора на основі оксиду ніобію при електродному потенціалі від приблизно мінус 0,4 В до приблизно мінус 0,5 В. У деяких варіантах аміак може бути утворений з використанням каталізатора на основі оксиду ренію при електродному потенціалі від приблизно мінус 0,8 В до приблизно мінус 0,9 В. У деяких варіантах аміак може бути утворений з використанням каталізатора на основі оксиду танталу при електродному потенціалі від мінус 1,0 В до приблизно мінус 1,1 В.

Перевагою даного винаходу є ефективність утворення NH_3 у порівнянні з утворенням H_2 , що було проблемою в дослідженнях і випробуваннях попереднього рівня техніки. В окремих варіантах здійснення винаходу утворюється менше ніж приблизно 50 % молей H_2 у порівнянні з кількістю молів, що утворювався NH_3 і переважно менше ніж приблизно 40 % молей H_2 , менше ніж приблизно 30 % молей H_2 , менше ніж приблизно 20 % молей H_2 , менше ніж приблизно 10 % молей H_2 , менше ніж приблизно 5 % молей H_2 , менше ніж приблизно 2 % молей H_2 або менше ніж приблизно 1 % молей H_2 .

Система відповідно до винаходу підходяще розроблена таким чином, щоб відповідати одній або більше із перерахованих вище особливостей способу. Перевагою винаходу є те, що система може бути виконана невеликою, надійною та дешевою, наприклад, для застосування на місці для виробництва добрив поблизу передбачуваного місця застосування.

Аміак може застосовуватися в якості добрива шляхом введення його в ґрунт у вигляді газу, хоча це вимагає інвестицій фермерів у резервуари для зберігання під тиском і обладнання для введення. Аміак також може застосовуватися для утворення сечовини, звичайно шляхом взаємодії з діоксидом вуглецю. Аміак може реагувати з утворенням азотної кислоти, яка, у свою чергу, легко реагує з утворенням нітрату амонію. Відповідно, системи та способи згідно із даним винаходом можуть бути легко об'єднані з існуючими рішеннями для взаємодії отриманого аміаку з іншими бажаними продуктами, такими як, не обмежуючись перерахованим, вищезгадані.

No_x і So_x є загальними термінами для позначення моноазотних і моно сірчаних аксоїдів, таких як NO , NO_2 , SO , SO_2 і SO_3 . Ці гази утворюються при згорянні, особливо при високих температурах. У районах з інтенсивним автомобільним рухом кількість цих забруднювачів може бути значною.

Відповідно, корисний аспект винаходу відноситься до системи для видалення No_x і/або So_x з потоку газу шляхом взаємодії потоку газу з аміаком, який генерується *in situ* у потоці або в системі, яка може мати рідинне сполучення з потоком газу. Система може містити систему для генерування аміаку, як описано в даному документі, зокрема, систему, що містить електролітичну комірку, що містить каталізатор на основі оксиду перехідного металу, як описано в даному документі. У цьому контексті слід тлумачити *in situ* як означає, що аміак генерується усередині системи, наприклад, всередині потоку газу або у відсіку всередині системи, який має рідинне сполучення з потоком газу. Аміак, який генерується при цьому, при контакті з потоком газу буде реагувати з No_x і/або So_x у потоці газу, в результаті чого ці токсичні сполуки перетворюються в інші молекулярні сполуки, такі як N_2 , H_2O і $(NH_4)_2SO_4$. У деяких варіантах здійснення система може бути призначена для застосування у вихлопних газах автомобільних двигунів або в інших двигунах, де аміак може генеруватися *in situ* способом відповідно до даного винаходу та потім використаний для зменшення So_x і/або No_x у вихлопних газах двигуна. У такій системі може відповідним чином використовуватися електричний струм, одержуваний перетворенням від автомобільного двигуна. Таким чином, з використанням електричного струму

від автомобільного двигуна, аміак може бути генерований *in situ*, і аміак, генерований у такий спосіб, може реагувати з SO_x і/або NO_x з вихлопних газів автомобіля. Аміак може генеруватися в автомобілі та потім подаватися у вихлопні газів автомобіля. Аміак також може генеруватися *in situ* усередині вихлопної системи автомобіля. Таким чином, NO_x і/або SO_x видаляються з вихлопних газів автомобіля, зменшуючи кількість забруднюючих речовин у вихлопних газах.

5

Варіанти здійснення винаходу включають наступні необмежуючі пункти:

1. Спосіб одержання аміаку, що включає:

подачу N_2 в електролітичну комірку, що містить щонайменше одне джерело протонів;

забезпечення можливості контакту N_2 з поверхнею катодного електрода в електролітичній комірці, де поверхня катодного електрода містить каталітичну поверхню, що містить щонайменше один оксид перехідного металу; і

10

пропускання струму через зазначену електролітичну комірку, у результаті чого азот реагує із протонами з утворенням аміаку.

2. Спосіб за п. 1, де каталізатор містить один або більше оксидів перехідних металів, вибраних із групи, що складається з оксиду титану, оксиду хрому, оксиду марганцю, оксиду ніобію, оксиду танталу, оксиду рутенію, оксиду родію, оксиду платини, оксиду осмію, оксиду ренію та оксиду іридію.

15

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, де каталізатор містить один або більше оксидів, вибраних із групи, що складається з оксиду ренію, оксиду танталу та оксиду ніобію.

20

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, де каталітична поверхня містить щонайменше одну поверхню, що має структуру рутилу.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, де каталітична поверхня містить щонайменше одну поверхню, що має грань (110).

6. Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, де аміак утворюється в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж приблизно мінус 1,0 В, більше переважно менше ніж приблизно мінус 0,8 В і ще більше переважно менше ніж приблизно мінус 0,5 В.

25

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, де каталізатор містить оксид ніобію, і де аміак утворюється в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж приблизно мінус 0,5 В.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, де каталізатор містить оксид ренію, і де аміак утворюється в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж приблизно мінус 0,9 В.

30

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, де каталізатор містить оксид танталу, і де аміак утворюється в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж приблизно мінус 1,0 В.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, де утворюється менше 50 % молей H_2 у порівнянні з кількістю молів, що утворювався NH_3 , переважно менше 20 % і ще більш переважно менше 10 %.

35

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, де зазначена електролітична комірка містить один або більше водних електролітичних розчинів.

12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, де джерелом протонів при утворенні аміаку є розщеплення води на електроді або реакція окиснення H_2 на аноді.

40

13. Система для генерування аміаку, що містить щонайменше одну електрохімічну комірку, що містить щонайменше один катодний електрод, що має каталітичну поверхню, де каталітична поверхня заповнена щонайменше одним каталізатором, що містять один або більше оксидів перехідних металів.

45

14. Система за п. 13, де щонайменше один оксид перехідного металу вибраний із групи, що складається з оксиду титану, оксиду хрому, оксиду марганцю, оксиду ніобію, оксиду танталу, оксиду рутенію, оксиду родію, оксиду платини, оксиду осмію, оксиду ренію та оксиду іридію.

15. Система за п. 13 або п. 14, де щонайменше один оксид перехідного металу вибраний із групи, що складається з оксиду ренію, оксиду танталу та оксиду ніобію.

50

16. Система за п. 14 або п. 15, де каталітична поверхня містить щонайменше одну поверхню, що має структуру рутилу.

17. Система за будь-яким з пп. 14-16, де каталітична поверхня містить щонайменше одну поверхню, що має грань (110).

18. Система за будь-яким з пп. 14-17, де зазначена електролітична комірка додатково містить один або більше електролітичних розчинів.

55

19. Система за п. 18, де електролітичний розчин являє собою кислий водний розчин.

Винахід буде далі проілюстрований наступними необмежуючими прикладами, що додатково описують конкретні переваги та варіанти здійснення даного винаходу.

Приклад 1

60

Поправка на енергію нульової точки та різниця ентропії між адсорбованими частками та

молекулою газу розраховують для всіх проміжних сполук у реакції в гармонійному наближенні. Ці значення наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Енергія нульової точки (ZPE) і ентропійні внески у вільну енергію газової фази та адсорбованих молекул при 300 К для оксидів рутилу (в eV).

Рутили (110) відновлена поверхня	МП	ZPE
NH ₃	0,74	0,89
H ₂	0,41	0,27
N ₂	0,60	0,15
*H	0,01	0,19
*NNH	0,15	0,48
*NHNH	0,12	0,81
*NNH ₂	0,10	0,86
*NHNH ₂	0,12	1,18
*NH ₂ NH ₂	0,15	1,48
*NHNH ₃	0,15	1,47
*N	0,02	0,11
*NH	0,05	0,36
*NH ₂	0,07	0,70
*NH ₃	0,16	1,00
Рутили (110) O-модифікована/H-модифікована поверхні	МП	ZPE
*H	0,01	0,19
*NNH	0,09	0,52
*NHNH	0,10	0,82
*NNH ₂	0,11	0,82
*NHNH ₂	0,14	1,15
*NH ₂ NH ₂	0,17	1,52
*NHNH ₃	0,17	1,49
*N	0,06	0,08
*NH	0,07	0,37
*NH ₂	0,11	0,66
*NH ₃	0,15	1,02

5 Значення для молекул газової фази взяті з Weast (Handbook of Chemistry and Physics, 49th edn., p. D109, The Chemical Rubber Company, Cleveland 1968-1969) і Atkins (Physical Chemistry, Oxford University Press, 6th edn., 1998), і значення для адсорбованих молекул отримані з розрахунків DFT (теорії функціонала щільності) коливальних нормальних мод.

Приклад 2

10 Вступ

Були випробувані різні електроліти та електродні матеріали для того, щоб зм'якшити термодинамічні вимоги та оптимізувати швидкість утворення аміаку з використанням гетерогенного каталізу. [Amar 2011; Denvir 2008 (US7314544 B2); Ouzoounidou 2007; Pappenfus 2009; Amar 2011; Song 2004]. Електролітичні комірки на основі твердих електролітів і полімерних електролітичних мембран (ПЕМ) були предметом багатьох із цих досліджень, оскільки вони спрощують розподіл подаваного газоподібного водню та одержуваного аміаку. Найвища швидкість утворення аміаку, отримана з мембраною Nafion (Нафіон), становить $1,13 \times 10^{-8}$ моль $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$ з фарадеевською ефективністю, рівною приблизно 90 %, де в якості подаваного газу використовували вологий H₂. (Xu 2009) Використання повітря та води в якості подаваних газів є цікавою можливістю, однак, найвища швидкість утворення аміаку, що досягнута таким чином, була набагато нижче, $1,14 \times 10^{-9}$ моль $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$. (Lan 2013) Одержували тільки 1 % SE, що вимагало перенапруги мінус 1,6 В. Незважаючи на те, що ці результати є багатообіцяючими, вони все ще далекі від швидкостей одержання, близьких до комерційно рентабельних ($4,3\text{-}8,7 \times 10^{-7}$ моль $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$). (Giddey, Badwal, 2013)

25 Дотепер експериментатори продовжують пошуки нового шляху синтезу аміаку. Однак останнім часом предметом теоретичних досліджень стало електродокаталітичне відновлення N₂,

де за допомогою розрахунків згідно з теорією функціонала щільності (DFT) запропоновані матеріали, що сприяють відновленню N_2 і пригнічуючі виділення водню. [Skúlason 2012, Abghoui 2015 enabling, 2016 ACS Catalysis, 2016 Catalysis Today, 2016 Catalysis Today, 2017 Phys. Chem. C, J Howalt 2013, J Howalt 2014, Hargreaves 2014, Zelinapour-Yazdi 2016] Застосування обчислювальних методів дозволяє сканувати більші групи потенційних каталізаторів без необхідності їх виробництва в лабораторії, що дозволяє заощадити час і гроші. В 2012 році Skúlason et al. провели детальний Dft-аналіз каталітичної активності як плоских, так і ступінчатих поверхонь із чистого перехідного металу, у якому вони визначили тренди (динаміку зміни) і розрахували профіль вільної енергії для відновлення азоту. Так звані графіки у формі вулканів корисні при оцінці трендів каталітичної реакційної здатності, і Skúlason et al. виявили, що ранні перехідні метали були більш активні відносно відновлення N_2 , ніж більш пізні перехідні метали, а також були менш схильні до виділення водню. (Skúlason 2012) Abghoui et al. провели аналогічне дослідження на мононітридах перехідних металів і виявили, що нітриди ранніх перехідних металів є багатообіцяючими кандидатами для відновлення N_2 , причому, передбачили, що Zn і VN будуть утворювати аміак при потенціалах мінус 0,76 В і мінус 0,51 В у порівнянні зі СВЕ (стандартним водневим електродом), відповідно. (2015 PCCP, 2015 Proceedia computer science, 2016 ACS Catalysis). Пізніше вони також припустили, що Nbn і Ctn можуть поводитися однаково. (Abghoui Skulason, 2017, MVK). Подальші дослідження дали багатообіцяючі результати, у яких, як повідомлялося, грані (110) сфалерітової структури RuN каталізували утворення аміаку при дуже малому початковому потенціалі, рівному приблизно мінус 0,23 В у порівнянні зі СВЕ. (Abghoui 2017) Порівняння механізму Марса-ван Кревелена (Mvk) із традиційними асоціативними та дисоціативними механізмами показало, що Mvk повинен бути більш сприятливим механізмом реакції на поверхні цих нітридів. (Abghoui and Skulason, 2017).

У даному дослідженні оксиди перехідних металів у структурі рутилу досліджують як можливих кандидатів для каталізу електрохімічного утворення аміаку при умовах навколишнього середовища. Розрахунки DFT використовували для побудови діаграми стабільності для кожного оксиду металу, де стабільність грані (110), покритої різними адсорбованими частками, розраховували як функцію потенціалу та визначали найбільш стабільну грань для кожного потенціалу. Далі автори вивчили термодинаміку катодної реакції та побудували діаграми вільної енергії для електрохімічного протонування адсорбованих сполук азоту. Енергетичний баланс між адсорбцією протонів і сполук N_2H досліджували для всіх потенційних каталізаторів для того, щоб побачити тенденцію до відновлення N_2 у порівнянні з конкуруючою реакцією виділення водню (HER). Потім автори оцінили початкові потенціали, необхідні для утворення аміаку на поверхні цих оксидів. Вплив зовнішнього потенціалу враховували за допомогою розрахункового стандартного водневого електрода (СВЕ) (Norskov, Jonsson 2004), і для кожного оксиду металу оцінювали найнижчий початковий потенціал, необхідний для відновлення N_2 до аміаку. Нарешті, одержували діаграму у формі вулкана, на якій показана каталітична активність різних оксидів з використанням енергії зв'язку N_2H у якості загального показника (Rossmeis 2007, Skúlason 2012).

