

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

Кузнецова Ирина Игоревна

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

1.4.4 Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., проф. Кустов Л.М.

к.х.н., доцент Культин Д.Ю.

Москва  
2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	13
1.1. Электрохимическое получение наноструктур в среде ионных жидкостей .....	13
1.2. Влияние свойств ионных жидкостей на образование наноструктур .....	14
1.3. Электрохимические методы получения наночастиц .....	18
1.3.1. Возможности применения электрохимических методов для получения наночастиц .....	18
1.3.2. Получение наноструктур на поверхности неблагородных металлов анодированием .....	19
1.3.3. Получение наноструктур из неблагородных металлов электроосаждением.....	24
1.4. Реакции электровосстановления азотсодержащих соединений .....	27
1.4.1. Востребованность и актуальность электрокаталитических реакций, связанных с получением аммиака .....	27
1.4.2. Механизм реакции электрокаталитического восстановления нитрат-ионов .....	29
1.4.3. Катализаторы на основе неблагородных металлов в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.....	32
1.4.4. Катализаторы, содержащие кобальт в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов .....	34
1.4.5. Многокомпонентные катализаторы в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов .....	35
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	37
2.1. Растворы и электролиты .....	37
2.2. Подготовка электродов и электрокатализаторов .....	39
2.2.1. Электроды сравнения .....	39
2.2.2. Электроды вспомогательные .....	39
2.2.3. Подготовка рабочих электродов-катализаторов.....	40
2.3. Исследованные сплавы .....	42
2.4. Электрохимические методы .....	44
2.4.1. Анодирование в гальваностатических условиях .....	44
2.4.2. Методика приготовления электроосажденных катализаторов в гальваностатических условиях .....	44
2.4.3. Методика приготовления электроосажденных катализаторов в потенциостатических условиях .....	45
2.4.4. Измерения микросекундных транзиентов (зависимостей потенциал-время).....	45

2.4.5. Поляризационные испытания.....	45
2.4.6. Линейная вольтамперометрия.....	45
2.4.7. Спектроскопия электрохимического импеданса.....	46
2.4.8. Измерение активной площади поверхности электрокатализатора.....	46
2.4.9. Методика электрохимического восстановления нитрат-ионов.....	47
2.5. Анализ количества аммиака.....	47
2.6. Физико-химические методы исследования электродов-катализаторов.....	49
2.6.1. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА).....	49
2.6.2. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	49
2.6.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	49
2.6.4. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО).....	50
2.6.5. Магнитные свойства.....	50
Глава 3. Синтез катализаторов на основе аморфного сплава, модифицированного наноструктурами, и их тестирование в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.....	51
3.1. Модифицирование поверхности аморфного сплава на основе Со наноструктурами...51	
3.1.1. Условия получения наноструктур на поверхности сплава анодированием в ионной жидкости.....	53
3.1.2. Особенности формирования оксидных гексагональных наноструктур.....	58
3.1.3. Влияние добавки соли лития на образование наноструктур в ионной жидкости..	61
3.1.4. Влияние содержания воды в ионной жидкости на образование наноструктур.....	62
3.1.5. Влияние плотности тока и состава электролита на образование наноструктур.....	64
3.2. Электрохимические свойства катализаторов, модифицированных наноструктурами .65	
3.2.1. Изучение коррозионных процессов на поверхности сплава, модифицированного наноструктурами.....	66
3.2.2. Исследование методом импедансной спектроскопии катализаторов, модифицированных наноструктурами.....	70
3.3. Влияние морфологии поверхности аморфного сплава на магнитные свойства.....	72
3.3.1. Влияние модификации поверхности на магнитные характеристики.....	73
3.3.2. Магнитные характеристики исследуемых объектов после коррозионных испытаний.....	74
3.3.3. Влияние модификации поверхности и коррозионных испытаний на доменную структуру электрокатализатора.....	75

3.4. Тестирование катализаторов на основе аморфного сплава в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов .....	78
3.4.1. Определение активной площади поверхности электрокатализатора для исходного, шлифованного и модифицированного наноструктурами образцов .....	78
3.4.2. Исследование исходного, шлифованного и модифицированного наноструктурами катализаторов методом импедансной спектроскопии в присутствии нитрат-ионов.....	79
3.4.3. Испытания катализаторов на основе аморфного сплава в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.....	80
Глава 4. Синтез электроосажденных катализаторов и их тестирование в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.....	84
4.1. Получение Co-, Fe- и Fe-Co-катализаторов на графитовой подложке.....	84
4.2. Электрохимические свойства осажденных моно- и биметаллических катализаторов..	91
4.2.1. Изучение коррозионных процессов на поверхности осажденных катализаторов.	91
4.2.2. Исследование поверхности осажденных катализаторов методом импедансной спектроскопии.....	92
4.3. Тестирование осажденных Co-, Fe- и Fe-Co-катализаторов в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов .....	94
4.3.1. Определение электрокаталитически активной площади поверхности электроосажденных катализаторов.....	94
4.3.2. Исследование осажденных катализаторов методом импедансной спектроскопии в присутствии нитрат-ионов.....	95
4.3.3. Испытания осажденных моно- и биметаллических катализаторов в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.....	96
4.3.4. Морфология осажденных на графит кобальтовых катализаторов в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.....	99
4.3.5. Эффективность гибридного Co@TZ/C катализатора в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.....	100
4.3.6. Стабильность Co@TZ/C гибридного катализатора в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.....	104
Глава 5. Синтез сплавов Co-Si, Co-Fe, Co-Cr и их тестирование в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.....	106
5.1. Получение массивных двухкомпонентных сплавов на основе Co с Fe, Si, Cr и их характеристика.....	106
5.2. Электрохимические свойства катализаторов на основе массивных сплавов Co-Si, Co-Fe, Co-Cr.....	109

5.2.1. Изучение коррозионных процессов на поверхности двухкомпонентных сплавов .....	109
5.2.2. Исследование двухкомпонентных сплавов методом импедансной спектроскопии .....	111
5.3. Тестирование двухкомпонентных сплавов Co-Si, Co-Fe и Co-Cr в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов .....	112
5.3.1. Определение активной площади поверхности электрокатализаторов Co-Si, Co-Fe и Co-Cr .....	113
5.3.2. Исследование двухкомпонентных сплавов методом импедансной спектроскопии в присутствии нитрат-ионов .....	113
5.3.3. Испытания катализаторов на основе сплавов Co-Si, Co-Fe, Co-Cr в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.....	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	118
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....	121
БЛАГОДАРНОСТИ .....	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123
Приложение 1 .....	145
Приложение 2 .....	146
Приложение 3 .....	147
Приложение 4 .....	148
Приложение 5 .....	149
Приложение 6 .....	150
Приложение 7 .....	151
Приложение 8 .....	152
Приложение 9 .....	154
Приложение 10 .....	155
Приложение 11 .....	156
Приложение 12 .....	157
Приложение 13 .....	158

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

1. Получение нескольких типов катализаторов на основе неблагородных металлов (Co, Fe), содержащих поверхностные наноструктуры, в том числе установление оптимальных условий электрохимического воздействия для модифицирования поверхности аморфного сплава Co-Si-Fe-Cr гексагональными наноструктурами (содержание воды в электролите-ИЖ, плотность тока и время анодирования).
2. Определение и сравнение коррозионной устойчивости и процессов переноса заряда на поверхности полученных катализаторов электрохимическими методами, а также исследование особенностей морфологии, структуры и состава катализаторов комплексом физико-химических методов.
3. Испытания модельных катализаторов на основе аморфного сплава Co-Si-Fe-Cr, электроосажденных катализаторов Co-Fe и двухкомпонентных массивных сплавов состава Co-X (X = Fe, Cr, Si) в реакции электрокаталитического восстановления нитратов до аммиака и получение данных по их эффективности и производительности в зависимости от потенциала электрокатализатора.
4. Сравнение и анализ свойств/особенностей модельных катализаторов в NO<sub>3</sub>RR на основании оценки Фарадеевской эффективности и производительности / удельной активности по NH<sub>3</sub>.

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

**Предметом** исследований являются физико-химические характеристики модифицированных наноструктурами катализаторов и их эффективность в реакции NO<sub>3</sub>RR.

**Методология и методы исследования.** Электрохимические методы являются инструментом для синтеза катализаторов и изучения электрокаталитических процессов, изложенных в диссертации. Модифицирование поверхности наноструктурами проводилось при помощи электрохимического окисления (аноирования). Электроосажденные катализаторы получали с помощью электрохимического восстановления. Полученные катализаторы были охарактеризованы комплексом электрохимических методов: циклической вольтамперометрии (для определения активной площади поверхности электрокатализатора); поляризационных кривых (для измерения коррозии); и спектроскопии электрохимического импеданса. Определение оптимальных условий реакции (потенциала электрокатализаторов) получения аммиака - NO<sub>3</sub>RR проводили с помощью линейной вольтамперометрии. Электрокаталитическое получение аммиака проводили восстановлением при постоянном потенциале (хроноамперометрия).

Каталитическую активность катализаторов оценивали с помощью рассчитанных параметров (значений) Фарадеевской эффективности и производительности / удельной активности катализаторов. Комплекс физико-химических методов характеристики синтезированных катализаторов включал сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), рентгенофазовый анализ (РФА) и электронную спектроскопию диффузного отражения в УФ и видимой области.

#### **Научная новизна:**

В настоящей работе впервые:

- получены наноструктуры в виде гексагональных ячеек на поверхности аморфного сплава Co-Si-Fe-Cr анодированием в ионной жидкости  $\text{BmimNTf}_2$  и показано, что преимущественным оксидным компонентом является  $\text{CoO}$ , а также, что модифицирование наноструктурами повышает коррозионную устойчивость, и снижает сопротивление переносу заряда;
- показано, что эффективность модифицированного наноструктурами аморфного сплава Co-Si-Fe-Cr в электрокаталитической реакции получения аммиака повышается более, чем в 7 раз по сравнению с исходным катализатором;
- установлено, что добавление в электрокатализатор на основе наночастиц Co слоя триазинового производного способствует повышению стабильности катализатора в электрокаталитической реакции получения аммиака;
- при тестировании осажденных катализаторов в электрокаталитической реакции получения аммиака установлено, что введение железа меняет соотношение окисленных форм  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в биметаллическом катализаторе относительно монометаллических и приводит к изменению потенциала катализаторов, где наблюдается наибольшее значение эффективности;
- проведено сравнительное исследование наноструктурированных катализаторов на основе Co (сод. > 70 ат. %) (модифицированный аморфный сплав и электроосажденные катализаторы) и массивных двухкомпонентных катализаторов в реакции электрокаталитического восстановления нитрат-ионов и показано влияние структуры катализатора на интервал потенциалов, при котором достигается максимальная эффективность катализаторов.