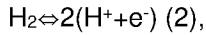
Методика

Розрахунки DFT: у даному дослідженні грань (110) одинадцять оксидів перехідних металів, природно присутніх у структурі рутилу, розглядали з акцентом на електрохімічне утворення аміаку, оскільки поверхня (110) є найбільш стабільною із граней структури рутилу з малими індексами. Оксиди, стабільні в структурі рутилу в умовах навколишнього середовища, являють собою наступні: TiO_2 , NbO_2 , TaO_2 , ReO_2 , IrO_2 , OsO_2 , CrO_2 , MnO_2 , RuO_2 , RhO_2 і PtO_2 . (Harold Kung). Поверхні оксидів моделювали за допомогою 48 атомів у чотирьох шарах, кожний з яких складався з 4 атомів металу та 8 атомів кисню. Два нижні шари залишалися нерухливими, тоді як два верхні шари та адсорбовані частки перебували в релаксованому стані. Граничні умови були періодичними в напрямках x і y , і поверхні розділяли вакуумом 12 Å у напрямку z . Оптимізацію структури вважали наближеною, коли сили в будь-якому напрямку на всіх рухливих атомах становили менше 0,01 еВ/Å. Константи решітки RPBE оптимізували для кожного оксиду та враховували спінову поляризацію. Константи решітки RPBE, оптимізовані для оксидів у даному дослідженні, являють собою наступні: TiO_2 : $a=4,65$ Å, $c=2,98$ Å; NbO_2 : $a=5,11$ Å, $c=3,00$ Å; TaO_2 : $a=4,98$ Å, $c=3,02$ Å; ReO_2 : $a=4,77$ Å, $c=3,14$ Å; IrO_2 : $a=4,58$ Å, $c=3,13$ Å; OsO_2 : $a=4,58$ Å, $c=3,18$ Å; CrO_2 : $a=4,50$ Å, $c=2,96$ Å; MnO_2 : $a=4,86$ Å, $c=2,85$ Å; RuO_2 : $a=4,58$ Å, $c=3,2$ Å; RhO_2 : $a=4,55$ Å, $c=3,06$ Å і PtO_2 : $a=4,65$ Å, $c=3,19$ Å.

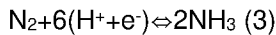
Розрахунки виконували за допомогою DFT з використанням обмінного кореляційного функціонала RPBE. Базис плоских хвиль із відсіченням енергії 350 еВ використовували для представлення валентних електронів з Pw-представленням електронів внутрішньої оболонки,

як це реалізоване в коді VASP (VASP1-VASP4). Самоузгоджену щільність електронів визначали ітераційною діагоналізацією гамільтоніана Кону-Шема, причому занятість станів Кону-Шема була розмита за розподілом Фермі-Дірака з параметром розмиття $kT=0,1$ еВ. Для всіх поверхонь використовували вибірку k-точок $4 \times 4 \times 1$, отриману за допомогою схеми Монхорста-Пау, і для зменшення числа k-точок в розрахунках застосовували максимальну симетрію.

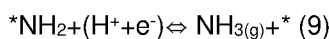
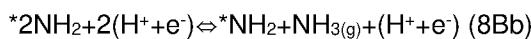
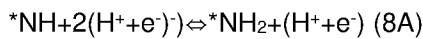
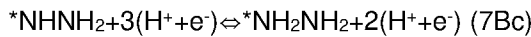
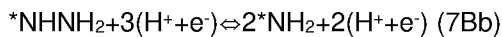
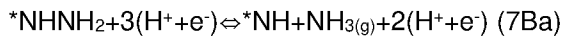
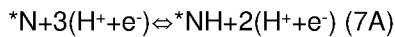
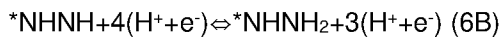
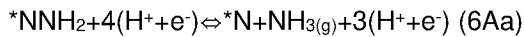
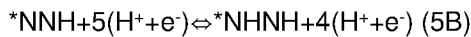
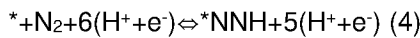
Електрохімічні реакції та моделювання: джерелом протонів у реакції може бути або розщеплення води, або реакція окиснення H_2 на аноді. Щоб зв'язати абсолютний потенціал зі СВЕ, автори в даному документі посилаються на H_2 тільки як на зручне джерело протонів і електронів.



де протони сольватовані в електроліті, і електрони переносяться на катод через дріт. Загальна реакція відновлення N_2 являє собою наступну:



Поверхня гідрована шляхом додавання одного атома водню за раз, що представляє собою протон з розчину та електрон з поверхні електрода. Вивчений асоціативний механізм реакції показаний у рівняннях нижче, де зірочкою позначена ділянка на поверхні:



Перша молекула аміаку утворюється після додавання трьох-п'яти протонів залежно від переважного шляху реакції. Друга молекула аміаку потім утворюється після додавання шести протонів. Вільну енергію адсорбції N_2H порівнюють з енергією адсорбції протонів, щоб визначити, чи є поверхня селективною відносно утворення аміаку або виділення водню.

В якості першого наближення припускають, що бар'єри активації між стійкими мінімумами є низькими, або що вони додержуються співвідношення Бренстеда-Еванса-Поляні та тому ними можна знехатати під час електрохімічних реакцій у контексті даного винаходу. Вільну енергію кожної елементарної стадії оцінюють при $ph=0$ та $T=298K$ відповідно наступному:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S \quad (10),$$

де ΔE являє собою енергію, розраховану з використанням DFT. ΔE_{ZPE} і ΔS являють собою відмінності в енергії нульової точки та ентропії, відповідно, між адсорбованими частками та молекулами газової фази. Їх розраховували в гармонійному наближенні, і значення наведені в ESI. Ефект зсуву, що прикладається, U включений для всіх стадій електрохімічної реакції шляхом зсуву вільної енергії для реакції за участю n електронів на мінус neU , так що вільна енергія кожної елементарної стадії визначається як:

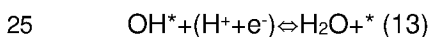
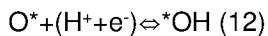
$$\Delta G = \Delta E + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S - neU \quad (11)$$

Явне додавання води в моделювання значно збільшило б трудомісткість обчислень і тому не було включено в дане дослідження. Відомо, що присутність води стабілізує деякі частки за допомогою утворення водневих зв'язків. Наприклад, очікується, що $*NH_2$ буде трохи більш стабільним поблизу води, тоді як на $*N$ водний шар не матиме впливу. У попередніх публікаціях стабілізуючу дію води оцінювали як складове менше 0,1 еВ на водневий зв'язок (Montoya 2015).

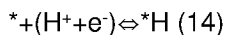
Таким чином, автори оцінили, що додавання водневого зв'язку змінило б початкові потенціали, розраховані в даному дослідженні, менше ніж на 0,1 eV, що представляє собою поправку, не включену в дане дослідження.

Результати та обговорення

5 Стабільність: поверхня рутилу (110) містить атоми металу двох різних координаційних середовищ, див. Фіг. 1. Ряди шестикратно координованих атомів металу чергуються з рядами п'ятикратно координованих атомів металу за напрямком [001]. У той час як шестикратно координовані атоми металу мають приблизно таку ж геометрію, що та основна маса, п'ятикратно координовані атоми металу мають ненасичений зв'язок, перпендикулярну поверхні. (Morgan 2007) Таким чином, мають місце дві різні ділянки поверхні: координаційно ненасичені ділянки (cus-ділянки) поверх п'ятикратно координованих атомів металу та місткові ділянки (br-ділянки) між двома шестикратно координованими атомами металу. Згідно зі спостереженнями авторів br-ділянки звичайно зв'язують адсорбати сильніше, ніж cus-ділянки, і каталітична активність поверхні залежить від зайнятості br-ділянок. Тому для кожного оксиду рутилу проводили систематичне дослідження різних покриттів кисню та водню на br-ділянках, і на діаграмах стабільності представлена відносна стабільність грані (110) з різними покриттями, див. Фіг. 2 в якості прикладу (але всі інші показані в ESI). На стехіометричній поверхні (110) br-ділянки заняті киснем, у той час як cus-ділянки є вакантними. Автори називають стехіометричну поверхню (110) поверхнею, модифікованою киснем (O-модифікована), див. ФІГ. 1с. Місткові атоми кисню O-модифікованої поверхні недостатньо скоординовані та можуть бути відновлені з поверхні в умовах експерименту та експлуатації. Щоб розрахувати вільну енергію відновлення O-модифікованої поверхні, автори додержувалися методики, розробленої Nørskov et al., де відновлення поверхні відбувається за допомогою обміну води та протонів з електролітом:



залишаючи br-ділянки вакантними. Автори називають цю поверхню відновленою, див. Фіг. 1а. Ці вакантні br-ділянки можуть потім бути додатково протоновані:



30 Автори називають цю поверхню поверхнею, модифікованою воднем (H-модифікована), див. Фіг. 1b. Автори також розглядали конфігурацію поверхні, де половина br-ділянок покрита або воднем, або киснем, і половина сайтів вакантна. Ці поверхні називаються поверхнями 0,25 моношару (ML).

35 На Фіг. 2 показаний приклад діаграми стабільності, побудованої для NbO_2 . Вісь x представляє вільну енергію відновленої поверхні, яка використовується в якості еталона, до якої нормовані інші поверхні. З діаграми стабільності на Фіг. 2 видно, що при потенціалах нижче мінус 0,5 В відносно СВЕ термодинамічно вигідно відновлювати місткові атоми кисню на NbO_2 до H_2O і далі протонувати br-ділянки до покриття 0,5 ML H. Діаграми стабільності для інших металів показані на Фіг. 3-12. Для всіх оксидів покриття 0,25 ML H або O не є переважними при будь-якому відповідному потенціалі та тому були виключені із усіх подальших розрахунків. Слід зазначити, що цей аналіз заснований на термодинаміці та не включає енергії активації.

40 Каталітична активність: каталітичну активність усіх оксидів рутилу відносно електрохімічного утворення аміаку розраховували з використанням DFT. Для кожного рутилу профіль вільної енергії розраховували для трьох різних поверхонь: відновленої, H-модифікованої та O-модифікованої поверхонь. Вільну енергію кожної проміжної сполуки знаходили за рівнянням (10), що відноситься до N_2 і H_2 у газовій фазі. Як видно з діаграм стабільності, поверхні 0,25 ML не є переважними в якому-небудь значимому діапазоні потенціалів і тому були виключені із усіх подальших розрахунків.

45 На Фіг. 13 показаний профіль вільної енергії утворення аміаку на NbO_2 , де визначена відповідна стадія визначення потенціалу (PDS) для кожної поверхні, тобто, стадія з найбільшою зміною вільної енергії, яка визначає початковий потенціал, необхідний для того, щоб всі стадії реакції мали вільну енергію, що знижується. Автори визначають цю стадію як міру активності оксиду стосовно утворення аміаку. Діаграми вільної енергії для інших оксидів рутилу представлені на Фіг. 14-23. На Фіг. 13 видно, що зміна вільної енергії PDS, прогнозоване для утворення аміаку на O-модифікованій і на відновленій поверхні, становить мінус 0,53 eV і мінус 2,01 eV, відповідно.

55 З урахуванням діаграми стабільності, представленої на Фіг. 2 для NbO_2 , переважна поверхня з початковим потенціалом, необхідним для утворення аміаку, для обох випадків являє собою H-модифіковану поверхню. Це виключає можливість утворення аміаку на O-модифікованій і відновленій поверхні для NbO_2 . Аналогічний аналіз був проведений для всіх оксидів, і

результати представлені на Фіг. 24. Для всіх оксидів рутилу необхідний прикладений потенціал знаходиться в діапазоні потенціалів, де переважною є Н-модифікована поверхня, і, очевидно, виключає можливість утворення аміаку на поверхні, модифікованої киснем, і відновленої поверхні. Зміна вільної енергії PDS для модифікованих воднем поверхонь IrO_2 , NbO_2 , OsO_2 , ReO_2 , RuO_2 , TaO_2 , PtO_2 , RhO_2 , CrO_2 , TiO_2 і MnO_2 становить 0,36 еВ, 0,57 еВ, 0,60 еВ, 1,07 еВ, 1,14 еВ, 1,21 еВ, 1,29 еВ, 1,61 еВ, 2,04 еВ, 2,07 еВ і 2,35 еВ, відповідно. Три із цих поверхонь, IrO_2 , NbO_2 і OsO_2 , мають необхідну перенапруга схожу або більш низьку, ніж перенапруга, необхідна для відновлення азоту нітрогеназою, але вважається, що вона становить приблизно 0,63 В. Діаграми вільної енергії, що показують всі можливі проміжні сполуки для Н-модифікованої поверхні всіх кандидатів, показані на Фіг. 25-35.

Масштабні співвідношення та діаграма у формі вулкана: з використанням масштабних співвідношень між енергіями зв'язку різних проміжних сполук механізму відновлення N_2 був побудований графік у формі вулкана, як показано на Фіг. 36. На цьому графіку показані тільки три із шести стадій електрохімічної реакції механізму утворення аміаку. Три стадії, які не включені, мають точку перетинання з віссю біля вище нуля та, отже, не впливають на висновки, зроблені на підставі графіка.

Масштабні співвідношення, використані для обчислення ліній на Фіг. 36-37, показані на Фіг. 38-43, і графік, що демонструє всі стадії реакції механізму утворення аміаку, показаний на Фіг. 37.

Подібні діаграми були раніше побудовані для чистих перехідних металів, де використовували енергію зв'язку N з поверхнею, а не енергію зв'язку N_2H . (Skulason 2012, Montoya 2015)

Енергія зв'язку $^*\text{N}$ є ендотермічною для всіх кандидатів у даному дослідженні (за винятком ReO_2 і TaO_2), і тому дисоціація N_2 буде ендотермічною, а також буде мати високу енергію активації. Однак енергія зв'язку $^*\text{N}$ на ReO_2 і TaO_2 становить приблизно мінус 1 еВ, і тому дисоціація N_2 на цих кандидатах може мати низький бар'єр, оскільки в цьому випадку енергія реакції становить приблизно мінус 2 еВ. Однак включення шляху дисоціації не змінить наведених PDS ні для одного з кандидатів, оскільки $^*\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ являє собою PDS на лівій "нозі" вулкана, де розташовані ReO_2 і TaO_2 . Стадії реакції $^*\text{N} \rightarrow ^*\text{NH}$ і $^*\text{NH} \rightarrow ^*\text{NH}_2$ також включені в запропоновані авторами шляхи, і ці стадії ніколи не стають PDS (див. Фіг. 43).

Перше протонування: до цього моменту автори не розглядали конкуруючі реакції, такі як реакція виділення водню. У якості першої стадії в напрямку включення конкуруючих реакцій автори розраховували вільну енергію першої стадії реакції утворення аміаку, яка включає адсорбцію N_2H , і зрівняли її з вільною енергією адсорбції водню на поверхні. Атоми водню дозволили знайти найбільш сприятливу ділянку зв'язування на поверхні. Це було зроблено тільки для Н-модифікованих поверхонь, тому що поверхні, модифіковані іншим способом, уже виключені через нестабільність в умовах експлуатації. Результати цього аналізу наведені на Фіг. 6. Очевидно, два оксиди ReO_2 і TaO_2 сприяють адсорбції N_2H у порівнянні із протонем і, отже, є перспективними для електрохімічного утворення аміаку з більш високими виходами. NbO_2 зв'язує N_2H і Н з однаковою силою, тому очікується, що обидві сполуки будуть перебувати на цій поверхні, і, отже, на NbO_2 можна чекати утворення як аміаку, так і газоподібного водню. IrO_2 у високому ступені сприяє адсорбції протонів у порівнянні NNH , що викликає жаль, оскільки IrO_2 у дійсності має найнижчий прогнозований початковий потенціал з одинадцяти оксидів, розглянутих у даному дослідженні. ReO_2 і TaO_2 , однак, можуть бути активними та селективними для електровідновлення N_2 , але з небагато більшою перенапругою.

Висновок

Розрахунки DFT використовували для вивчення можливості активації азоту для електрохімічного одержання аміаку в умовах навколишнього середовища на грані (110) рутилової структури NbO_2 , RuO_2 , RhO_2 , TaO_2 , ReO_2 , TiO_2 , OsO_2 , MnO_2 , CrO_2 , IrO_2 і PtO_2 . Відносну стабільність граней з різними адсорбатами розраховували залежно від прикладеного потенціалу. Досліджували каталітичну активність кожної поверхні та виявили стадію, що визначає потенціал. При прикладеному потенціалі, необхідному для того, щоб всі електрохімічні стадії мали вільну енергію, що знижується, всі оксиди виявилися найбільш стабільними з адсорбованим на ділянках з воднем. Із цих оксидів ReO_2 і TaO_2 сприяють адсорбції N_2H .

Джерела інформації:

1. Giddey, S.; Badwal, S. P. S.; Kulkarni, A., Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *Int J Hydrogen Energ* 2013, 38(34), 14576-14594
2. Amar, I. A.; Lan, R.; Petit, C. T. G.; Tao, S. W., Solid-state electrochemical synthesis of ammonia: a review. *J Solid State Electr* 2011, 15 (9), 1845-1860.
3. Smil, V., Detonator of the population explosion. *Nature* 1999, 400 (6743), 415-415.

4. Klerke, A.; Christensen, C. H.; Norskov, J. K.; Vegge, T., Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. *J Mater Chem* 2008, 18 (20), 2304-2310.
5. Smil, V., Global population and the nitrogen cycle. *Sci Am* 1997, 277 (1), 76-81.
6. Jennings, J. R., Catalytic ammonia synthesis: fundamentals and practice. Plenum Press: New York, 1991.
7. Burgess, B. K.; Lowe, D. J., Mechanism of molybdenum nitrogenase. *Chem Rev* 1996, 96 (7), 2983-3011.
8. Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L., *Biochemistry*. 5th ed.; W.H. Freeman: New York, 2002.
9. Shipman, M. A.; Symes, M. D., Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources. *Catal Today* 2017, 286, 57-68.
10. Becker, J. Y.; Posin, B., Nitrogen-Fixation.2. Nitrogen Reduction by Electrochemically Generated Vanadium(II) Promoted by Various Organic-Ligands in Basic Methanol. *J Electroanal Chem* 1988, 250 (2), 385-397.
11. Becker, J. Y.; Avraham, S., Nitrogen-Fixation.3. Electrochemical Reduction of Hydrazido (-NNH₂) Mo and W-Complexes-Selective Formation of NH₃ under Mild Conditions. *J Electroanal Chem* 1990, 280 (1), 119-127.
12. Pickett, C. J.; Talarmin, J., Electrosynthesis of Ammonia. *Nature* 1985, 317 (6038), 652-653.
13. Scalfani, A.; Augugliaro, V.; Schiavello, M., Dinitrogen Electrochemical Reduction to Ammonia over Iron Cathode in Aqueous-Medium. *J Electrochem Soc* 1983, 130 (3), 734-735.
20. Yandulov, D. V.; Schrock, R. R., Catalytic reduction of dinitrogen to ammonia at a single molybdenum center. *Science* 2003, 301 (5629), 76-78.
15. Furuya, N.; Yoshiba, H., Electroreduction of Nitrogen to Ammonia on Gas-Diffusion Electrodes Loaded with Inorganic Catalyst. *J Electroanal Chem* 1990, 291 (1-2), 269-272.
16. Marnellos, G.; Stoukides, M., Ammonia synthesis at atmospheric pressure. *Science* 1998, 282 (5386), 98-100.
17. Marnellos, G.; Zisekas, S.; Stoukides, M., Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with the use of solid state proton conductors. *J Catal* 2000, 193 (1), 80-87.
18. Murakami, T.; Nishikiori, T.; Nohira, T.; Ito, Y., Electrolytic synthesis of ammonia in molten salts under atmospheric pressure. *J Am Chem Soc* 2003, 125 (2), 334-335.
30. Murakami, T.; Nohira, T.; Goto, T.; Ogata, Y. H.; Ito, Y., Electrolytic ammonia synthesis from water and nitrogen gas in molten salt under atmospheric pressure. *Electrochim Acta* 2005, 50 (27), 5423-5426.
20. Murakami, T.; Nohira, T.; Araki, Y.; Goto, T.; Hagiwara, R.; Ogata, Y. H., Electrolytic synthesis of ammonia from water and nitrogen under atmospheric pressure using a boron-doped diamond electrode as a nonconsumable anode. *Electrochem Solid St* 2007, 10 (4), E4-E6.
21. Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L., Reduction of Mono-Coordinated Molecular Nitrogen to Ammonia in a Protic Environment. *Nature* 1975, 253 (5486), 39-40.
22. Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J., Hydrogenation and cleavage of dinitrogen to ammonia with a zirconium complex. *Nature* 2004, 427 (6974), 527-530.
40. Avenier, P.; Taoufik, M.; Lesage, A.; Solans-Monfort, X.; Baudouin, A.; de Mallmann, A.; Veyre, L.; Basset, J. M.; Eisenstein, O.; Emsley, L.; Quadrelli, E. A., Dinitrogen dissociation on an isolated surface tantalum atom. *Science* 2007, 317 (5841), 1056-1060.
24. Amar, I. A.; Lan, R.; Petit, C. T. G.; Arrighi, V.; Tao, S. W., Electrochemical synthesis of ammonia based on a carbonate-oxide composite electrolyte. *Solid State Ionics* 2011, 182 (1), 133-138.
45. Murphy, O. J.; Denvir, A. J.; Teodorescu, S. G.; Uselton, K. B., Electrochemical synthesis of ammonia. Google Patents: 2008.
26. Ouzounidou, M.; Skodra, A.; Kokkofitis, C.; Stoukides, M., Catalytic and electrocatalytic synthesis of NH₃ in a H⁺-conducting cell by using an industrial Fe catalyst. *Solid State Ionics* 2007, 178 (1-2), 153-159.
50. Pappenfus, T. M.; Lee, K.-m.; Thoma, L. M.; Dukart, C. R., Wind to Ammonia: Electrochemical Processes in Room Temperature Ionic Liquids. *ECS Transactions* 2009, 16 (49), 89-93.
28. Song, Z.; Cai, T. H.; Hanson, J. C.; Rodriguez, J. A.; Hrbek, J., Structure and reactivity of Ru nanoparticles supported on modified graphite surfaces: A study of the model catalysts for ammonia synthesis. *J Am Chem Soc* 2004, 126 (27), 8576-8584.
55. Xu, G. C.; Liu, R. Q.; Wang, J., Electrochemical synthesis of ammonia using a cell with a Nafion membrane and SmFe_{0.7}Cu_{0.3-x}Ni(x)O₃(x=0-0.3) cathode at atmospheric pressure and lower temperature. *Sci China Ser B* 2009, 52 (8), 1171-1175.
30. Lan, R.; Irvine, J. T. S.; Tao, S. W., Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure. *Sci Rep-Uk* 2013, 3.
- 60

31. Skulason, E.; Bligaard, T.; Gudmundsdottir, S.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Abild-Pedersen, F.; Vegge, T.; Jonsson, H.; Norskov, J. K., A theoretical evaluation of possible transition metal electro-catalysts for N₂ reduction. *Phys Chem Chem Phys* 2012, 14 (3), 1235-1245.
32. Abghoui, Y.; Garden, A. L.; Hlynsson, V. F.; Bjorgvinsdottir, S.; Olafsdottir, H.; Skulason, E.,
5 Enabling electrochemical reduction of nitrogen to ammonia at ambient conditions through rational catalyst design. *Phys Chem Chem Phys* 2015, 17 (7), 4909-4918.
33. Abghoui, Y.; Garden, A. L.; Howat, J. G.; Vegge, T.; Skulason, E., Electroreduction of N₂ to Ammonia at Ambient Conditions on Mononitrides of Zr, Nb, Cr, and V: A DFT Guide for Experiments. *Acs Catal* 2016, 6 (2), 635-646.
- 10 34. Abghoui, Y.; Skulason, E., Electrochemical synthesis of ammonia via Mars-van Krevelen mechanism on the (111) facets of group III-VII transition metal mononitrides. *Catal Today* 2017, 286, 78-84.
35. Abghoui, Y.; Skulason, E., Onset potentials for different reaction mechanisms of nitrogen activation to ammonia on transition metal nitride electro-catalysts. *Catal Today* 2017, 286, 69-77.
- 15 36. Abghoui, Y.; Skulason, E., Computational Predictions of Catalytic Activity of Zincblende (110) Surfaces of Metal Nitrides for Electrochemical Ammonia Synthesis. *J Phys Chem C* 2017, 121 (11), 6141-6151.
37. Howalt, J. G.; Vegge, T., Electrochemical ammonia production on molybdenum nitride nanoclusters. *Phys Chem Chem Phys* 2013, 15 (48), 20957-20965.
- 20 38. Howalt, J. G.; Vegge, T., The role of oxygen and water on molybdenum nanoclusters for electro catalytic ammonia production. *Beilstein J Nanotech* 2014, 5, 111-120.
39. Abghoui, Y.; Skúlasson, E., Transition Metal Nitride Catalysts for Electrochemical Reduction of Nitrogen to Ammonia at Ambient Conditions. *Procedia Computer Science* 2015, 51, 1897-1906.
40. Norskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jonsson, H., Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J Phys Chem B* 2004, 108 (46), 17886-17892.
- 25 41. Kung, H. H., Transition metal oxides: surface chemistry and catalysis. Elsevier; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub. Co.: Amsterdam, The Netherlands, ; New York
30 New York, NY, U.S.A., 1989.
42. Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K., Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys Rev B* 1999, 59 (11), 7413-7421.
43. Blochl, P. E., Projector Augmented-Wave Method. *Phys Rev B* 1994, 50 (24), 17953-17979.
- 35 44. Kresse, G.; Hafner, J., Abinitio Molecular-Dynamics for Liquid-Metals. *Phys Rev B* 1993, 47 (1), 558-561.
45. Kresse, G.; Hafner, J., Ab-Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys Rev B* 1994, 49 (20), 14251-14269.
46. Kresse, G.; Furthmuller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comp Mater Sci* 1996, 6 (1), 15-50.
- 40 47. Kresse, G.; Furthmuller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B* 1996, 54 (16), 11169-11186.
48. Skulason, E.; Tripkovic, V.; Bjorketun, M. E.; Gudmundsdottir, S.; Karlberg, G.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Jonsson, H.; Norskov, J. K., Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations. *J Phys Chem C* 2010, 114 (42), 18182-18197.
- 45 49. Tripkovic, V.; Skulason, E.; Siahrostami, S.; Norskov, J. K.; Rossmeisl, J., The oxygen reduction reaction mechanism on Pt(111) from density functional theory calculations. *Electrochim Acta* 2010, 55 (27), 7975-7981.
- 50 50. Montoya, J. H.; Tsai, C.; Vojvodic, A.; Norskov, J. K., The Challenge of Electrochemical Ammonia Synthesis: A New Perspective on the Role of Nitrogen Scaling Relations. *Chemsuschem* 2015, 8 (13), 2180-2186.
51. Morgan, B. J.; Watson, G. W., A DFT+U description of oxygen vacancies at the TiO₂ rutile (110) surface. *Surf Sci* 2007, 601 (21), 5034-5041.
- 55 52. Abild-Pedersen, F.; Greeley, J.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Munter, T. R.; Moses, P. G.; Skulason, E.; Bligaard, T.; Norskov, J. K., Scaling properties of adsorption energies for hydrogen-containing molecules on transition-metal surfaces. *Phys Rev Lett* 2007, 99 (1).

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання аміаку, що включає:
 - 5 подачу N_2 в електролітичну комірку, що містить щонайменше одне джерело протонів; забезпечення можливості контакту N_2 з поверхнею катодного електрода в електролітичній комірці, де поверхня катодного електрода містить каталітичну поверхню, що містить щонайменше один оксид перехідного металу, вибраний із групи, що складається з оксиду хрому, оксиду ніобію, оксиду танталу, оксиду родію, оксиду платини, оксиду осмію, оксиду ренію та оксиду іридію; і
 - 10 пропускання струму через зазначену електролітичну комірку, що здійснюється при атмосферному тиску, у результаті чого азот реагує із протонами з утворенням аміаку.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що каталітична поверхня містить щонайменше одну
- 15 3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що каталітична поверхня має щонайменше одну поверхню, що має грань (110).
4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що аміак утворюється в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж мінус 1,0 В, більш переважно менше ніж мінус 0,8 В та ще більш переважно менше ніж мінус 0,5 В, відносно стандартного
- 20 водневого електрода (СВЕ).
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що каталізатор містить оксид ніобію, і де аміак утворюється в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж мінус 1,1 В, відносно СВЕ.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що каталізатор містить оксид ренію, і
- 25 де аміак утворюється в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж мінус 0,7 В, відносно СВЕ.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що каталізатор містить оксид танталу, і де аміак утворюється в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж мінус 0,7 В, відносно СВЕ.
- 30 8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що утворюється менше 50 % молів H_2 у порівнянні з кількістю молів NH_3 , що утворився, переважно менше 20 % і ще більше переважно менше 10 %.
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що зазначена електролітична комірка містить один або більше водних електролітичних розчинів.
- 35 10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що зазначена електролітична комірка містить електролітичний розчин, що містить органічний протонний або апротонний розчинник або їх суміш, що змішується, переважно органічний розчинник, що змішується з водою.
11. Спосіб за п. 9 або 10, який **відрізняється** тим, що зазначений азот подають в електролітичну комірку шляхом барботування газоподібного азоту в електролітичний розчин,
- 40 що контактує із зазначеною поверхнею катодного електрода.
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що джерелом протонів при утворенні аміаку є розщеплення води на аноді або реакція окиснення H_2 на аноді.
13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що здійснюється при температурі від мінус 10 до 40 °С та переважно від 0 до 40 °С.
- 45 14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що здійснюється при кімнатній температурі навколишнього середовища.
15. Система для генерування аміаку, що містить щонайменше одну електрохімічну комірку, що містить щонайменше один катодний електрод, що має каталітичну поверхню, де каталітична поверхня заповнена щонайменше одним каталізатором, що містить один або більше оксидів
- 50 перехідних металів, вибраний із групи, що складається з оксиду хрому, оксиду ніобію, оксиду танталу, оксиду родію, оксиду платини, оксиду осмію, оксиду ренію та оксиду іридію.
16. Система за п. 15, яка **відрізняється** тим, що каталітична поверхня містить щонайменше одну поверхню, що має структуру рутилу.
17. Система за п. 16, яка **відрізняється** тим, що каталітична поверхня містить щонайменше
- 55 одну поверхню, що має грань (110).
18. Система за будь-яким з пп. 15-17, яка **відрізняється** тим, що зазначена електролітична комірка додатково містить один або більше електролітичних розчинів.
19. Система за п. 18, яка **відрізняється** тим, що зазначена електролітична комірка містить кислий, нейтральний або лужний водний розчин.
- 60 20. Система за п. 18, яка **відрізняється** тим, що зазначена електролітична комірка містить

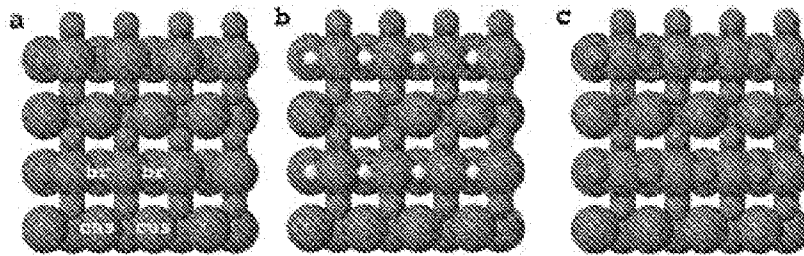
електролітичний розчин, що містить органічний протонний або апротонний розчинник або їх суміш, що змішується, переважно органічний розчинник, що змішується з водою.