**Практическая и теоретическая значимость работы.** Развитые в работе методики получения наночастиц с использованием ионных жидкостей могут использоваться для синтеза подобных наноструктур на других металлах и сплавах. Установленный результат повышения эффективности модельного катализатора на основе сплава Co-Si-Fe-Cr после

модифицирования наноструктурами представляет интерес для получения и рассмотрения нового типа катализаторов в других электрокаталитических реакциях. Двухкомпонентные катализаторы, содержащие Co и Fe, показывают хороший потенциал в дальнейшем исследовании этих материалов в реакции  $\text{NO}_3\text{RR}$ . Вывод об увеличении стабильности электроосажденного катализатора с добавлением триазинового производного имеет значение для синтеза широкого спектра подобных катализаторов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Анодирование поверхности аморфного сплава в определенном диапазоне изменения условий (плотность тока и время анодирования) в ИЖ ( $\text{BmimNTf}_2$ ) является эффективным способом получения оксидных гексагональных наноструктур на поверхности.
2. Аморфный сплав, модифицированный оксидными наноструктурами на основе  $\text{CoO}$ , значительно более эффективен (в 7 раз) в электрокаталитической реакции получения аммиака по сравнению с катализатором с естественным оксидом.
3. Увеличение коррозионной устойчивости поверхности сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ , содержащего оксидные наноструктуры, относительно очищенной от естественного оксида поверхности, и уменьшение сопротивления переносу заряда относительно исходной оксидной поверхности сплава определяется модифицированием поверхности гексагональными наночайками.
4. Введение триазинового производного (2,4-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазин) в качестве дополнительного слоя при синтезе осажденного катализатора на основе кобальта приводит к повышению стабильности катализатора в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.
5. Осажденные электрокатализаторы, содержащие совместно Co и Fe, и двухкомпонентные катализаторы, содержащие Co, Si и Fe, проявляют лучшие каталитические свойства в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов среди всех исследованных систем.

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

**Личный вклад автора.** Автором лично проведен сбор и систематический анализ литературы; найдены условия получения и синтезированы электрокатализаторы, содержащие наноструктуры, получены результаты всех электрохимических исследований и измерений, получены экспериментальные данные о свойствах и исследовании электрокатализаторов в тестовой реакции NO<sub>3</sub>RR, также самим соискателем проведено исследование методом электронной спектроскопии диффузного отражения, осуществлена обработка и интерпретация результатов, проведена подготовка материалов к публикациям и участию в конференциях. Исследование методами СЭМ, РСМА и РФА проведены при участии соискателя, и автор участвовал в обработке и интерпретации результатов методом РФЭС. В работах, опубликованных в соавторстве вклад И.И. Кузнецовой является определяющим и составляет от 20 до 55 %.

#### **Апробации работы и публикации**

Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 научных статьях общим объемом 7,1 печатных листов в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, и рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки):

- 1) **Kuznetsova I.I.**, Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Nesterenko S.N., Murashova E.V., Kustov L.M. Intermetallic Compound and Solid Solutions of Co<sub>75</sub>Me<sub>25</sub> (Me: Si, Fe, Cr) as Catalysts for the Electrochemical Reaction of Nitrate Conversion to Ammonia // International Journal of Molecular Sciences. – 2025. – Vol. 26. – № 4. – P. 1650 (1-16). 1.56 п.л. / Вклад автора 50%. DOI: 10.3390/ijms26041650 (JIF WoS 4.9).
- 2) **Kuznetsova I.I.**, Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Mashkin M.Yu., Kalmykov K.B., Kustov L.M. Enhancing Efficiency of Nitrate Reduction to Ammonia by Fe and Co Nanoparticle-Based Bimetallic Electrocatalyst // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Vol. 25. – № 13. – P. 7089 (1-17). 1.66 п.л. / Вклад автора 50%. DOI: 10.3390/ijms25137089 (JIF WoS 4.9).
- 3) Lebedeva O.K., Zakharov V.N., **Kuznetsova I.I.**, Kultin D.Yu., Chernyshev V.V., Kalmykov K.B., Savilov S.V., Dunaev S.F., Aslanov L.A., Kustov L.M. Green Synthesis of the Triazine Derivatives and their Application for the Benign Electrocatalytic Reaction of Nitrate Reduction to Ammonia // Chemistry – A European Journal. – Vol. 30. – № 55. – 2024. – P. e202402075 (1-8). 1.0 п.л. / Вклад автора 35%. DOI: 10.1002/chem.202402075 (JIF WoS 3.9).
- 4) **Кузнецова И.И.**, Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Перов Н.С., Кустов Л.М. Влияние микроструктуры поверхности на коррозионную устойчивость и магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта Co-Si-Fe-Cr-Al // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2024. – Т. 514. – № 1. – С. 50-58. 1.1 п.л. / Вклад автора 35%. DOI: 10.31857/S2686953524010052 (ИФ РИНЦ 1.007).

**Kuznetsova I.I.**, Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Perov N. S., Kustov L.M. Effect of Surface Microstructure on the Corrosion Resistance and Magnetic Properties of an Amorphous Cobalt-Based Co–Si–Fe–Cr–Al Alloy // *Doklady Chemistry*. – 2024. – Vol. 514. – № 2. – P. 35-41. 1.1 п.л. / Вклад автора 35%. DOI: 10.1134/s0012500823700222 (JIF WoS 0.8).

5) **Kuznetsova I.I.**, Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Perova N.N., Kalmykov K.B., Chernavskii P.A., Perov N.S., Kustov L.M. Is a 2D Nanostructured Surface Capable of Changing the Corrosion and Magnetic Properties of an Amorphous Alloy? // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 24. – № 17. – P. 13373 (1-13). 1.3 п.л. / Вклад автора 35%. DOI: 10.3390/ijms241713373 (JIF WoS 4.9).

6) **Kuznetsova I.I.**, Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Kalmykov K.B., Philippova S.E., Leonov A.V., Kustov L.M. Influence of Preliminary Anodization of Amorphous Alloy Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> in Ionic Liquid on Corrosion Resistance // *ECS Transactions*. – 2022. – Vol. 109. – № 14. – P. 87-94. 0.48 п.л. / Вклад автора 55%. DOI: 10.1149/10914.0087ecst (SJR 0.181).

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

#### *Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций*

1) **Кузнецова И.И.**, Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М. Модифицированные катализаторы на основе Fe-наночастиц для увеличения эффективности электрохимической реакции синтеза аммиака // V Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов (21-26 апреля 2025 г.). – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2025. – С. 781–782.

2) **Кузнецова И.И.**, Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Нестеренко С.Н., Кустов Л.М. Сплавы на основе кобальта и их применение в электрокаталитической реакции получения аммиака // XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы». – СПб.: НОВБЫТХИМ, 2024. – С. 324–324.

3) Zakharov V.N., **Kuznetsova I.I.**, Kultin D.Y., Lebedeva O.K., Kalmykov K.B., Chernyshev V.V., Kustov L.M., Aslanov L.A. Triazine derivatives in the reaction of

- electrochemical nitrate reduction // Book of abstracts. XXII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (October 7-12, 2024). – Vol. 7. – M.: «Admiral Print» LLC, 2024. – P. 92–92.
- 4) **Kuznetsova I.I.**, Kultin D.Y., Lebedeva O.K., Kustov L.M. Modified catalyst based on Co-nanoparticles to increase the efficiency of the electrochemical reaction of ammonia // Book of abstracts. XXII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (October 7-12, 2024). In 7 volumes. – Vol. 7. – M.: «Admiral Print» LLC, 2024. – P. 190–190.
- 5) **Kuznetsova I.I.**, Lebedeva O.K., Kultin D.Y., Kustov L.M., Dunaev S.F. Iron nanoparticles deposited on graphite in an electrocatalytic nitrate reduction reactions // Book of abstracts. XXII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (October 7-12, 2024). In 7 volumes. – Vol. 7. – M.: «Admiral Print» LLC, 2024. – P. 73–73.
- 6) **Kuznetsova I.I.**, Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Kustov L.M. Metals Deposited on Graphite in the Electrocatalytic Reaction of Reducing Nitrates to Ammonia. // (MCR-XII) XII International Conference «Scientific edition Mechanisms of Catalytic Reactions» (June 17-21 2024). – NSK.: BIC, 2024. – P. 259- 260.
- 7) Zakharov V.N., **Kuznetsova I.I.**, Kultin D.Yu, Lebedeva O.K., Kalmykov K.B., Chernyshev V.V., Kustov L.M., Aslanov L.A.. Hybrid Materials Based on Covalent Triazine Frameworks for the Process of Electrocatalytic Synthesis of Ammonia. // (MCR-XII) XII International Conference «Scientific Edition Mechanisms of Catalytic Reactions» (June 17-21 2024). – NSK.: BIC, 2024. – P. 304 - 304.
- 8) **Kuznetsova I.I.**, Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Kalmykov K.B., Kustov L.M. Co-Nanocatalysts in the Reaction of Electrochemical Reduction of Nitrates to Ammonia // Electrochemical Society Meeting Abstracts (Prime 2024). – The Electrochemical Society, Inc., 2024. – Vol. 22. – P. 1953-1953.
- 9) **Кузнецова И.И.**, Зырянов К.Д., Культин Д.Ю., Лебедева О.К., Калмыков К.Б., Кустов Л.М. Электрохимическое восстановление нитратов до аммиака на кобальтовых нанокатализаторах // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2024», серия Химия. – М.: Издательство ООО «МАКС Пресс». – С. 321-321.
- 10) **Kuznetsova I.I.**, Lebedeva O.K., Perova N.N., Kultin D.Yu., Chernavskii P.V., Perov N.S., Kustov L.M. Microstructure, Corrosion Resistance, and Magnetic Properties of Amorphous Alloy Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>4,5</sub>Al<sub>0,5</sub> before and after Corrosion // ECS Meeting Abstracts, серия МА2023. - The Electrochemical Society, Inc., 2024. – Vol. 1. – P. 1495-1495.
- 11) **Кузнецова И.И.**, Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Калмыков К.Б., Перов Н.С., Кустов Л.М. Микроструктура, коррозионная стойкость и магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта. // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2023», серия Химия. – М.: Издательство ООО "МАКС Пресс", 2023. – С. 975-975.

## Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Электрохимическое получение наноструктур в среде ионных жидкостей

Наноразмерные материалы, состоящие из наночастиц металлов (наночастицы) и сплавов (т.е. би- и многокомпонентные наночастицы) представляют большой интерес из-за их исключительных физических и химических свойств [1, 2, 3]. Свойства наночастиц могут существенно отличаться от свойств массивных катализаторов, а именно, наночастицы благодаря своему размеру и морфологии обладают уникальной химической активностью [4] и большей удельной площадью поверхности. Эти свойства можно изменять, регулируя размер и форму синтезируемых частиц. В сверхтонком оксидном слое, большинство атомов на поверхности доступны для прохождения реакции, что меняет свойства материала и расширяет их диапазон применения по сравнению с традиционными объемными оксидами [5, 6]. Типичный объемный оксид содержит кислородные вакансии, которые образуются в процессе его синтеза. Их наличие существенно изменяет электрические и оптические свойства металлооксидных полупроводников [7, 8]. Объемные оксиды металлов имеют ряд ограничений при использовании в электрокатализе, такие как небольшая удельная площадь поверхности, более низкая электропроводность и свободная поверхностная энергия. Оксидные наночастицы имеют иные оптические и электронные характеристики, низкие температуры плавления [9], отличные магнитные свойства [10], и особое электрохимическое поведение [11] по сравнению с массивными материалами. Наночастицы широко используются в катализе [12, 13], оптике [14], спектроскопии [15], фармацевтике [16] и многих других областях.