21. Система за будь-яким з пп. 15-20, яка **відрізняється** тим, що сконструйована для одержання аміаку в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж мінус 1,0 В, більш переважно менше ніж мінус 0,8 В і ще більш переважно менше ніж мінус 0,5 В, відносно стандартного водневого електрода (СВЕ).

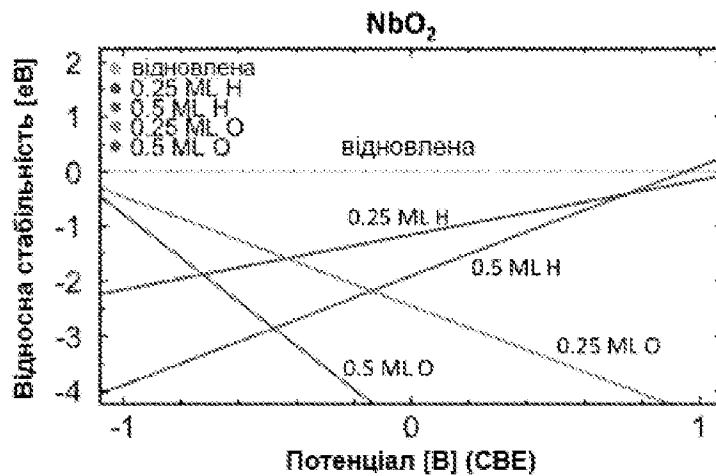
22. Система за п. 21, яка **відрізняється** тим, що каталізатор містить оксид ніобію, і де система сконструйована для одержання аміаку в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж мінус 1,1 В, відносно СВЕ.

23. Система за п. 21, яка **відрізняється** тим, що каталізатор містить оксид ренію, і де система сконструйована для одержання аміаку в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж мінус 0,7 В, відносно СВЕ.

24. Система за п. 21, яка **відрізняється** тим, що каталізатор містить оксид танталу, і де система сконструйована для одержання аміаку в електролітичній комірці при електродному потенціалі менше ніж мінус 0,7 В, відносно СВЕ.