Поиск путей получения Au, Ag, Pd, Pt, Cu и других металлических наночастиц представляет собой быстро развивающуюся область исследований [17]. Контролируемый и воспроизводимый синтез наночастиц металлов с определенной морфологией и заданными размерами имеет большое значение для катализа [18]. Большая удельная поверхность наноструктур приводит к увеличению концентрации активных участков (активных центров). Каталитическая активность наночастиц зависит от их распределения по размеру, поверхностной атомной энергии и координационного числа активных металлов [19]. Преимущественное расположение атомов (углы, ребра или грани) является важнейшим параметром биметаллических и оксидных наноструктур [20]. Более мелкие наночастицы предпочтительнее в качестве катализаторов, однако, зависимость каталитической активности наночастиц от их размера не является универсальной, поскольку сверхмалые наноструктуры могут проявлять неметаллическое поведение и быть склонными к быстрому отравлению [21, 22, 23].

Небольшие металлические наночастицы могут объединяться в термодинамически более стабильные и крупные структуры (агрегация), поэтому необходима их стабилизация с помощью добавок, защищающих частицы от агрегации. Использование ионных жидкостей (ИЖ) для генерирования и стабилизации наночастиц металлов становится все более актуальным и востребованным. Ионная жидкость может использоваться как растворитель (среда синтеза наноструктур), который предотвращает агрегацию наночастиц и будет оказывать сильное влияние на морфологию образующихся частиц [24, 25].

В последние десятилетия ИЖ активно применяют в катализе, адсорбции, синтезе материалов, электрохимии, аналитической химии и в переработке биомассы [26-28]. Большой интерес к синтезу, физико-химическим свойствам и применению ионных жидкостей (ИЖ) основан на том, что относятся к «дизайнерским» растворителям в связи с их огромным структурным разнообразием, благодаря которому можно получать уникальные заданные настраиваемые физические и химические свойства [26, 29].

Наночастицы металлов получают в ИЖ различными способами: химическое восстановление, термическое разложение, напыление, облучение электронными пучками, микроволновый синтез, лазерную абляцию, физическое осаждение из паровой фазы и электроосаждение [30, 31]. Получение наночастиц металлов электрохимическими методами, такими как потенциостатическое и гальваностатическое осаждение, электрофоретическое осаждение, являются относительно простым и экологичным. Иногда электрохимические методы рассматривают как разновидность жидкофазных химических методов, когда электроны поставляются от внешнего источника [32]. Наночастицы, полученные электрохимическими методами, имеют такую же или более высокую каталитическую активность, чем полученные другими методами [33]. Использование ИЖ в качестве среды для электрохимического синтеза/осаждения позволяет осуществлять контролируемое формирование наночастиц под конкретную задачу с помощью упрощенных экспериментальных процедур с минимальным негативным воздействием на окружающую среду.

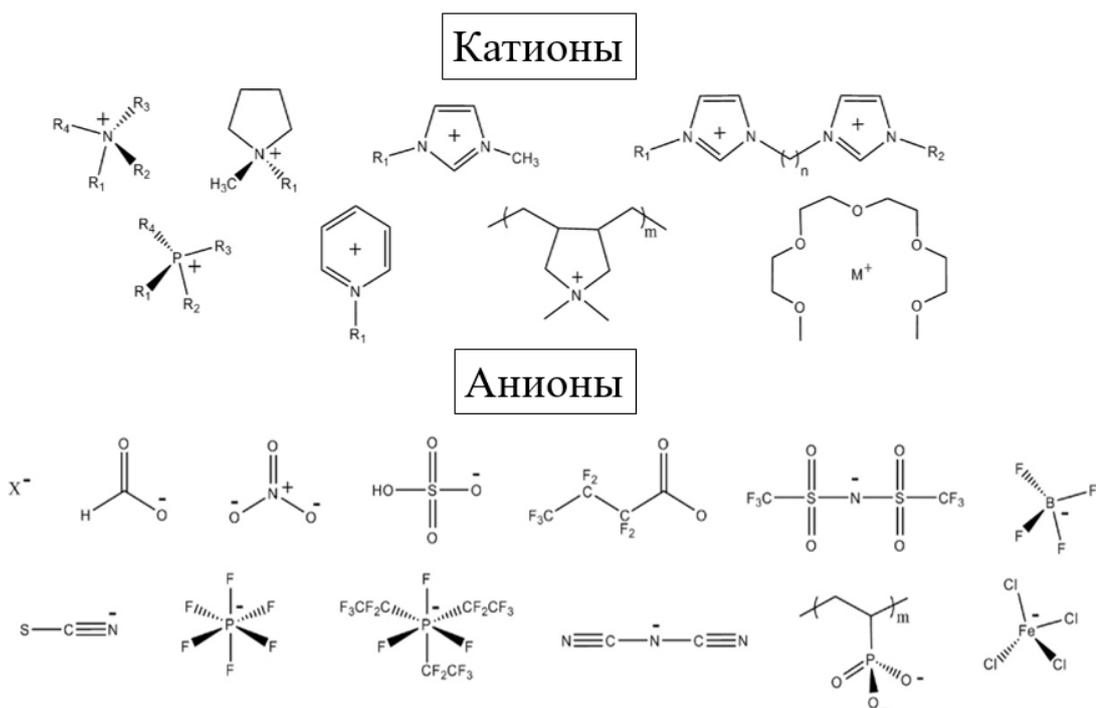
## **1.2. Влияние свойств ионных жидкостей на образование наноструктур**

Ионные жидкости представляют собой широкую группу органических солей различной структуры и свойств, используемых в преобразовании и хранении энергии, химическом анализе, процессах разделения, а также в получении нано- и микрочастиц. В материаловедении ионные жидкости применяются для синтеза в основном металлических наночастиц и 3D (объемных) полупроводниковых микрочастиц. Они служат структурирующим агентом или используются в качестве реакционной среды (растворителя), однако ИЖ могут играть роль соразтворителя или восстанавливающего и

поверхностно-модифицирующего реагента [34]. Они являются экологичными растворителями и не вызывают проблем с загрязнением окружающей среды из-за улетучивания растворителя при комнатной температуре [35, 36, 25].

ИЖ полностью состоят из ионов и сохраняют жидкое состояние в широком диапазоне температур [26]. Во многих случаях ионные жидкости являются текучими при комнатной температуре, и в этом случае их можно назвать ионными жидкостями комнатной температуры [37]. До настоящего времени также исследовались отдельные свойства ИЖ, включая транспортные свойства [38], смачивающую способность [39], самоорганизацию частиц на подложках на основе ИЖ [40], а также токсичность и их экологический след [41]. Благодаря своей структуре и структурно-зависимым свойствам, ионные жидкости могут быть полезной и перспективной группой соединений в синтезе металлических и полупроводниковых nano- и микрочастиц.

ИЖ в своем составе имеют катионы (Рисунок 1.1), которые представляют собой объемные, асимметричные аммониевые или фосфониевые соли, или гетероароматические частицы с низкой симметрией, слабыми межмолекулярными взаимодействиями и низкой плотностью заряда. Среди них соли 1,3-диалкилимидазолия остаются наиболее интенсивно исследуемыми. Для получения легкоплавкой соли выбор этих катионов является оптимальным [36, 42]. Обычно используемые анионы [43] - это галогениды  $[Cl^-]$ ,  $[Br^-]$ , гексафторфосфат  $[PF_6^-]$ , тетрафторборат  $[BF_4^-]$  и бис(трифторметансульфонил)имид  $[Tf_2N^-]$ , а типичные органические анионы - это алкилсульфат  $[ASO_4^-]$ , алкилсульфонат  $[ASO_3^-]$ , п-толуолсульфонат  $[Tos^-]$ , трифторацетат  $[CF_3COO^-]$  и т. д. [44].



**Рисунок 1.1.** Примеры катионов, которые часто используются в ИЖ [45].

Ионные жидкости привлекательны как потенциальные растворители по ряду причин [25, 26, 46, 47]:

- большая часть ИЖ - это прозрачные жидкости с относительно низкой вязкостью;
- они демонстрируют очень низкое давление паров в условиях окружающей среды и, таким образом, являются фактически нелетучими;
- ИЖ хорошие растворители для широкого круга неорганических, органических и полимерных материалов, и возможно их применение в качестве замены неводных полярных растворителей в двухфазных системах;
- благодаря тому, что они состоят из катиона и аниона, они обладают структурной гибкостью, которая недоступна для однокомпонентных молекулярных растворителей.

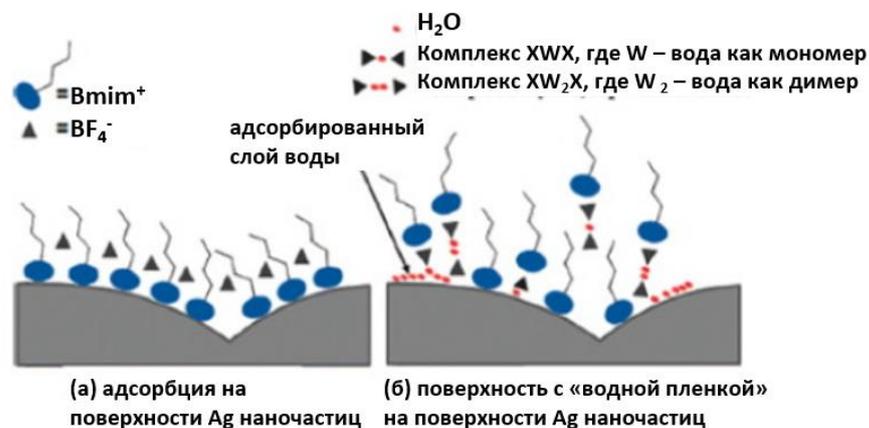
В дополнение к этим свойствам, их синтез отличается легкостью и коммерческой доступностью исходных реагентов.

ИЖ обладают уникальными свойствами, которые делают их пригодными для использования в качестве реакционной среды для синтеза наночастиц [48-50]. Для электрохимических способов важным фактором является высокая электропроводность и электрохимическая стабильность ИЖ. Большое окно электрохимической стабильности (широкий диапазон потенциалов, при которых электролит стабилен и не разлагается) делает возможным электроосаждение активных металлов (Li, Na, Mg, Al), получение которых из водных растворов невозможно. Низкое поверхностное натяжение ИЖ увеличивает скорость зародышеобразования, что приводит к получению более мелких частиц. Можно выделить три основных метода получения наночастиц в ИЖ:

- 1) Прямой синтез с использованием микроволн (микроволновый синтез, СВЧ-синтез). Ионные свойства и высокая полярность ИЖ являются причиной использования этих соединений в качестве среды для СВЧ реакции (полярность реакционной среды вызывает поглощение микроволновой энергии) [51, 52].
- 2) Физическое осаждение из паровой фазы в условиях высокого вакуума. Поскольку ИЖ имеют низкое давление паров, эти соединения используются в качестве реакционной среды [53, 54].
- 3) Электрохимическое получение при катодном и анодном воздействии [55, 56].