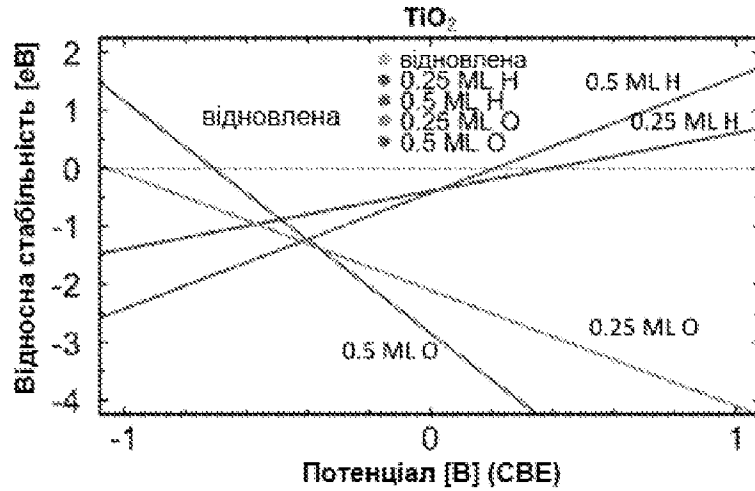


Фіг. 1

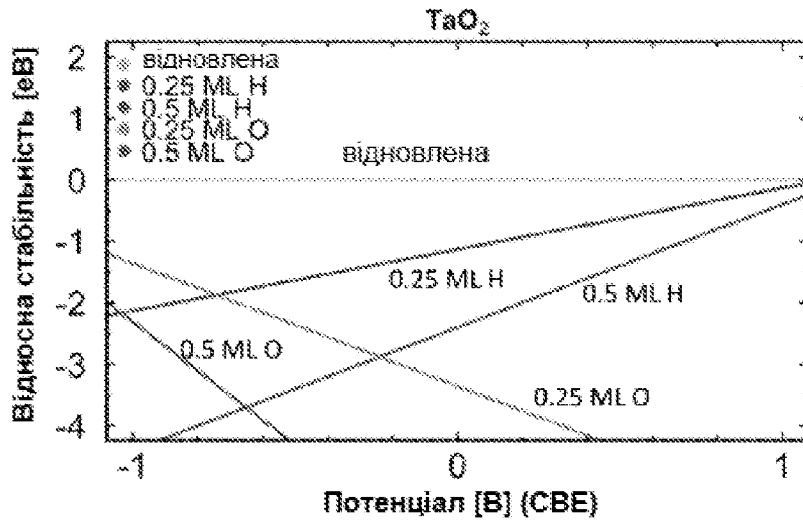


СВЕ - стандартний водневий електрод

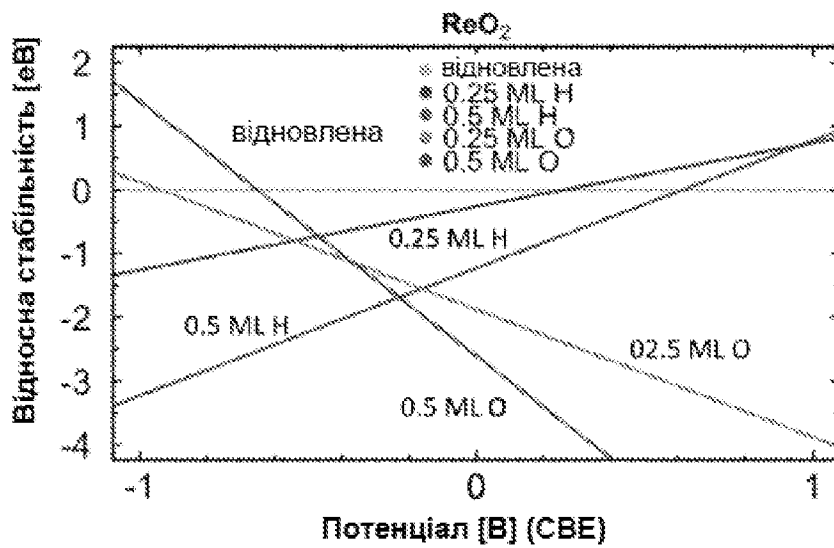
Фіг. 2



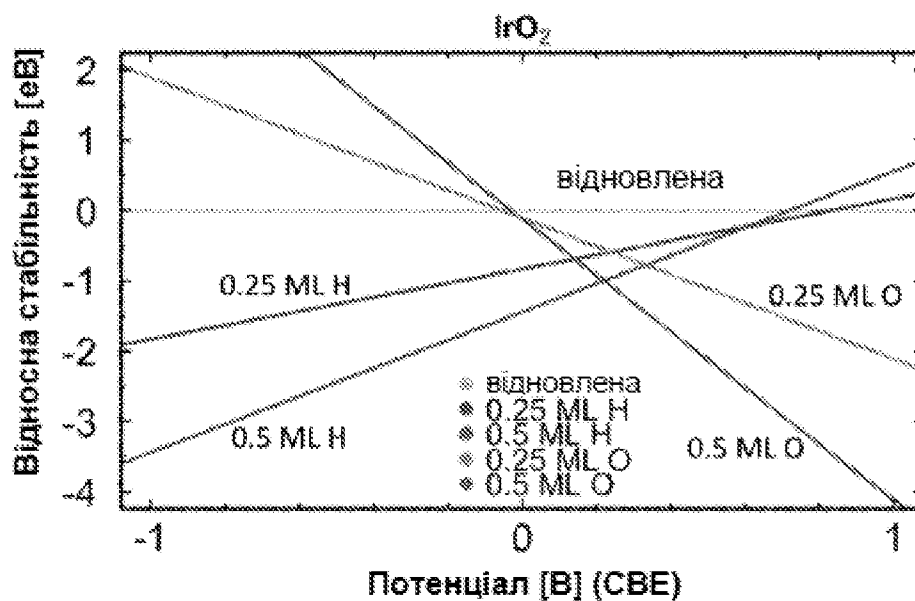
Фіг. 3



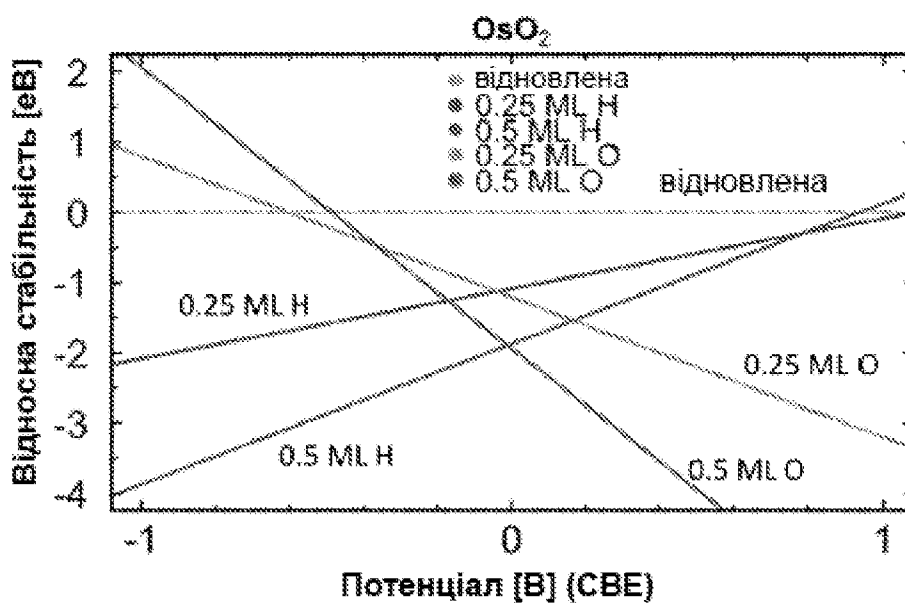
Фіг. 4



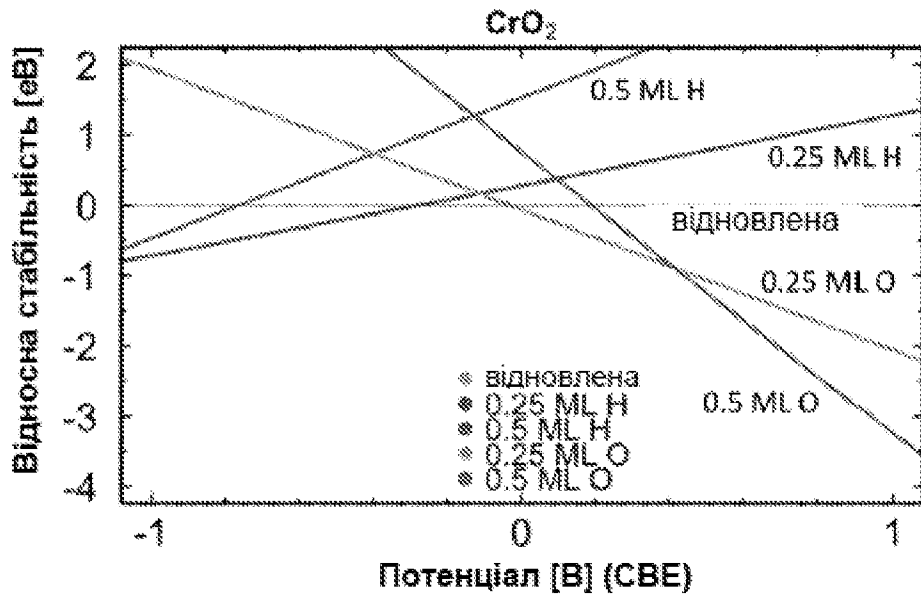
Фіг. 5



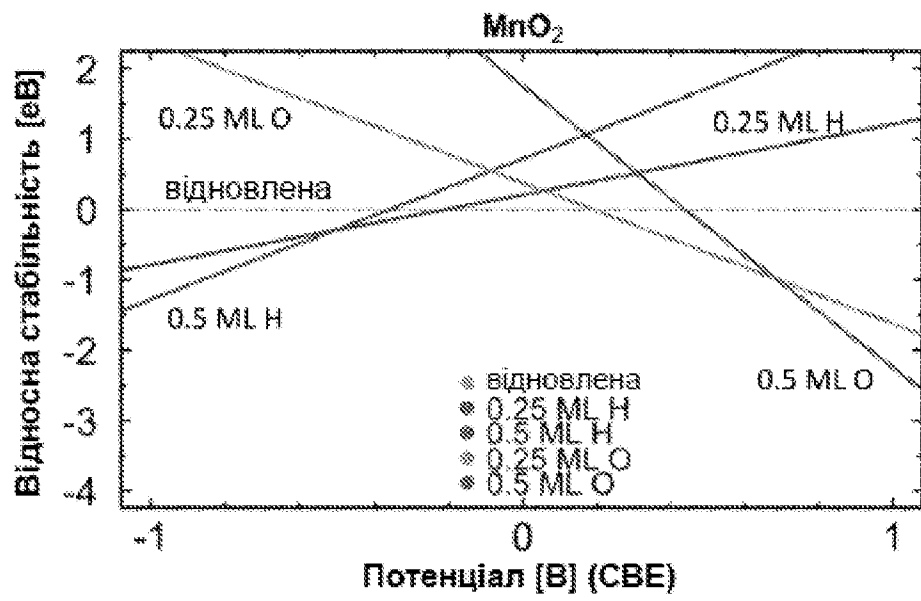
Фіг. 6



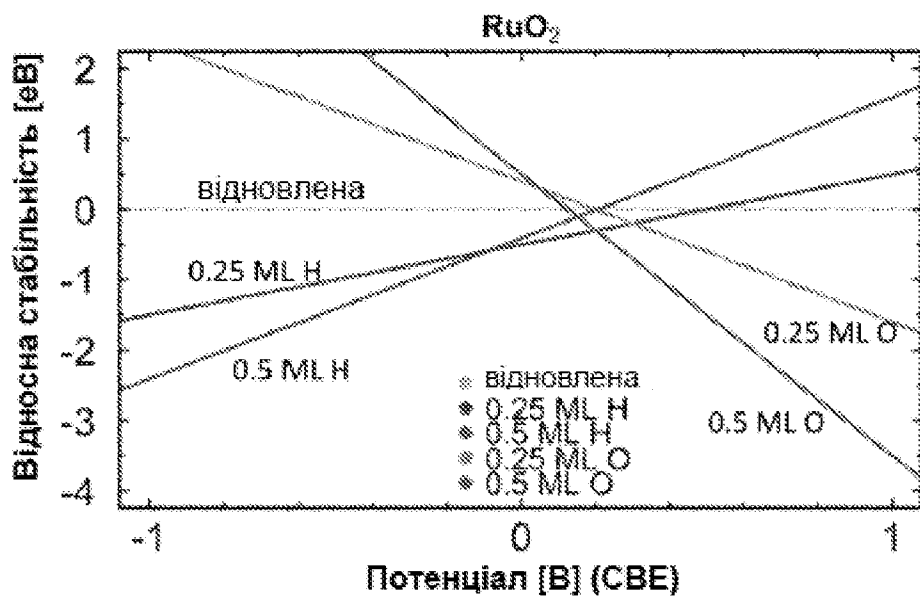
Фіг. 7



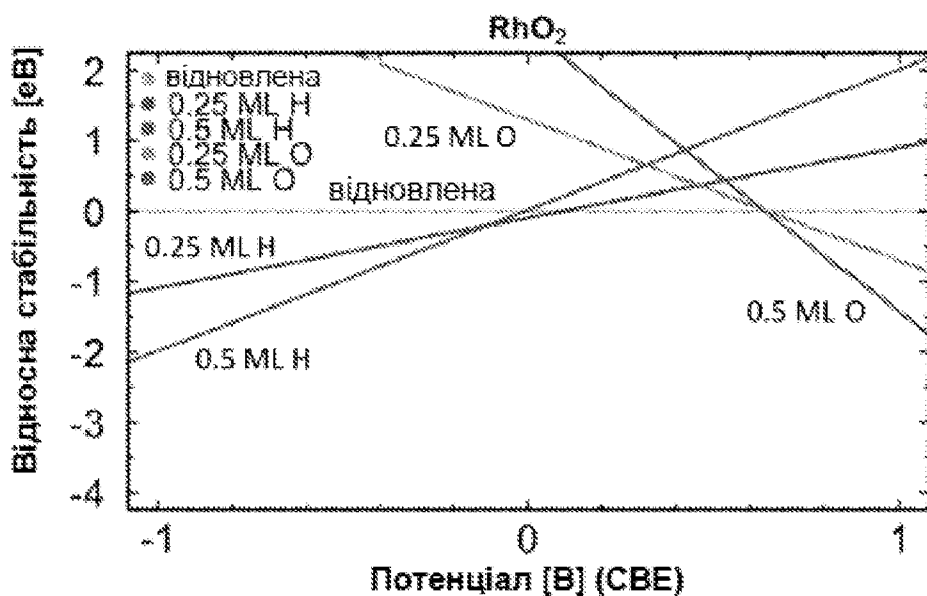
Фіг. 8



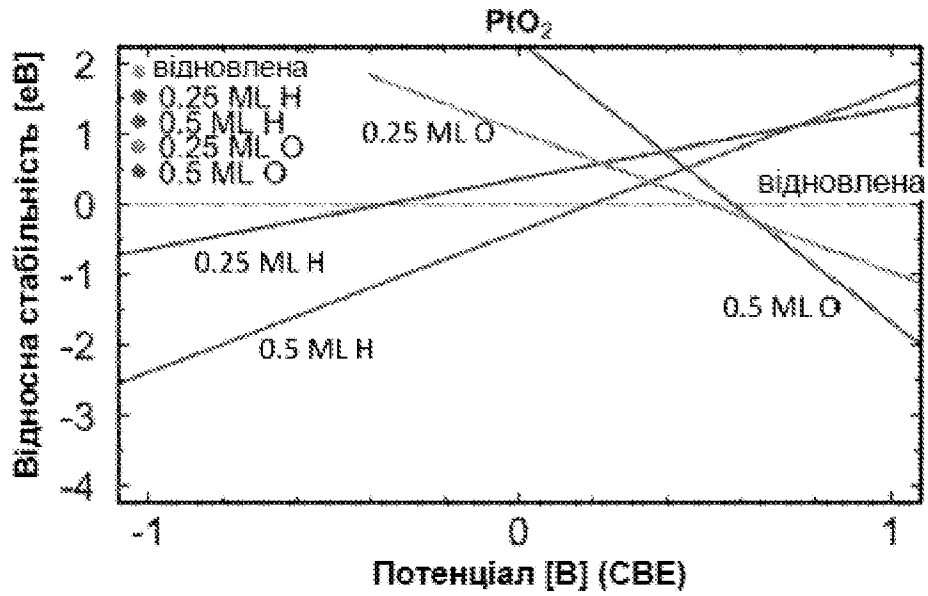
Фіг. 9



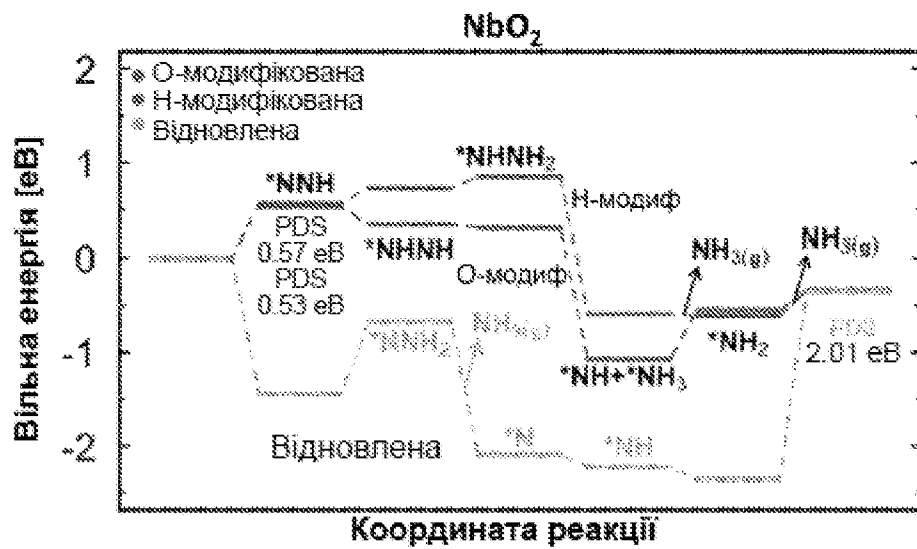