Вода в некотором количестве в зависимости от свойств ИЖ (гидрофобная или гидрофильная) присутствует в ИЖ в процессе синтеза и хранения. Поэтому важно учитывать ее влияние на стабилизацию нано- и микрочастиц в ИЖ. Было обнаружено, что присутствие воды оказывает сильное негативное влияние на стабильность частиц при их получении в ионных жидкостях [57, 58]. Вода разрушает слоистую структуру ИЖ (ионных

слоев), окружающих частицу (Рисунок 1.2) [59], а также жесткие ионные каналы ИЖ за счет образования водородных связей, как с катионами, так и с анионами [57]. Вода в гидрофильных ИЖ (1-бутил-3-метилимидазолия хлорид) может быть источником кислорода для синтеза наноструктур диоксида титана и способствовать росту их при анодировании [56].



**Рисунок 1.2.** Схематическое изображение влияния воды на взаимодействие ионной жидкости с поверхностью наночастиц серебра.

На основании изложенного выше можно заключить:

- ИЖ используются в качестве структурирующего агента или растворителя для формирования металлических/полупроводниковых частиц;
- в основном используются имидазолиевые ИЖ из-за хороших физико-химических и транспортных (вязкость и электропроводность) свойств;
- растущие металлические частицы стабилизируются стерическим и электростатическим взаимодействием с ИЖ, а также за счет сольватации.

Преимущества использования ИЖ в синтезе наночастиц [60]:

- 1) ИЖ могут быть сконструированы таким образом, чтобы они легко растворяли минеральные соли (как прекурсор для синтеза наночастиц) [61].
- 2) ИЖ можно выбрать таким образом, чтобы синтез можно было проводить с использованием полярных/ионных компонентов без воды (как полярного растворителя). Синтез в отсутствие воды может предотвратить образование гидроксидов или водных оксидов [62].
- 3) ИЖ имеют низкое поверхностное натяжение, что увеличивает скорость зародышеобразования. Это приводит к образованию наночастиц меньшего размера [63].
- 4) Благодаря наличию катионов и анионов ионные жидкости могут образовывать электростатическую оболочку вокруг наночастиц, что препятствует их агрегации в

более крупные микроstructures. Кроме того, наночастицы стабилизируются координационной связью через катион или анион (ионная или ковалентная связь). Катионы или анионы с длинными алкильными цепями стабилизируют наночастицы в растворе [64, 65].

5) ИЖ способны образовывать водородные связи (протонные ионные жидкости и ионные жидкости с функциональными ОН-группами в структуре). В этих случаях ионные жидкости известны как супрамолекулярные растворители. ИЖ могут использоваться в синтезе наночастиц с морфологическим контролем [66, 67].

6) ИЖ с гидроксильной группой используются одновременно как восстановители, растворители и стабилизаторы для наночастиц [68, 69].

7) В зависимости от типа жидкости, используемой в качестве реакционной среды для синтеза, полученные наноматериалы могут быть водорастворимыми или нерастворимыми. Поэтому, изменяя свойства ИЖ, можно придать синтезированным наночастицам гидрофильность или гидрофобность [70, 71].

8) ИЖ — это «зеленые» растворители. Эти соединения нелетучие, нетоксичные и не подвергаются разложению в широком окне потенциалов при электролизе. Использование вспомогательных растворителей и сепараторов в среде ИЖ необязательно.

### **1.3. Электрохимические методы получения наночастиц**

#### **1.3.1. Возможности применения электрохимических методов для получения наночастиц**

Исследовано множество различных методов селективного получения различных наноструктурированных соединений и материалов с требуемыми свойствами [72]. Эти методы можно разделить на физические, химические, электрохимические, биохимические и другие. В последние годы наблюдается значительный рост числа публикаций, посвященных синтезу наночастиц переходных металлов и их оксидов в ИЖ. Это связано с появлением новых физических методов, позволяющих получать ранее недоступную информацию о свойствах и составе наноструктур, а также поиском новых областей применения этих нанообъектов в электронике, оптике, химии и медицине.

Электрохимический синтез предлагает эффективный и универсальный путь для получения различных типов наноструктур: нуль-мерные (0D) частицы (например, квантовые точки или частицы типа ядро-оболочка), одномерные (1D) фрагменты (нанопроволоки; наностержни; нанотрубки, включая углеродные и оксидные материалы; наноленты и т. д.); двумерные (2D) материалы (плоские структуры, самоорганизующиеся

монослои, нанодиски, графен); трехмерные (3D) структуры (дендритные структуры и т. д.) [48].

Преимущества электрохимических методов по сравнению с другими решениями включают:

- 1) контроль толщины пленки, однородности и скорости осаждения;
- 2) возможность контроля формы наночастиц;
- 3) возможность осаждения частиц/пленок на подложках со сложной формой.

Ионные жидкости, которые являются электрохимически стабильными, нелетучими и высокопроводящими растворителями, предлагаются в качестве потенциальной замены водных или неводных электролитов, особенно токсичных. Ионные жидкости в электрохимии позволяют формировать нанокристаллические осадки металлов с размером частиц, регулируемым путем изменения электрохимических параметров процесса, состава ванны, применения импульсного электроосаждения. Однако процессы электроосаждения в присутствии ионных жидкостей приводят к более низкой скорости осаждения из-за гораздо более высокой вязкости ионных жидкостей по сравнению с электролитами, как на водной, так и на неводной основе [34]. Замена обычных водных растворов электролитов на ионные жидкости при использовании анодирования делает возможным модифицирование поверхности металлов и их сплавов, которое нельзя выполнить в водных растворах.

### **1.3.2. Получение наноструктур на поверхности благородных металлов анодированием**

Согласно ГОСТ ISO/TS 80004-4-2016 только материалы, у которых поверхности преднамеренно модифицированы или структурированы с целью получения морфологической или химической неоднородности в нанодиапазоне, следует относить к наноструктурированным. В присутствии наноструктур происходит изменение в процессе переноса заряда в электроде и меняется электропроводность [73].

Можно использовать два потенциальных подхода к синтезу материалов с поверхностными наноструктурами:

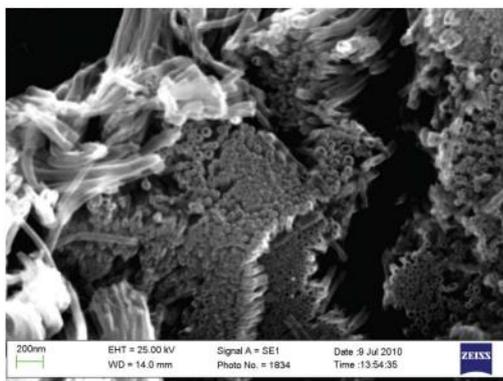
- 1) синтез наноструктурированных активных оксидных материалов и их нанесение на подложки;
- 2) непосредственное выращивание активных оксидных материалов на поверхности электродов и устройств.

Различные типы наноструктур (0D, 1D, 2D и 3D) демонстрируют такие преимущества в электрокатализе, как селективность, увеличение удельной площади поверхности за счет размера и формы наночастиц, оптимальное отношение длины к

диаметру (1D), высокое отношение поверхности к объему и высокая проводимость (2D), высокая плотность активных мест и открытые каналы для массопереноса (3D). Но наличие наноструктур имеет и ряд ограничений из-за нежелательной структуризации, сложных процедур синтеза, ограниченного массопереноса и нестабильности.

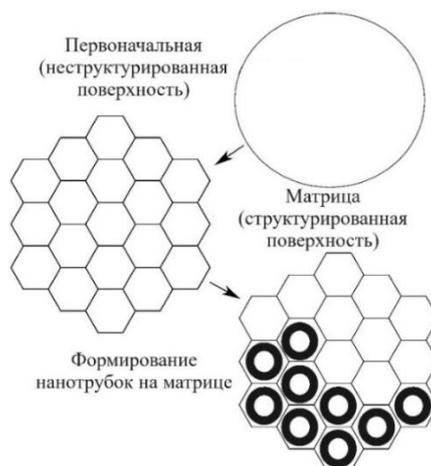
Для оксидов кобальта получены наноструктуры с разной морфологией: наночешуйки [50], нанопроволоки [74], наночешуйки [75] или нанотрубки [76]. В отличие от металлического электрода, покрытого методом пропитки или распыления смесью активных/связующих/проводящих материалов, напрямую выращенные оксидные материалы на подложке (например, фольга Cu или Ti) могут повысить электропроводность из-за тесного контакта между оксидным слоем и поверхностью металла и отсутствия инертного связующего компонента [77, 78].

Анодирование может приводить к полировке, травлению, образованию питтингов на поверхности металлов и сплавов, либо к образованию поверхностных оксидных слоев и солевых пленок [49]. При анодировании металлов и сплавов в растворах электролитов протекают различные электрохимические и химические реакции. Неблагородные металлы при анодировании покрываются слоями собственных оксидов или пленками других соединений, образующихся на воздухе (гидроксиды, карбонаты, сульфиды и т. д.) [79]. При этом на поверхности возможно образование наноразмерных оксидных структур [80]. Большое количество исследований проведено с целью получения оксидных титановых наноструктур на поверхности металлического титана [81, 82]. Например, добавление пропиленгликоля к  $\text{VimCl}$  (1:1) приводит к образованию слоев нанотрубок диоксида титана на поверхности металла при воздействии тока  $I = 1\text{--}3\text{ мА}$  ( $S = 0,4\text{ см}^2$ ) в течение от 10 до 20 мин (Рисунок 1.3) [82].



**Рисунок 1.3.** СЭМ-изображения нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , анодирование при  $I = 1\text{--}3\text{ мА}$  ( $S = 0,4\text{ см}^2$ ) в течение от 10 до 20 мин.

Механизм образования нанотрубок из изначально неструктурированной поверхности титанового электрода можно представить следующим образом (Рисунок 1.4) [83]:



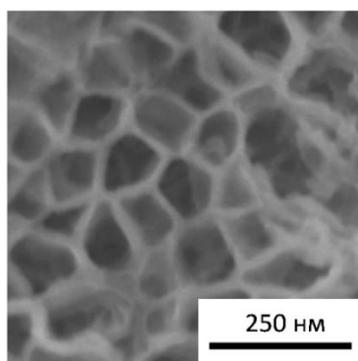
**Рисунок 1.4.** Этапы формирования нанотрубок на неструктурированной поверхности титанового электрода.

Формирование нанотрубок титана можно разделить на два этапа:

- 1) Первой стадией механизма роста нанотрубок диоксида титана является образование на поверхности гексагональных упорядоченных ячеек.
- 2) Дальнейший рост нанотрубок связан с электрохимическим растворением титана на дне ячейки и осаждением оксида на боковых стенках вблизи дна.

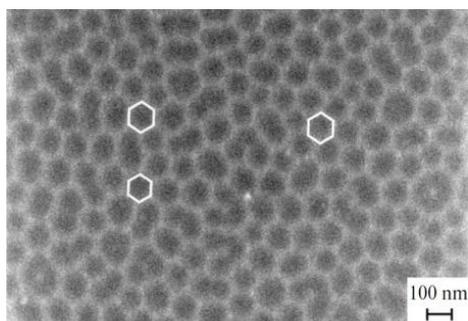
Росту нанотрубок способствует особый экспериментальный режим, который находится вблизи критической области, т.е. границы между значениями параметров процесса, соответствующими электрополировке (где возможно только формирование гексагональных ячеек) и анодированию (где происходит рост нанотрубок) [83].

Присутствие кремния в материалах при анодировании способствует образованию нанопор. В работе [84] анодирование поверхности кремния в среде ИЖ - ([RMIM][X], R = H, Bu; X =  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) в гальваностатических условиях приводило к получению пористой поверхности. Изменение времени воздействия и плотности тока, а также наличие воды (оптимальное содержание 1%) влияло на морфологию полученных наноструктур (Рисунок 1.5).



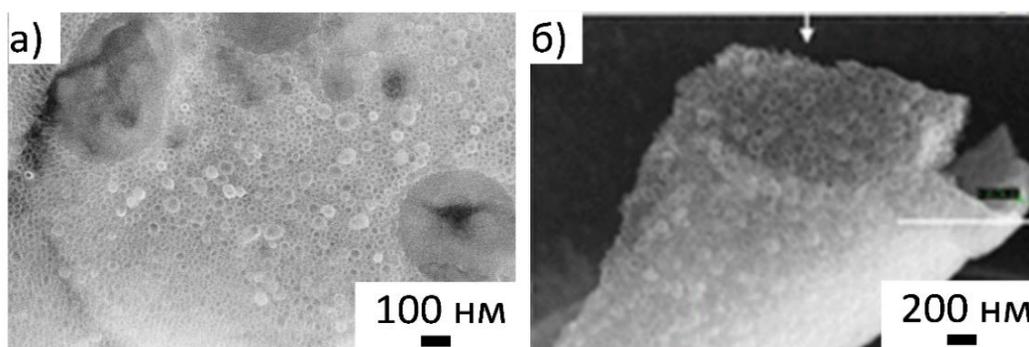
**Рисунок 1.5.** СЭМ-изображение пористого кремния, полученного анодированием в НММ ВF<sub>4</sub> (сод. Н<sub>2</sub>О мас. 1%) в течение 1 часа при плотности тока 24 мА/см<sup>2</sup>.

Описаны оксидные структуры, полученные для других металлов: W [85]; Ni [50]; Zn [86] в том числе на поверхности многокомпонентных аморфных сплавов, например,  $Zr_{67}Ni_{30}Si_3$  (Рисунок 1.6).



**Рисунок 1.6.** СЭМ - изображение поверхности аморфного сплава  $Zr_{67}Ni_{30}Si_3$ , полученного после анодирования в ионной жидкости  $VmimNTf_2$  ( $I=2$  мА;  $S=0,4$  см<sup>2</sup>) в течение 300 с [50, 87].

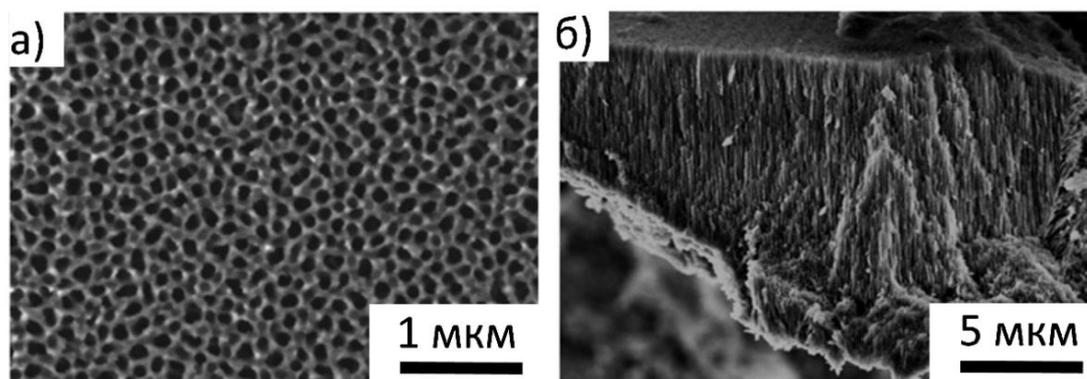
Помимо сплава на основе циркония были получены нанотрубки и наноячейки на поверхности аморфного сплава  $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$  в среде 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората при анодировании ( $j = 12,5$  мА/см<sup>2</sup>) после предварительной подготовки, которая заключалась в травлении поверхности с естественным оксидом в бензойной кислоте или в механической шлифовке исходной поверхности сплава. Образование нанотрубок или наноячеек наблюдалось только при частичном удалении естественного оксидного слоя (Рисунок 1.7) [76, 88].



**Рисунок 1.7.** СЭМ - изображения аморфного сплава  $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ , полученные после предварительной обработки 3,2%-ной бензойной кислотой с последующим анодированием в  $VmimNTf_2$  в течение 100 с: а) морфология поверхности с нанотрубками; б) увеличенное изображение свернувшейся тонкой оксидной пленки, на которой видны нанотрубки [76].

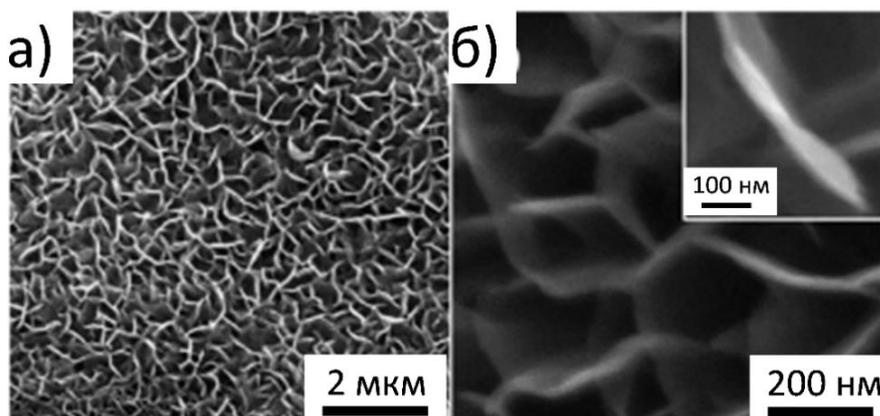
Данных по получению оксидных кобальтовых наноструктур анодированием крайне мало [90]. Основная трудность анодирования кобальта неразрывно связана с тем, что оксиды кобальта обладают высокой электрокаталитической активностью по отношению к окислению воды. Другими словами, предпочтительной реакцией является окисление воды

при сравнительно низком потенциале, а не анодирование. Это препятствует применению высоких напряжений анодирования (обычно около 10 В) для выращивания оксида и установления условий самоорганизации. Тем не менее, анодированием были получены оксидные слои  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Рисунок 1.8), выращенные в оптимизированных условиях анодирования (смешанный раствор глицерина и этиленгликоля с объемным соотношением 3:1, содержащий 3 М  $\text{H}_2\text{O}$  и 0,54 М  $\text{NH}_4\text{F}$ , анодирование при 50 В, 0 °С в течение 16 ч) [90].



**Рисунок 1.8.** Изображения СЭМ нанопористого анодного слоя  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : а) вид сверху; б) вид сбоку.

Были получены ультратонкие и упорядоченные структуры  $\text{CoO}$  методом гальваностатического осаждения (Рисунок 1.9) [91]. Наноленты  $\text{CoO}$  равномерно выращиваются на подложке из вспененного никеля и имеют упорядоченный характер роста. Увеличенное СЭМ- изображение на рисунке 1.9 показывает, что наноленты  $\text{CoO}$  регулярно соединяются друг с другом и выращиваются почти вертикально на подложке.

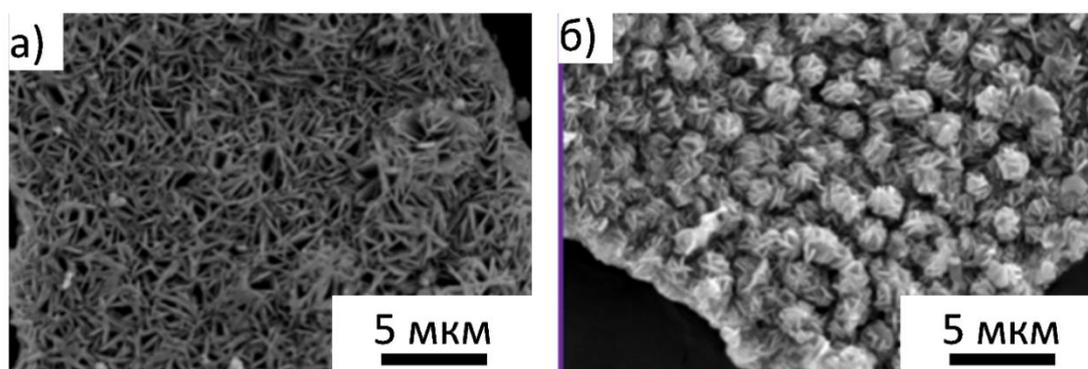


**Рисунок 1.9.** Фотографии СЭМ нанолент  $\text{CoO}$ , выращенных на подложке из вспененного никеля: а) общий вид поверхности; б) увеличенное изображение.

### 1.3.3. Получение наноструктур из неблагородных металлов электроосаждением

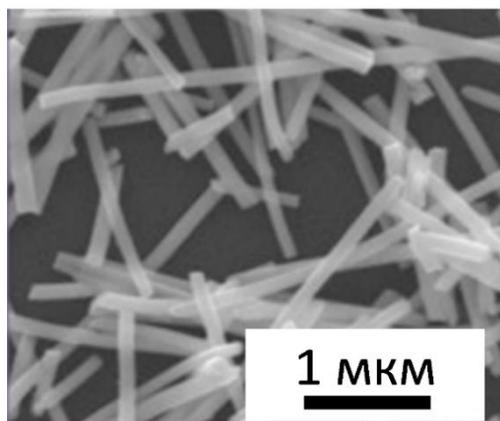
ИЖ можно использовать как растворитель комплексных соединений, содержащих металл, восстановлением которых (восстановление  $\text{LiBH}_4$  и  $\text{NaBH}_4$  при температуре, ультразвуковое и микроволновое облучение, гидротермальный метод) получают наночастицы металлов. Также ИЖ используют в качестве электролита при получении наночастиц электрохимическими методами [92]. Наночастицы переходных металлов получают при электровосстановлении их из прекурсоров, содержащих необходимый металл. Наночастицы кобальта различной морфологии успешно получают из водных растворов [93].