Фіг. 10



Фіг. 11

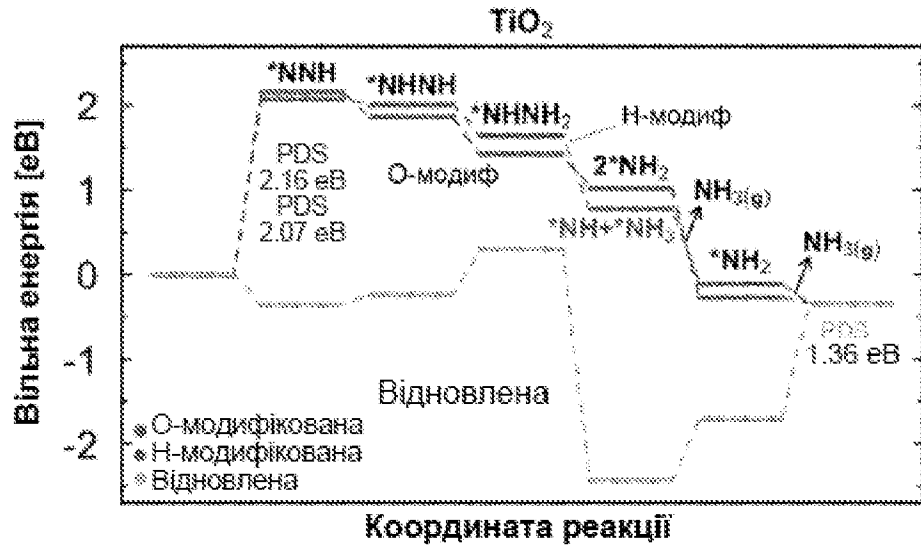


Фіг. 12

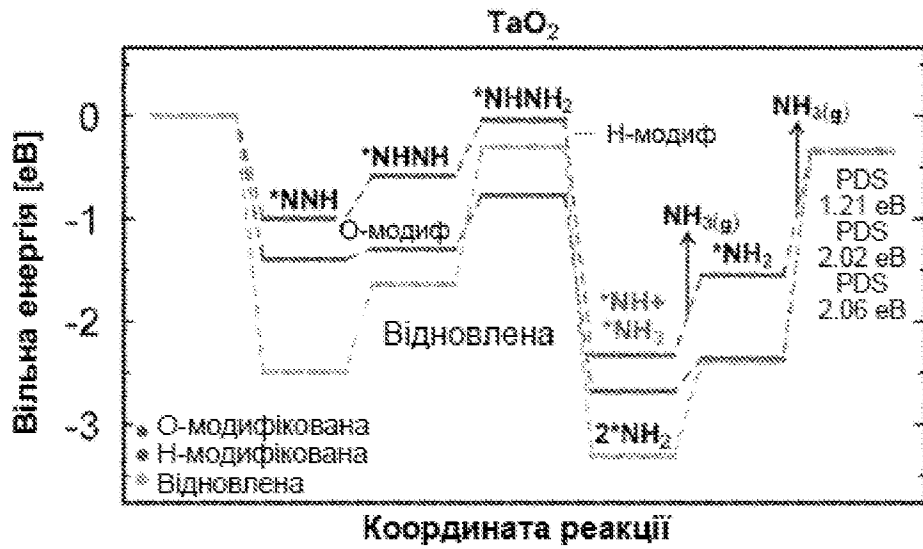


O-модиф - модифікована киснем
H-модиф - модифікована воднем

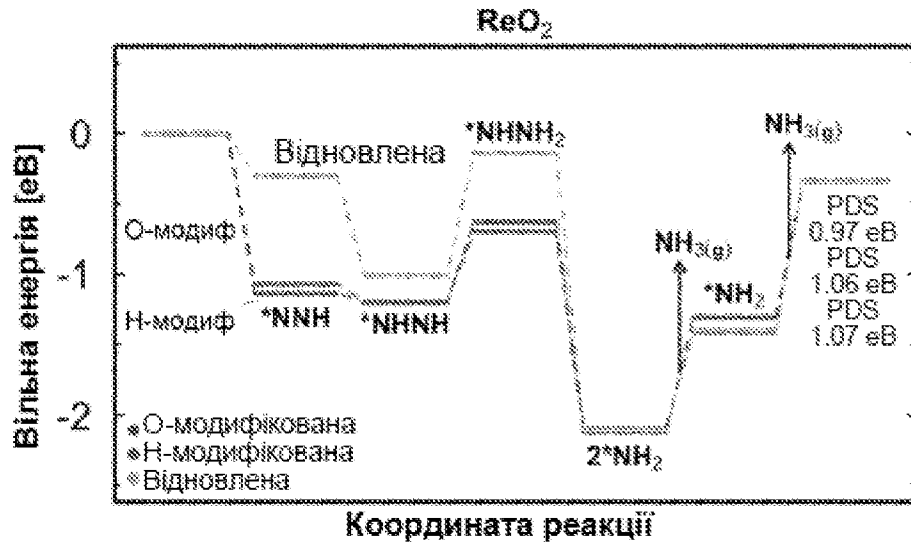
Фіг. 13



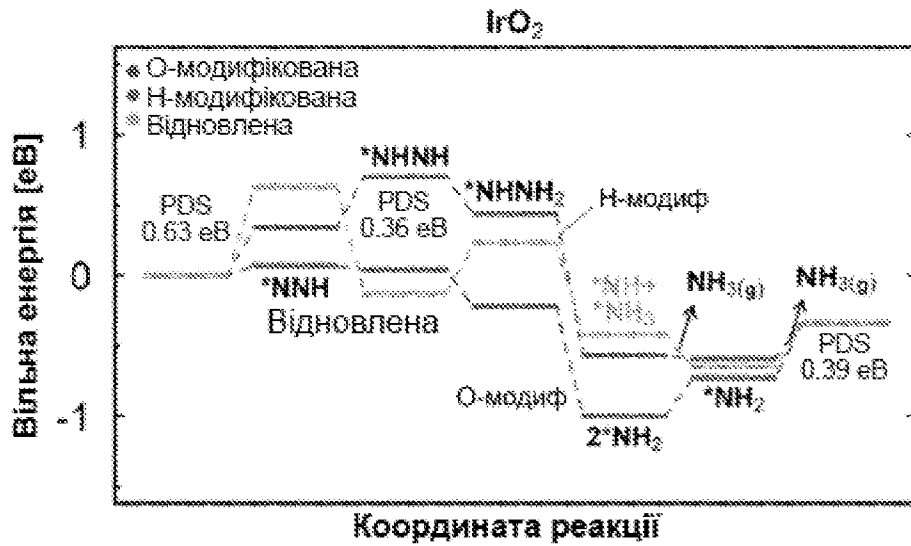
Фіг. 14



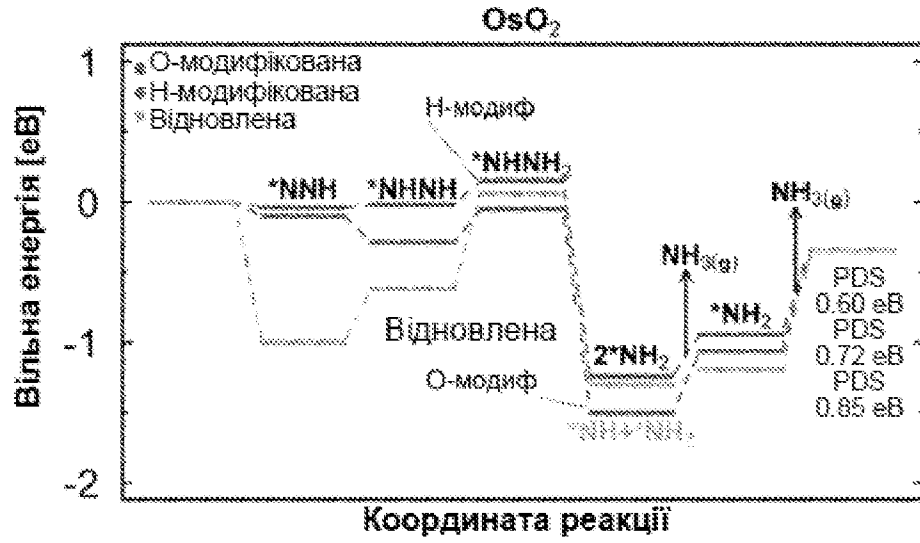
Фіг. 15



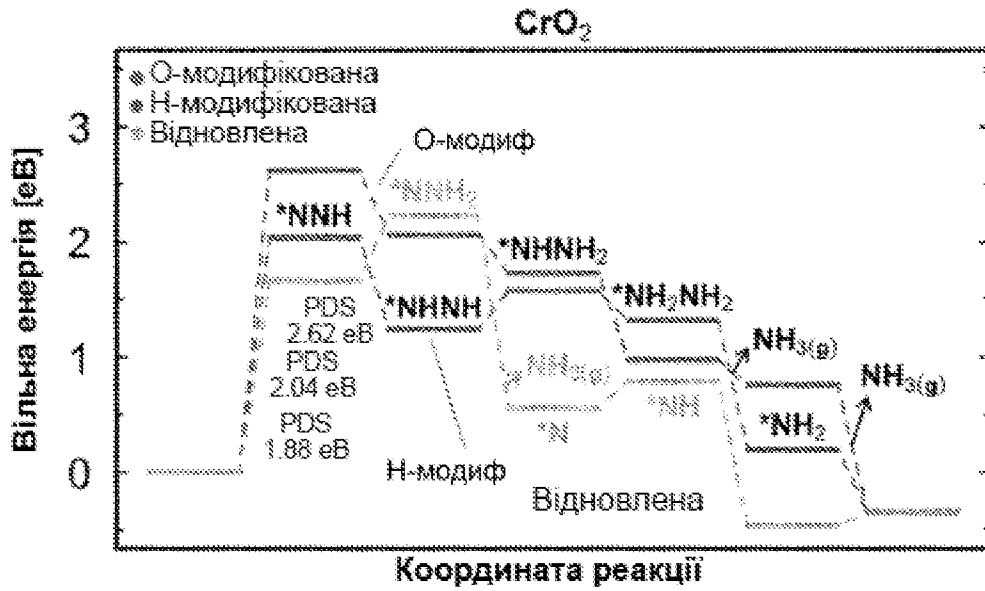
Фіг. 16



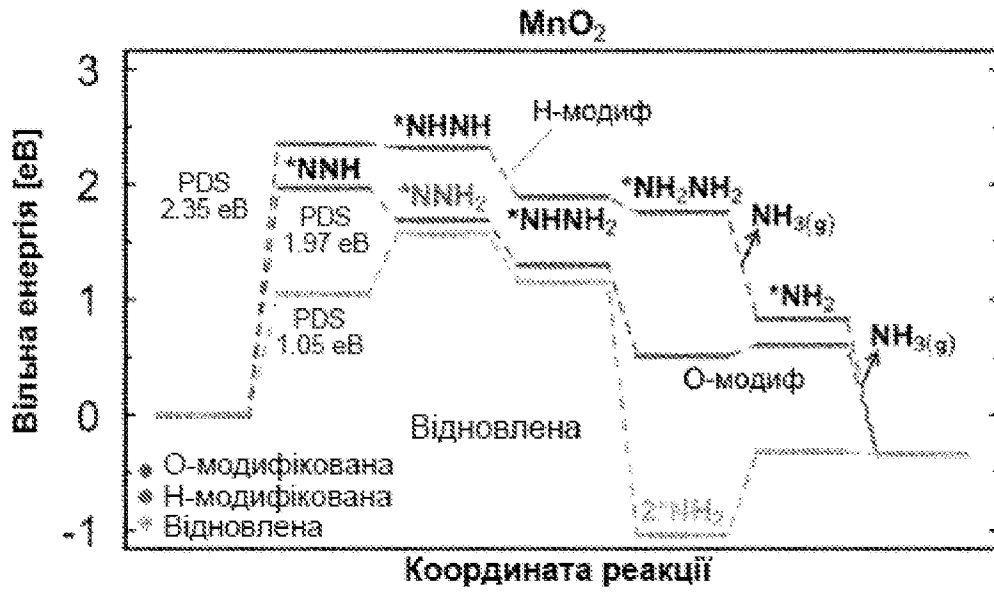
Фіг. 17



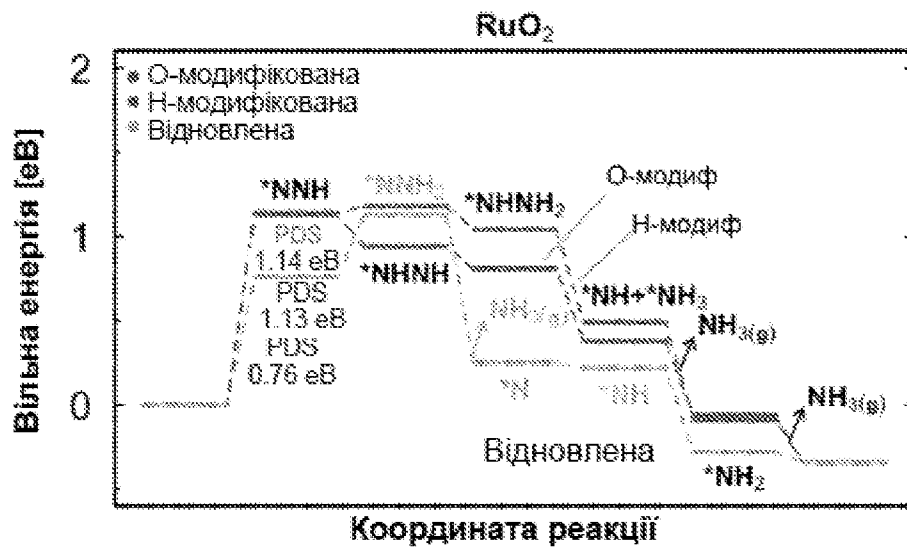
Фіг. 18



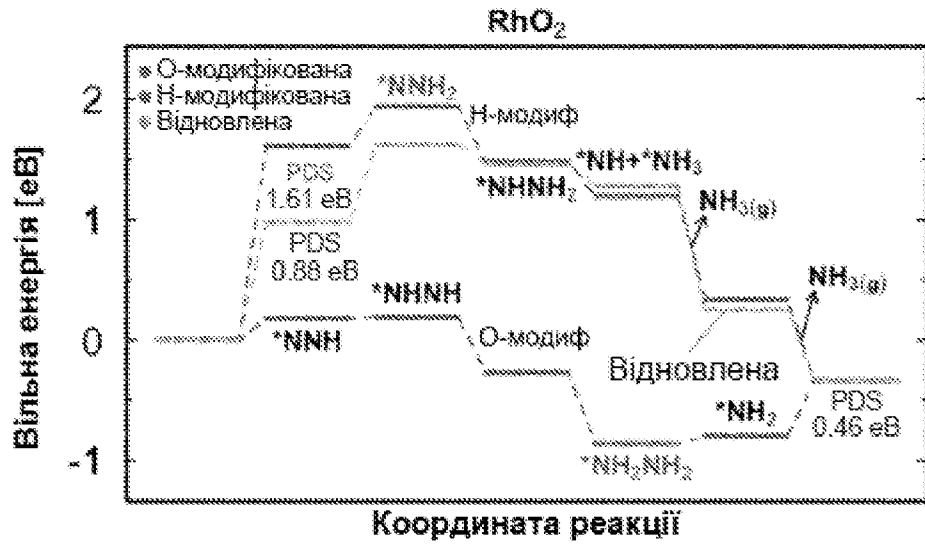
Фіг. 19



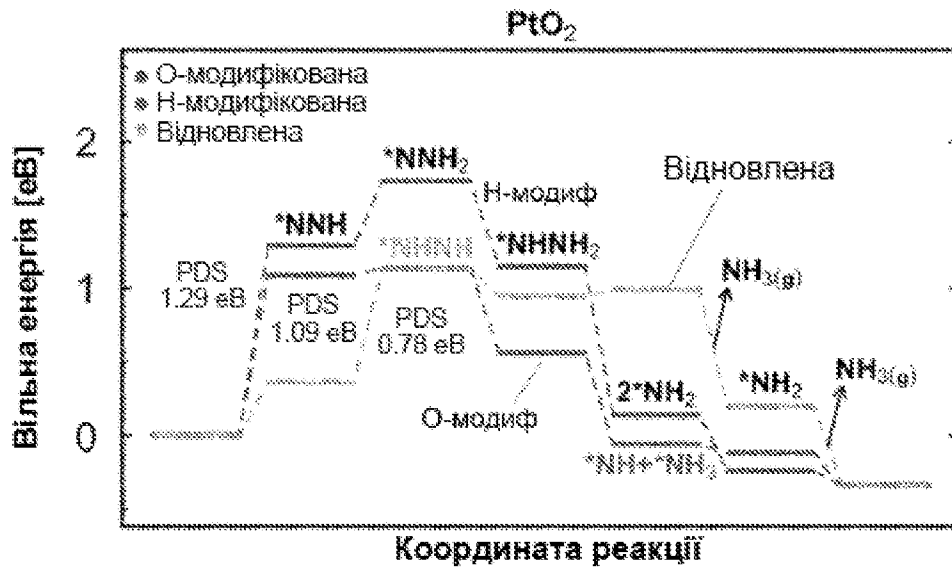