Предложен метод электроосаждения наночастиц Cu и Al из растворов солей меди и алюминия в трифторметансульфонате 1-бутил-1-метилпирролидиния ( $\text{BMPyTfO}$ ) и бис(трифторметансульфонил)имиде 1-бутил-1-метилпирролидиния ( $\text{BMPyNTf}_2$ ) на обычных твердых электродах. Эти растворители позволяют формировать блестящие, плотные и с хорошей адгезией наноструктурированные осадки Al и Cu с очень мелкими кристаллитами (30 и 40 нм). Адсорбция катиона ИЖ на подложках и растущие зародыши препятствуют дальнейшему росту кристаллитов [94]. Были получены наноразмерные частицы никеля электроосаждением из ионной жидкости этиленгликоль/холинхлорид ( $\text{EG/ChCl}$ ) при потенциале -1,0 В. Нанокристаллический слой Ni имеет средний размер зерна около 6 нм и кубическую кристаллическую структуру. Обнаружено, что некоторые зерна Ni растут на границах зерен подложки из латуни, и прочно связаны с ней [95]. Наночастицы металлов синтезируют в основном в ионных жидкостях  $\text{C}_4\text{C}_1\text{ImPF}_6$ ,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{ImBF}_4$ ,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{ImCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{C}_1\text{ImNTf}_2$  и  $\text{C}_4\text{C}_1\text{ImNTf}_2$ . ИЖ на основе имидазолия играют важную роль в формировании и стабилизации наночастиц. Размеры полученных металлических наночастиц в ИЖ составляли: от 5,2 нм (Fe) [96], от 14 нм (Co) [97], 3,5–9,5 нм (Cu) [98] и 5,1–5,9 нм для Ni [99] (Рисунок 1.10).



**Рисунок 1.10.** СЭМ-изображения полученных частиц  $\text{CuS}$  при температуре реакции: а)  $140^\circ\text{C}$ ; б)  $160^\circ\text{C}$  при  $t = 1$  час в  $(\text{C}_4\text{Py})_2\text{Cu}_{0,39}\text{Co}_{0,61}\text{Cl}_4$ .

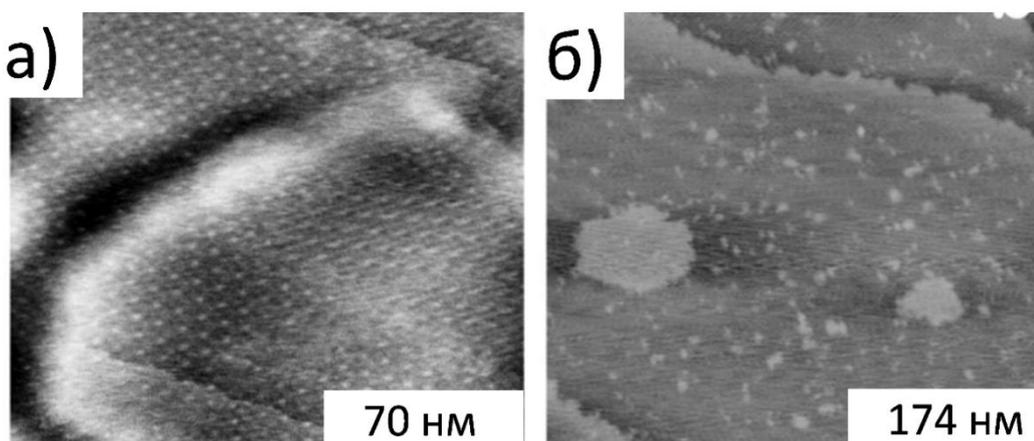
Биметаллические наноструктуры в виде наностержней (Рисунок 1.11) были получены путем электроосаждения CoPt во внутреннюю часть каналов поликарбонатных мембран, которые предварительно были заполнены эмульсией (66,5 мас. % водного раствора CoPt, 5,0 мас. % BmimPF<sub>6</sub> и 28,5 мас. % Triton X-100) [100].



**Рисунок 1.11.** СЭМ – изображение наностержней CoPt при потенциостатическом осаждении при  $E = -1,05$  В.

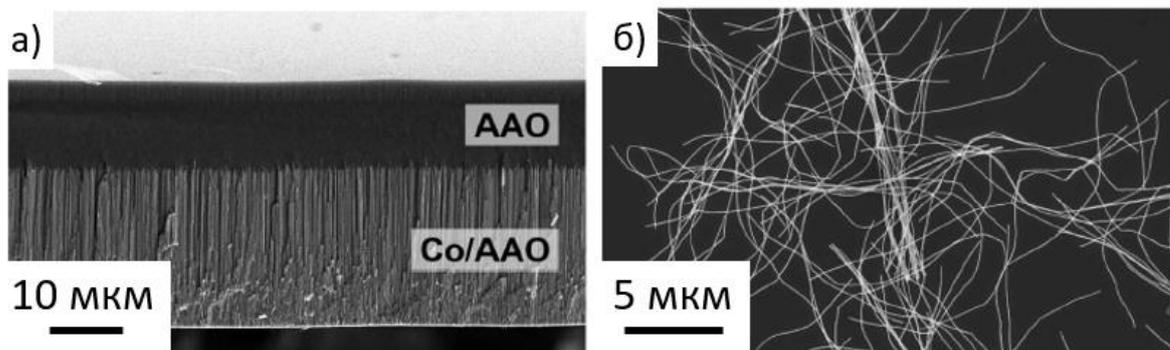
Для синтеза наночастиц часто используются специфичные ИЖ. Например, наночастицы кобальта получены при восстановлении H<sub>2</sub> из ( $\eta^4$ -1,5-циклооктадиен)( $\eta^3$ -циклооктадиенил) кобальта (I) Co(COD)(COE) в имидазолиевых ИЖ: C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>ImNTf<sub>2</sub> и C<sub>1</sub>C<sub>14</sub>ImNTf<sub>2</sub> [101].

Электроосаждение Ni и Co совместно с Al на подложке из золота в среде ИЖ: AlCl<sub>3</sub><sup>-</sup> VMIm<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> при пониженном потенциале (для Ni от -0,5 В до 0,11 В отн. Ni/Ni(II)) и более низком потенциале для Co (до -0,15 В отн. Co/Co(II)) показало наличие упорядоченной сверхструктуры у Ni и «островки зародышеобразования» частиц для Co (Рисунок 1.12) [96].



**Рисунок 1.12.** СТМ-изображения двумерного зародышеобразования Ni и Co на Au(111): а) муаровая картина монослоя Ni, электроосажденного при  $E = 0,11$  В отн. Ni/Ni(II); б) островки Co с радиусами от 2 до 6 нм Au(111) при потенциале  $E = -0,15$  В отн. Co/Co(II).

В работе [102] электроосаждение Co-нанопроволок проводили из водного электролита (1,3 М CoSO<sub>4</sub> и 0,65 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) с использованием матриц из оксида алюминия (AAO) с упорядоченным расположением пор, полученных на основе Al-фольги в многостадийном процессе анодирования. Осаждение кобальта в поры матрицы осуществляли при  $E = -0,95$  В, и затем растворяли носитель в NaOH с получением тонких Co-нанопроволок (Рисунок 1.13).



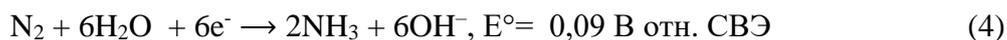
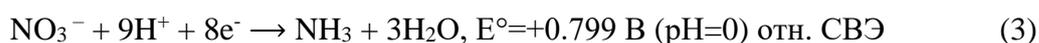
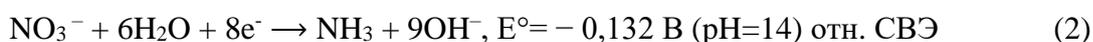
**Рисунок 1.13.** СЭМ – изображение Co-нанопроволок при потенциостатическом осаждении при  $E = -0,95$  В: а) поперечное сечение, показывающее рост нанотрубок; б) Co-нанотрубки после растворения матрицы оксида алюминия.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что активное изучение особенностей электроосаждения наноструктур из неблагородных металлов, в том числе кобальта, в среде ИЖ и водных средах является актуальным и востребованным. Как правило, наночастицы наносят на инертные и пористые подложки (мезопоры алюминия, пеноникель, графен и т.д.), морфология наноструктур определяется выбором электролита (ИЖ) и условиями (потенциал/плотность тока) осаждения. При анодировании поверхности сплавов в среде ИЖ можно получить наноструктуры в форме гексагональных ячеек (характерно для аморфных сплавов) или нанотрубок. Получение наноструктур открывает широкие возможности для создания катализаторов, как для классического катализа, так и фотокатализа и электрокатализа. В следующем разделе приводятся положения выбора и описание тестовой электрокаталитической реакции, предложенной для испытания нанокатализаторов, синтезированных в данной работе.

## 1.4. Реакции электровосстановления азотсодержащих соединений

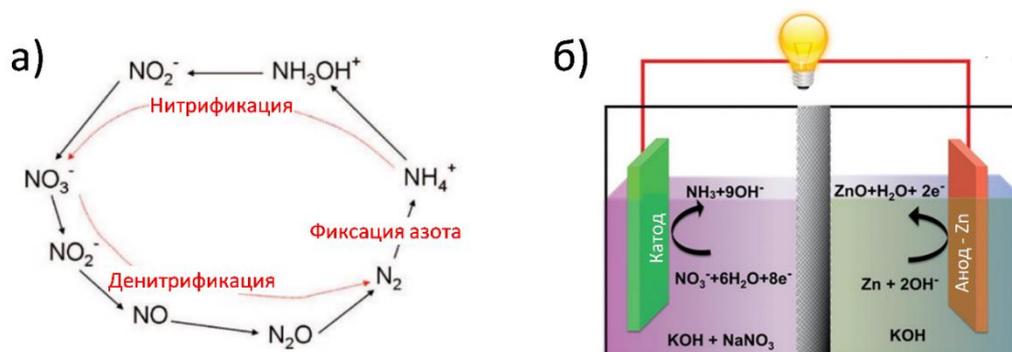
### 1.4.1. Востребованность и актуальность электрокаталитических реакций, связанных с получением аммиака

Аммиак ( $\text{NH}_3$ ) является важнейшим сырьем для искусственных удобрений и различных реактивов, а также одним из наиболее перспективных безуглеродных энергоносителей [103, 104]. В настоящее время промышленный синтез  $\text{NH}_3$  в значительной степени зависит от энергоемкого и интенсивного по выбросам углерода процесса Габера-Боша [105-107]. В промышленности водород для синтеза в основном получают в высокотемпературных реакциях между  $\text{H}_2\text{O}$  и углеродсодержащими соединениями, например,  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , и процесс характеризуется большим потреблением энергии и значительным выбросом  $\text{CO}_2$ , что составляет 2% мирового потребления энергии и 1-1.5% антропогенного выброса парниковых газов [107-111]. В качестве альтернативного процесса можно осуществить электрохимическое преобразование  $\text{N}_2$  в  $\text{NH}_3$  (NRR) с использованием воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве источника водорода. Реакция протекает в мягких условиях и для ее проведения можно использовать электроэнергию, получаемую из таких источников как ветер и солнечная энергия [112-114]. Для получения аммиака электровосстановление азота термодинамически более благоприятно, чем электровосстановление  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ) и  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{NO}_2\text{RR}$ ) (уравнения (1)–(4)). Тем не менее, восстановление  $\text{N}_2$  имеет низкую кинетику из-за высокой энергии диссоциации тройной связи  $\text{N}\equiv\text{N}$  (945 кДж/моль) и низкой растворимости  $\text{N}_2$  в воде. По сравнению с  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  имеют гораздо более низкую энергию диссоциации связи  $\text{N}-\text{O}$  (204 кДж/моль) и значительно большую растворимость в водных электролитах, что благоприятствует протеканию  $\text{NO}_3\text{RR}/\text{NO}_2\text{RR}$  [111, 112]. Потенциал восстановления нитрата до азота и аммиака зависит от pH [113]:



Несмотря на то, что синтез Габера-Боша используют для получения  $\text{NH}_3$ , в результате промышленной деятельности в окружающей среде увеличивается количество окисленного азота ( $\text{NO}_3^-$ ). Нитраты хорошо растворимы в воде, и значительная их часть накапливается в источниках водоснабжения. Повышение и накопление  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  в грунтовых, сельскохозяйственных и промышленных сточных водах, почве и воздухе

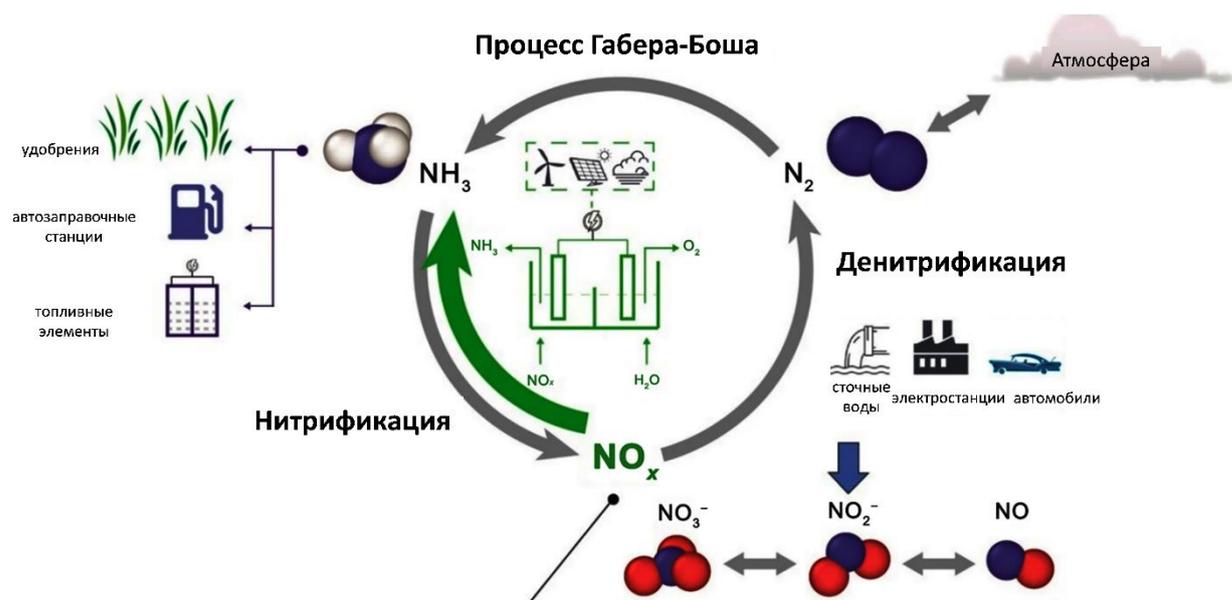
происходит в результате антропогенного воздействия на среду [104, 115-122]. Дисбаланс в сторону образования азотсодержащих соединений ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$  и др.) в цикле превращения азота в природе, может представлять непосредственную угрозу или усугублять проблемы, связанные с круговоротом азота (Рисунок 1.14) [123]. Нитрит- и нитрат-ионы при повышенном содержании являются токсичными, и поэтому уменьшение их содержания контролируется. Согласно литературным данным, в настоящее время ведется интенсивная работа по изучению полного цикла превращений соединений азота, а особенно  $\text{NO}$  и нитратов в аммиак [115-117].



**Рисунок 1.14.** а) Схема превращений между восстановленными и окисленными формами химически активного азота на протяжении всего азотного цикла. Для простоты здесь показаны только азотсодержащие соединения [115]. б) Принципиальная схема катодной и анодной реакций в топливном элементе, содержащем нитрат-ионы [118].

Использование  $\text{NO}_3^-$  в качестве прекурсора для получения аммиака может быть предложено в качестве экономичного пути устранения загрязнения окружающей среды и получения полезного продукта реакции. Кроме того, реакция восстановления нитратов может быть использована в топливных элементах (Рисунок 1.14б) [118].

В заключении этого раздела приведена иллюстративная схема (Рисунок 1.15) азотного цикла и концепции электрокаталитического восстановления  $\text{NO}_3^-$ , представленная в работе [124]. Рисунок в наглядной форме демонстрирует указанное выше и упрощает понимание экологических проблем, связанных с загрязнениями нитратами окружающей среды.



**Рисунок 1.15.** Упрощенная схема азотного цикла и концепция электрокаталитического восстановления  $NO_3^-$  для устойчивого азотного цикла.

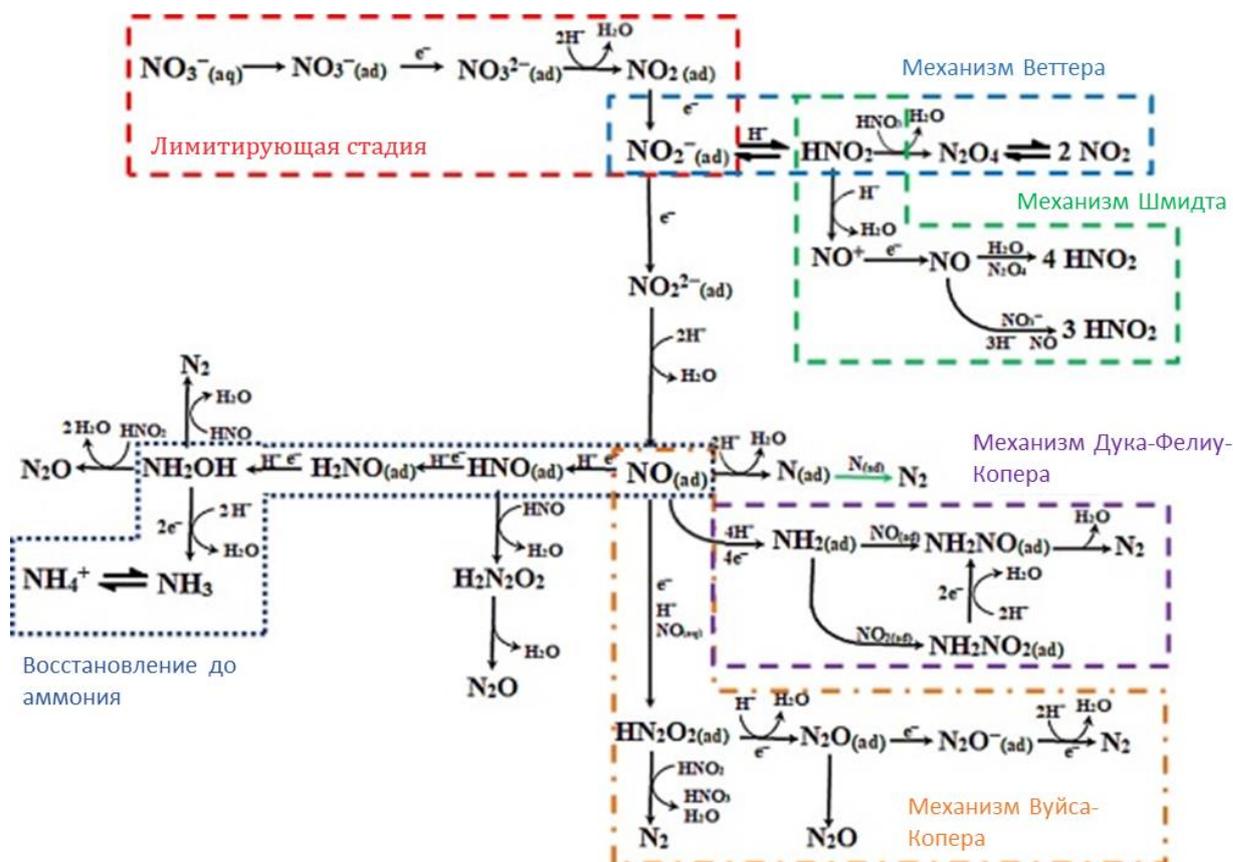
Чтобы свести к минимуму неблагоприятное воздействие нитратов на здоровье, Всемирная организация здравоохранения [125] установила рекомендуемый максимальный уровень загрязняющего вещества  $NO_3^-$  в 50 мг/л (0,8 мМ) в питьевой воде.

#### 1.4.2. Механизм реакции электрокаталитического восстановления нитрат-ионов

Восстановление  $NO_3^-$  в  $NH_3$  представляет собой сложный процесс переноса восьми электронов (реакции 2 и 3) с образованием многочисленных высоко реакционноспособных и нестабильных промежуточных продуктов [121, 126-129]. В литературе рассматривают разные механизмы реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов, которые зависят от pH, концентрации нитрата, материала катода, потенциала и присутствия посторонних ионов [126, 129-132]. Восстановление нитрат-ионов лимитируется адсорбционно-десорбционным равновесием, поскольку нитрат-ион демонстрирует низкое сродство с переходными металлами в водных электролитах из-за симметричной ( $D_{3h}$ ) резонансной структуры и прочной водородной связи с  $H_2O$  [129, 133].

Можно выделить два пути протекания реакции получения аммиака из нитрат-ионов, названные прямым электрокаталитическим восстановлением и непрямым автокаталитическим восстановлением [134]. Реакционные пути без участия нитрата в переносе электронов называют непрямым восстановлением. Прямой механизм включает непосредственное восстановление  $NO_3^-$  электронами или реакцию  $NO_3^-$  и интермедиатов с адсорбированным водородом [132], который образуется на поверхности электрода в результате электролиза воды. Прямой механизм реакции должен осуществляться в

условиях низкой концентрации нитратов, в то время как непрямой механизм требует высоких концентраций [130, 134]. Схему реакции можно представить следующим образом (Рисунок 1.16).



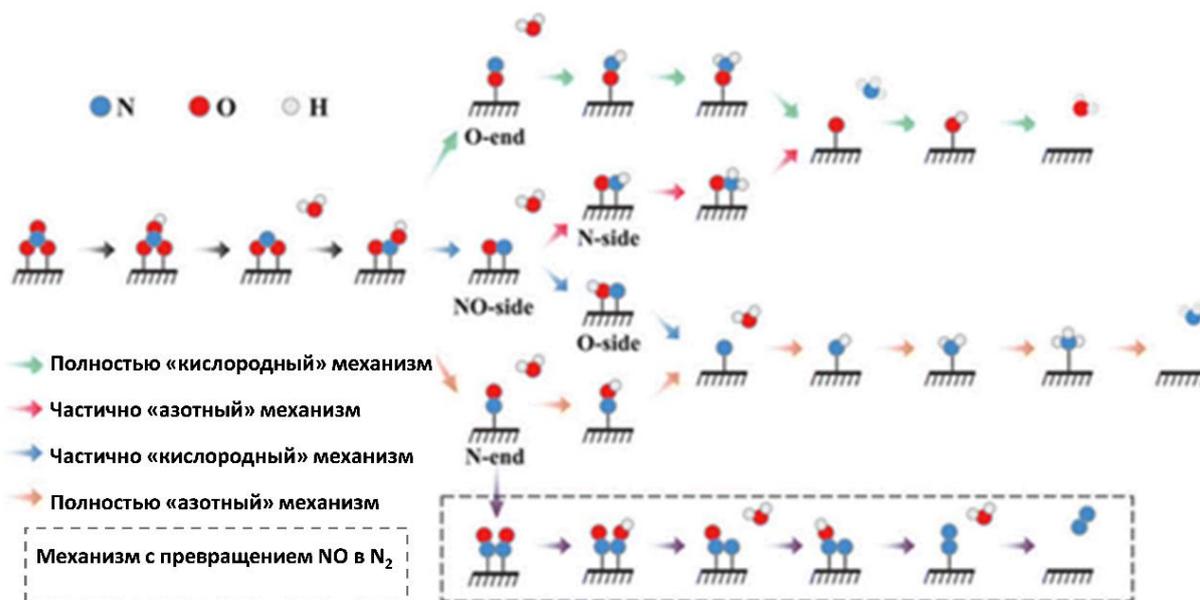
**Рисунок 1.16.** Последовательность реакций для электрохимического восстановления нитрата в воде.