Фіг. 20



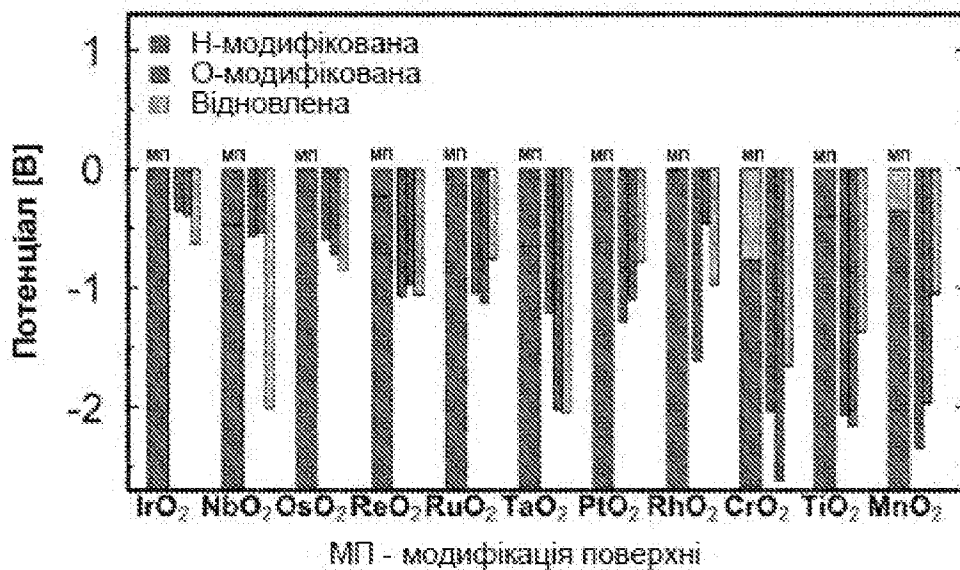
Фіг. 21



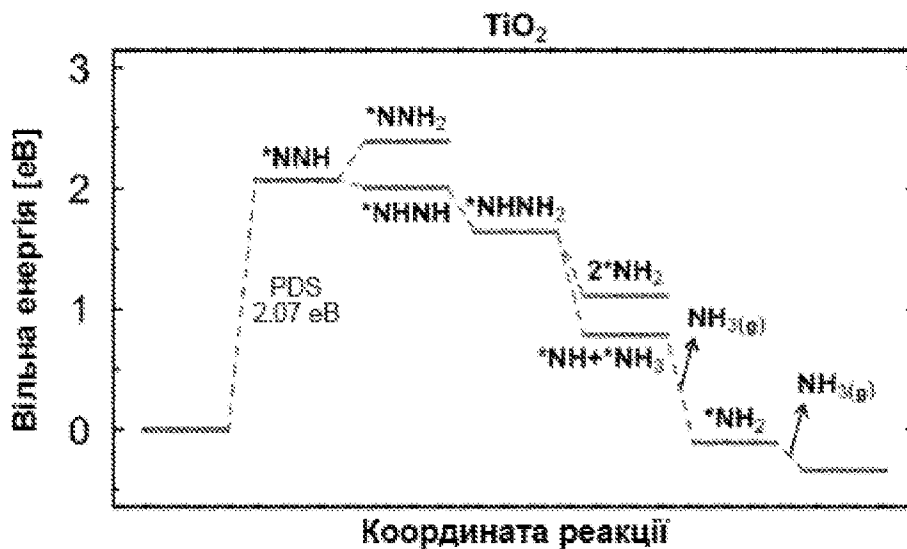
Фіг. 22



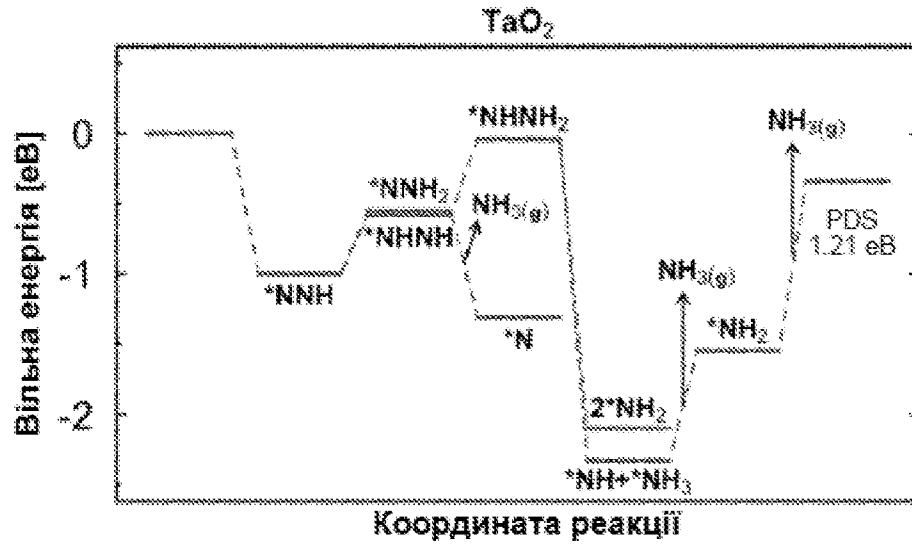
Фіг. 23



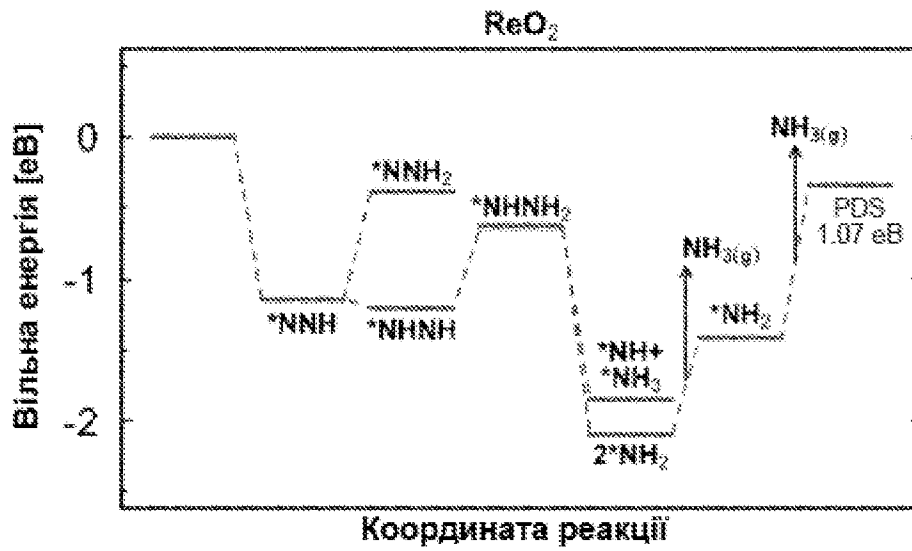
Фіг. 24



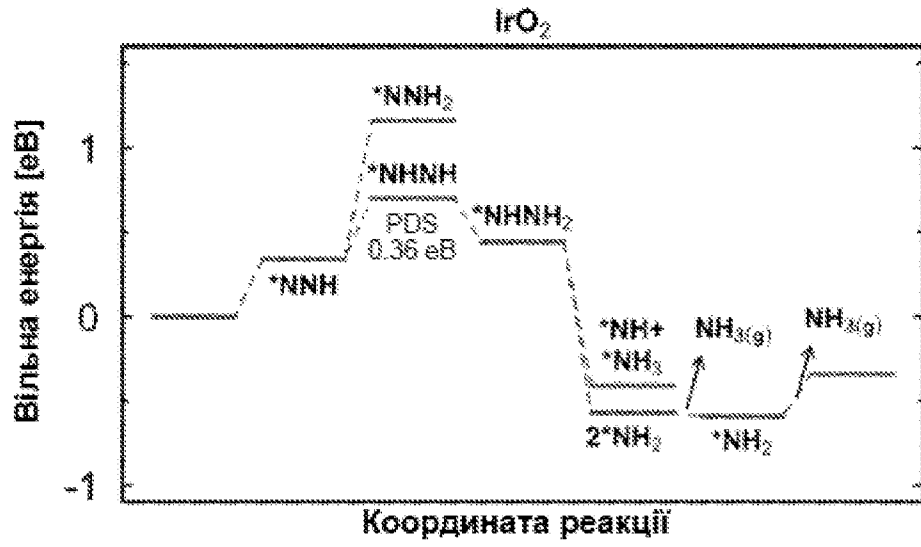
Фіг. 25



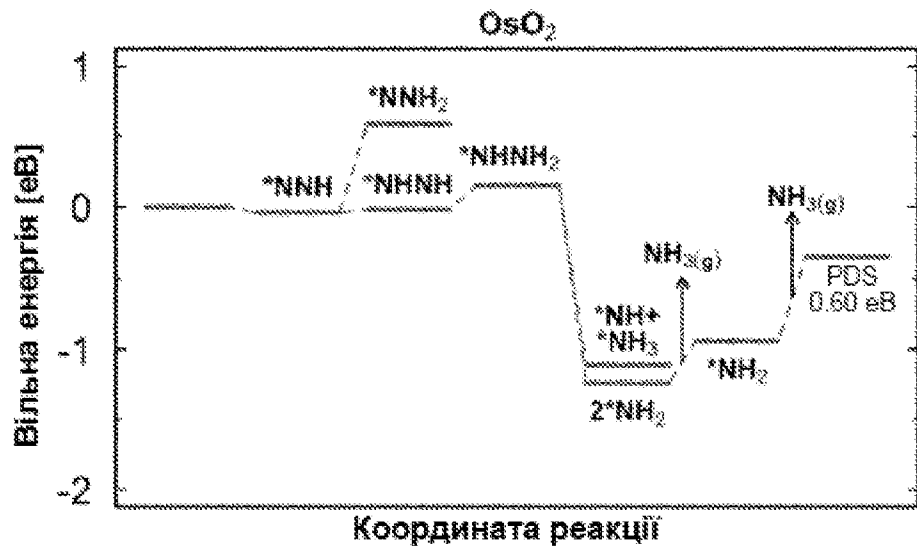
Фіг. 26



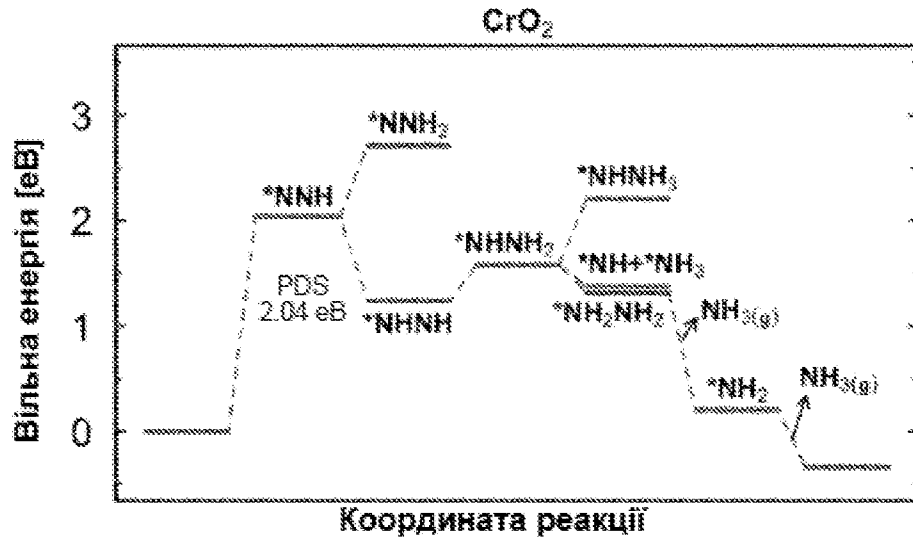
Фіг. 27



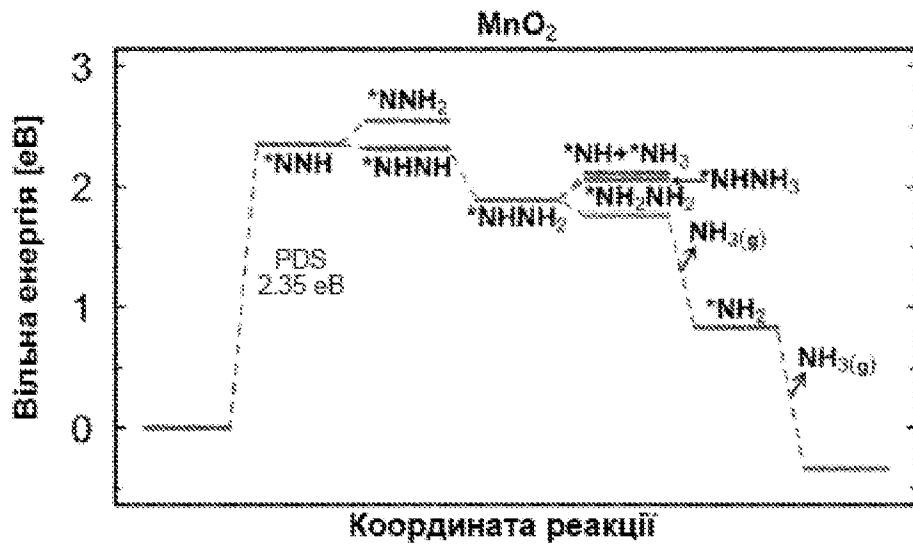
Фіг. 28



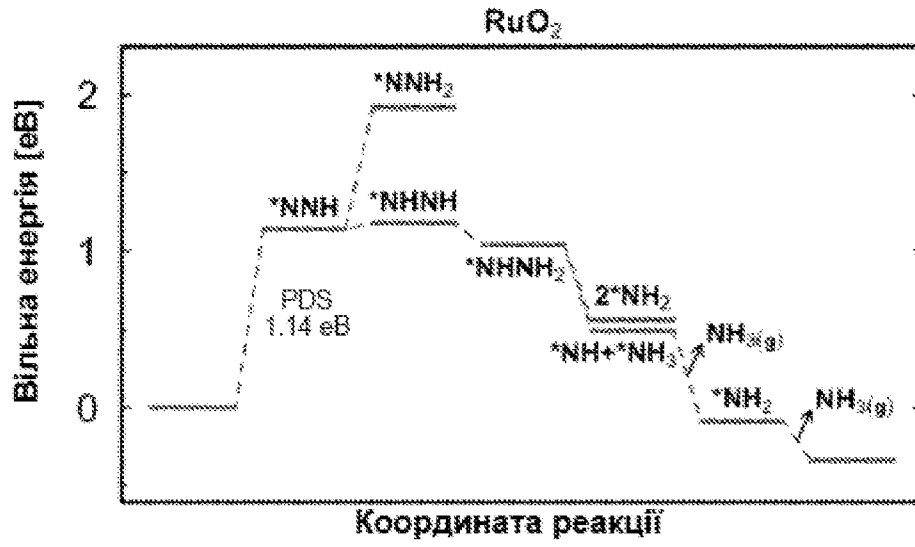
Фіг. 29



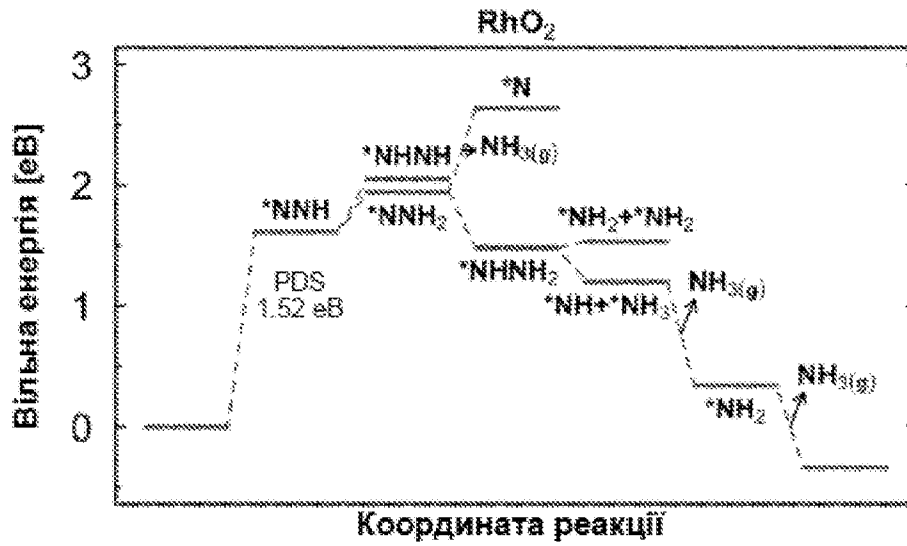
Фіг. 30



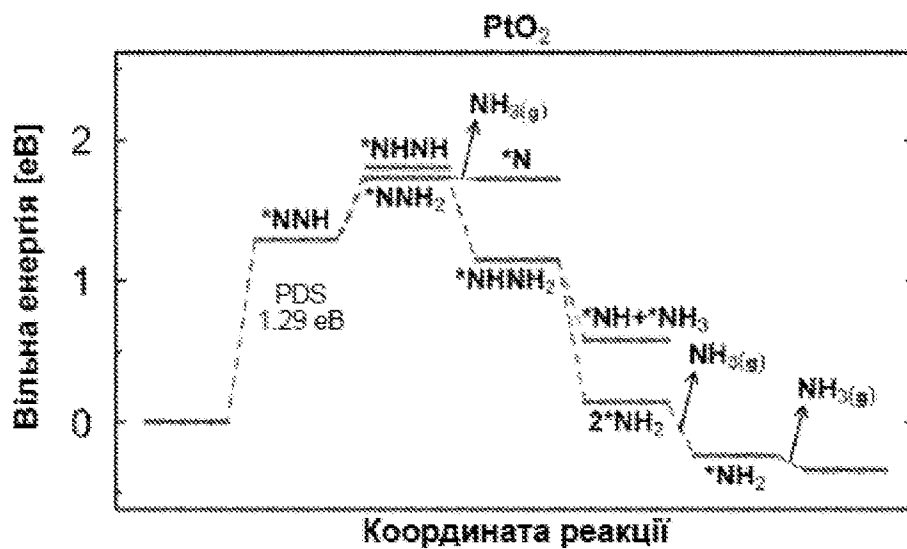
Фіг. 31



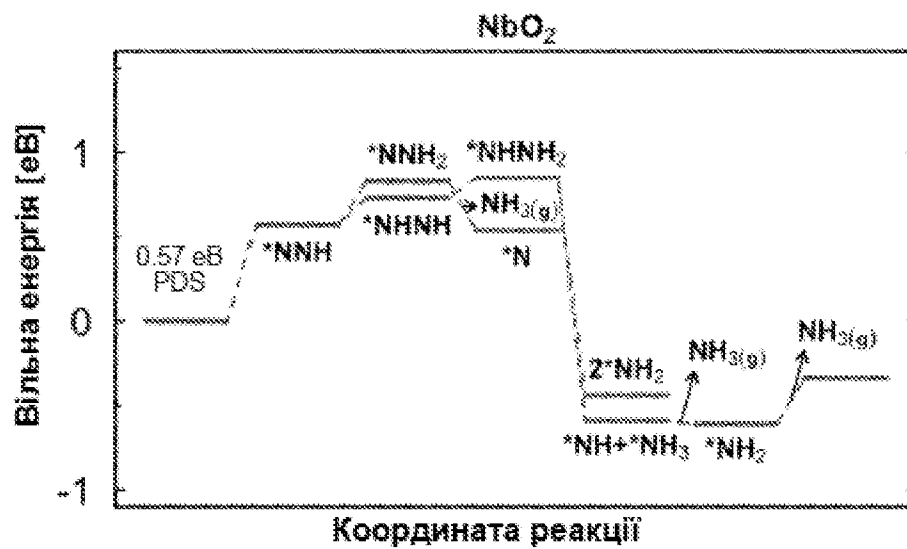
Фіг. 32



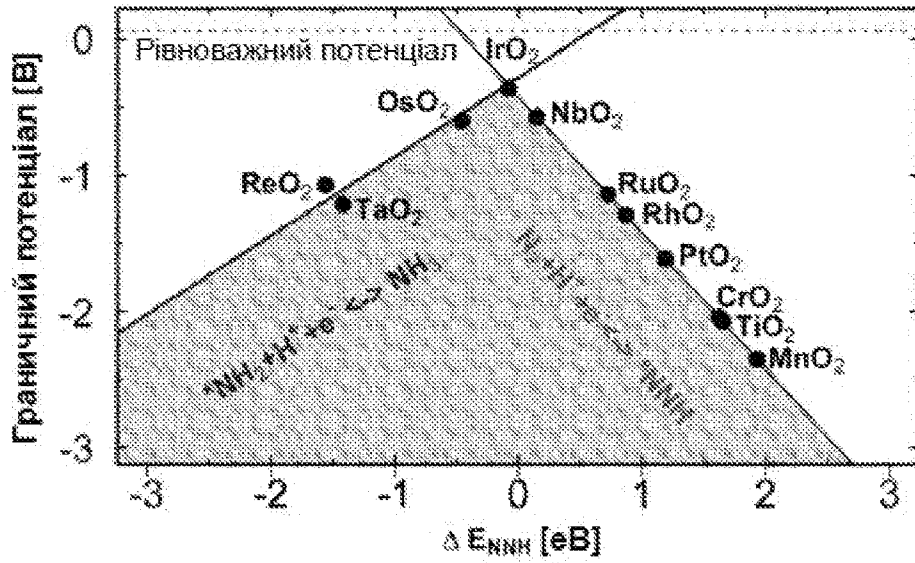
Фіг. 33



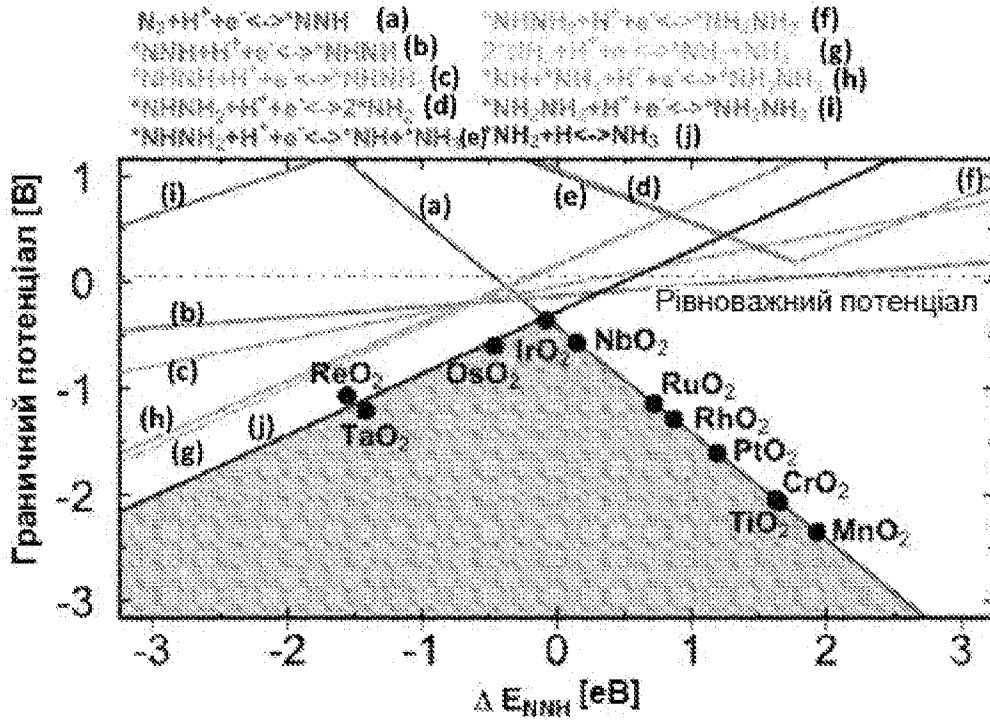
Фіг. 34



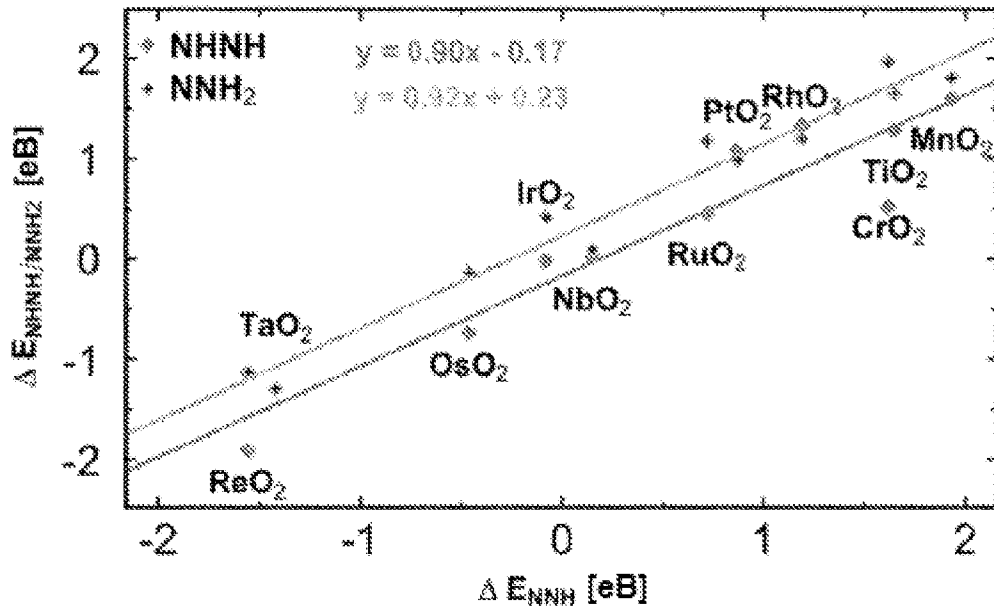
Фіг. 35



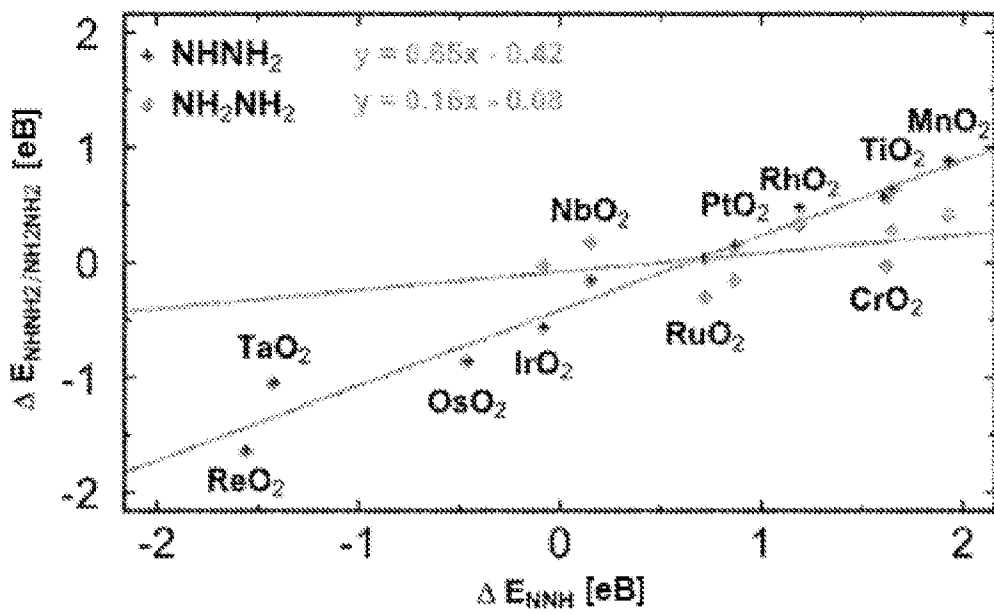
Фиг. 36



Фиг. 37



Φir. 38



Φir. 39

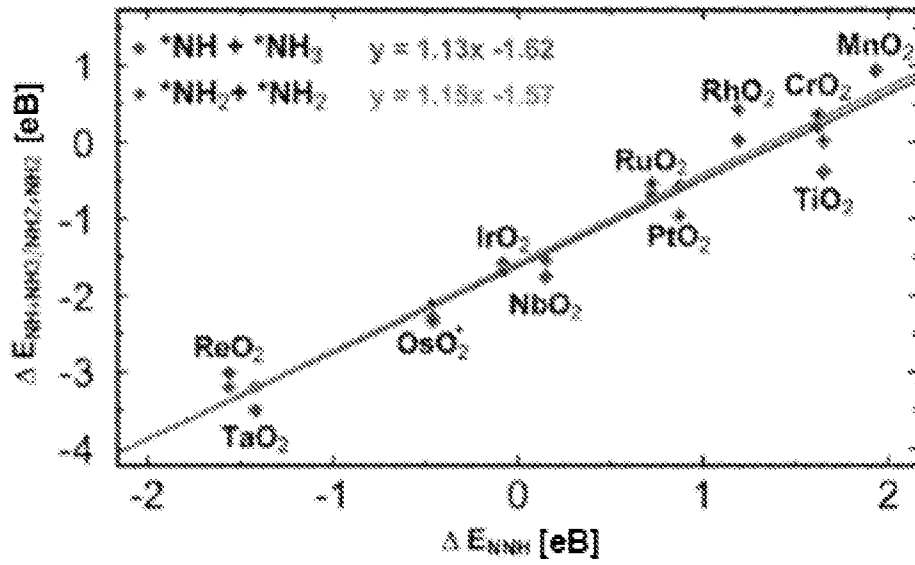


Fig. 40

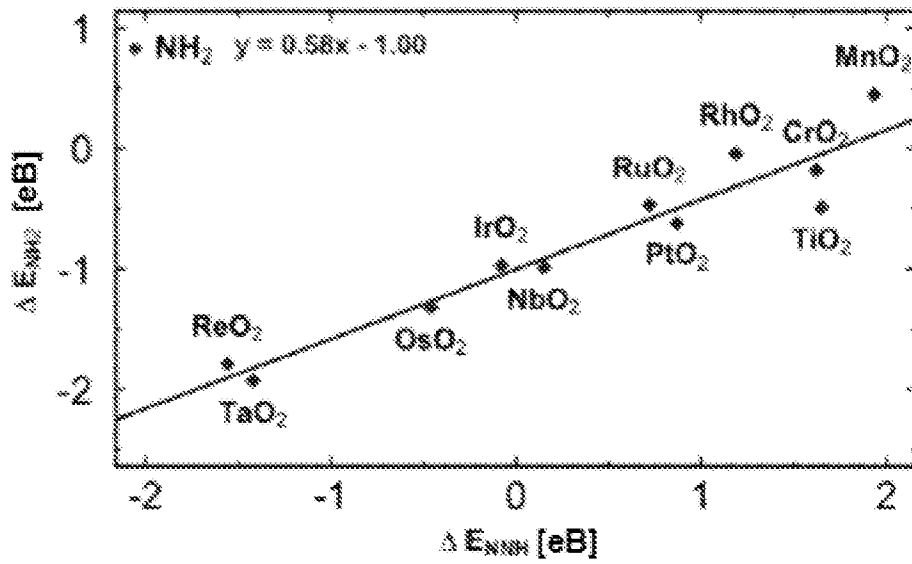


Fig. 41

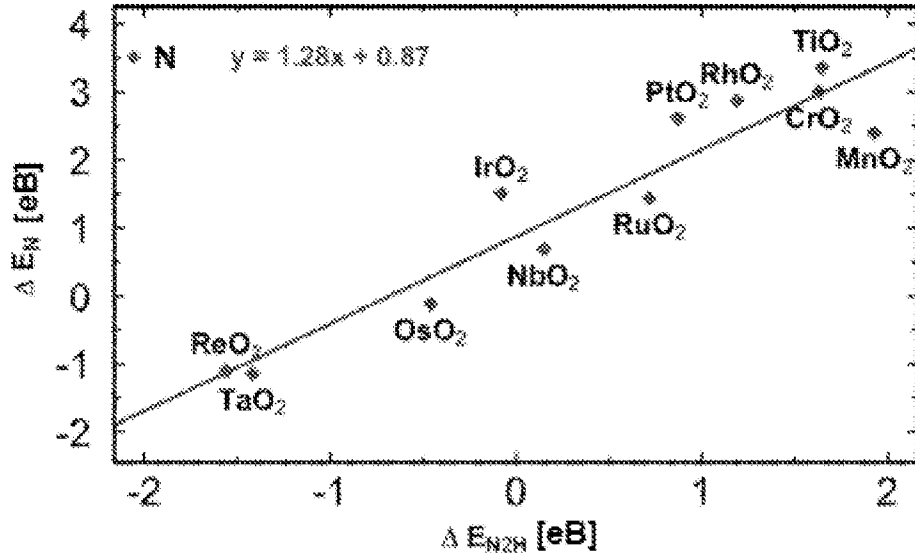


Fig. 42

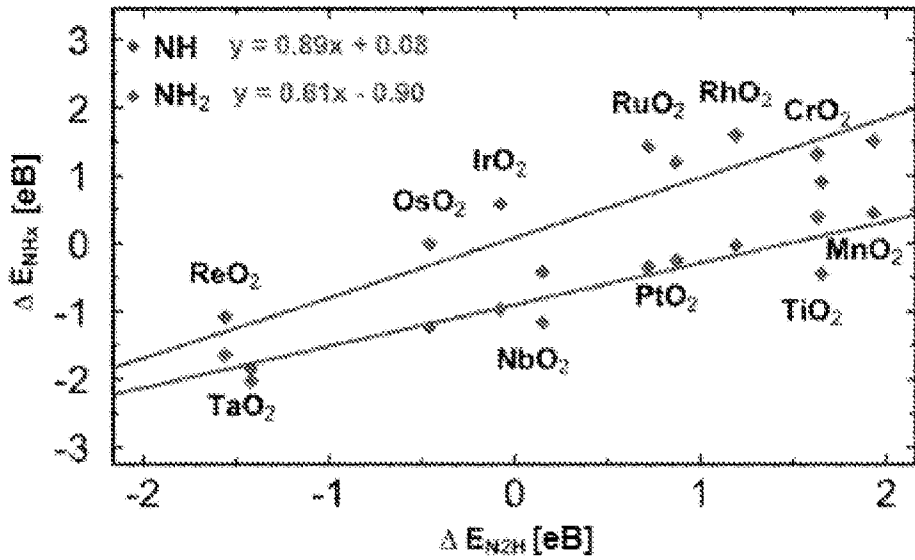
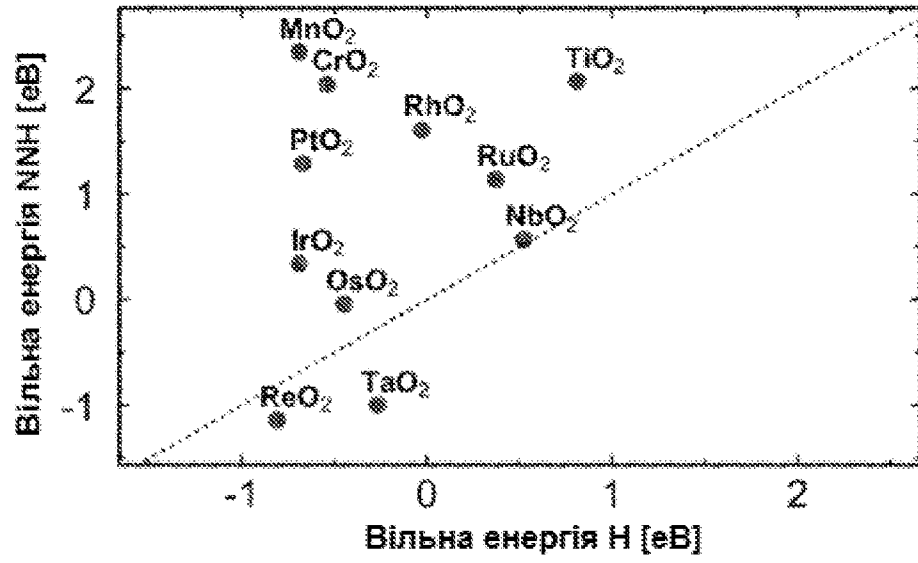


Fig. 43



Фіг. 44