Общий механизм объединяет механизмы отдельных стадий (Рисунок 1.16), а именно: лимитирующая стадия, механизм Веттера, механизм Шмида, механизм Дука-Фелиу-Копера, механизм Вуйса-Копера и восстановление до аммиака [121]. В зависимости от условий протекания реакции, получаются различные продукты.

Лимитирующей стадией является превращение нитрат-ионов в нитрит-ион [135]. Сначала  $\text{NO}_3^-$  адсорбируется на поверхности катализатора с образованием  $\text{NO}_3^-(\text{адс.})$ , который затем принимает прямое участие в переносе электрона с образованием частицы  $\text{NO}_3^{2-}(\text{адс.})$ . В результате последовательных стадий получается адсорбированный аммиак, который десорбируется с образованием  $\text{NH}_3(\text{г})$  в щелочной/нейтральной среде или  $\text{NH}_4^+$  в кислой среде. В нейтральной и щелочной среде восстановление  $\text{NO}_3^-$  сопровождается участием атомарного водорода ( $\text{H}_{\text{адс}}$ ). Атомарный водород – сильный восстановитель ( $E(\text{H}^+/\text{H}) = -2,31 \text{ В}$  относительно СВЭ) и может восстанавливать адсорбированные интермедиаты:  $\text{NO}_3^{2-}(\text{адс.})$ ,  $\text{NO}_2^{2-}(\text{адс.})$ ,  $\text{NO}(\text{адс.})$ ,  $\text{HNO}(\text{адс.})$ . При этом образование связей N–H,

более вероятно, чем образование связей N-N, в результате чего основным продуктом является  $\text{NH}_3$  [132].

Путь реакции зависит от катализатора. Для катализаторов на основе меди основываясь на теории функционала плотности (DFT) [126] был определен наиболее вероятный «азотный» путь реакции:  $\text{NO}_3^- \rightarrow * \text{NO}_3 \rightarrow * \text{NO}_2 \rightarrow * \text{NO} \rightarrow * \text{NOH} \rightarrow * \text{NHOH} \rightarrow * \text{NH} \rightarrow * \text{NH}_2 \rightarrow * \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$  (Рисунок 1.17). Для катализаторов на основе титана предложен другой «азотный» путь:  $\text{NO}_3^- \rightarrow * \text{NO}_3 \rightarrow * \text{NO}_2 \rightarrow * \text{HNO}_2 \rightarrow * \text{NO} \rightarrow * \text{HNO} \rightarrow * \text{H}_2\text{NO} \rightarrow * \text{HNO} \rightarrow * \text{O} \rightarrow * \text{OH}$  (\*указаны адсорбированные молекулы) [136].



**Рисунок 1.17.** Схематическое изображение возможных путей реакции электрокаталитического восстановления нитрат-ионов на катализаторах с различными продуктами реакции.

Процесс электрохимического восстановления атомарным водородом осуществляется при низком перенапряжении, что позволяет подавить побочные реакции [133]. Из-за высокой энергии низшей незанятой орбитали  $\text{NO}_3^-$  компоненты катализатора восстановления (переходные металлы) должны иметь уровень энергии, аналогичный LUMO (низшая незанятая молекулярная орбиталь)  $\pi^* \text{NO}_3^-$ , чтобы обеспечить благоприятный путь переноса электронов в процессе восстановления.

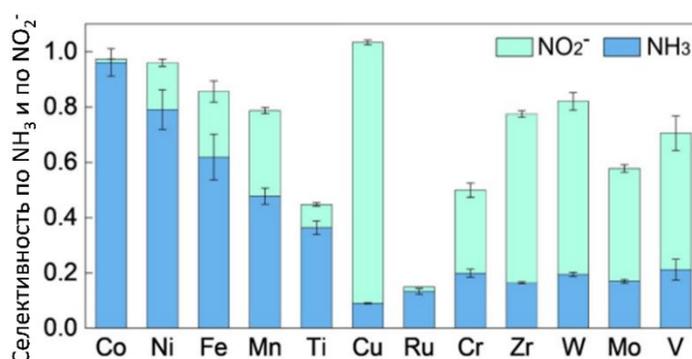
Таким образом, катализаторами, потенциально эффективными для реакций электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов, являются переходные металлы (Co, Fe, Ni, Cu, Ti, Mn, Zn и др.), а также многокомпонентные катализаторы с добавлением переходных металлов.

### 1.4.3. Катализаторы на основе неблагородных металлов в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

Для оценки общей селективности электрохимического процесса по отношению к целевому продукту используют Фарадеевскую эффективность (фарадеевский выход/выход по току/FE (%)) [137], параметр, который показывает, какая часть электрического заряда тратится на восстановление (см. раздел 2.5). Определение FE необходимо не только для описания селективности реакции, но и для характеристики активности и стабильности катализаторов.

Катализаторы реакции электрокаталитического восстановления нитрат-ионов до аммиака должны удовлетворять ряду требований, среди которых выделяют экологически чистые методы синтеза катализаторов, эффективность, стабильность и ингибирование реакции выделения водорода. Для использования в промышленных масштабах также важна стоимость самого катализатора. Катализаторы на основе переходных неблагородных металлов, полученные методом электроосаждения, удовлетворяют перечисленным требованиям.

В реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов переходные неблагородные металлы (Co, Fe, Ni, Cu, Ti, Mn, Zn) находят применение в виде монометаллических катализаторов, биметаллических систем, сплавов, композитов [138]. Достаточно высокую селективность получения аммиака демонстрируют оксиды переходных металлов ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др.) и изменение эффективности происходит в следующей последовательности  $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3$  (Рисунок 1.18) [139].



**Рисунок 1.18.** Анализ селективности по  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NH}_3$  для 12 оксидов переходных металлов в реакции восстановления нитрата.

Фарадеевская эффективность зависит от материала электрода-катализатора, потенциала, концентрации нитрата, pH среды (Таблица 1.1).

**Таблица 1.1.** Фарадеевская эффективность различных катализаторов в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.

Катализатор	Среда	Ток / Потенциал (отн. ОБЭ)	FE (%)	Источник
NiO	0,3 М KNO <sub>3</sub> в 1 М KOH	-0,25 А/см <sup>2</sup>	69,4	[139]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3 М KNO <sub>3</sub> в 1 М KOH	-0,25 А/см <sup>2</sup>	15,7	[139]
MnO <sub>2</sub>	0,3 М KNO <sub>3</sub> в 1 М KOH	-0,25 А/см <sup>2</sup>	54,2	[139]
CuO	0,3 М KNO <sub>3</sub> в 1 М KOH	-0,25 А/см <sup>2</sup>	23,1	[139]
Cu <sub>2</sub> O	8 мМ NaNO <sub>3</sub> в 0,1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 12)	(-0,4 В) – 0,1 В	11 - 88	[140]
CuCoO <sub>x</sub>	0,01 М KNO <sub>3</sub> в 0,1 М KOH (pH 13)	(-0,25 В) – 0 В	92 – 97,8	[141]
CuO NTs	0,8 мМ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> в 0,5 М K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,3 отн. СКЭ	85,7	[142]
Cu-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8 мМ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> в 0,1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,6 В	86,5	[143]
Cu <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	100 мМ KNO <sub>3</sub> в 1 М KOH	0,25 В	99	[144]
Cu nanosheets	10 мМ KNO <sub>3</sub> в 0,1 М KOH	-0,15 В	99,7	[145]
Cu <sub>2</sub> O/Cu	4 мМ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> в 1 М KOH	-0,25 В	84,4	[146]
Cu@C	1 мМ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> в 1 М KOH	-0,9 В	72	[147]
Pd/TiO <sub>2</sub> h	0,25 М NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,6 В	92,1	[148]
Ce-MoS <sub>2</sub> - x d	0,1 М NaNO <sub>3</sub> в 0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,7 В	96,6	[149]
Ti	10 мМ HNO <sub>3</sub> в 1 М NaClO <sub>4</sub>	(-1,0 В) – (-0,4 В)	33,0-88,2	[150]
TiH <sub>2</sub> /Ti	10 мМ HNO <sub>3</sub> в 1 М NaClO <sub>4</sub>	(-1,0 В) – (-0,4 В)	39,4-74,7	[150]
Нанотрубки Ag@Ni/Ni(OH) <sub>2</sub>	0,1 М KNO <sub>3</sub> в 1 М KOH	(-0,45 В) – (0,05 В)	73,2-94,8	[151]
Нанотрубки Ag	0,1 М KNO <sub>3</sub> в 1 М KOH	(-0,45 В) – (0,05 В)	7,8-49,9	[151]
Наностержни Cu/NiO	0,1 М NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> в фосфатно-солевом буфере (pH ~ 7,4)	-1,0 В	97,8	[152]
Нанотрубки TiO <sub>2-x</sub>	0,78 мМ мг/л NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> в 0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,6 (отн. СКЭ)	85	[153]

Большее число применяемых катализаторов содержат медь в различной форме (Таблица 1.1). Показано [139, 140], что Cu(I) может катализировать только двухэлектронное восстановление NO<sub>3</sub><sup>-</sup> до NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. При использовании катализаторов в области высоких катодных потенциалов может происходить изменение валентного состояния катализатора

Cu(I) до Cu(0), что приводит к повышению выхода аммиака. Аморфизация Cu увеличивает количество активных центров, повышает прочность адсорбции  $\text{NO}_3^-$  и облегчает промежуточную потенциалоопределяющую стадию протонирования  $^*\text{NO}$  до  $^*\text{NH}_2$ . Аморфный Cu-катализатор демонстрирует хорошую электрохимическую стабильность при -0,3 В (отн. ОБЭ), в то же время при более отрицательном потенциале происходит кристаллизация, которая уменьшает активность [154].

Таким образом, в области высоких катодных потенциалов необходимо учитывать возможность изменения как химического состава катализатора, так и его структуры.

#### 1.4.4. Катализаторы, содержащие кобальт в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

Помимо хорошо изученных на сегодняшний день Cu-содержащих катализаторов Co-содержащие катализаторы являются относительно новым классом, имеющим перспективы быть наилучшими катализаторами для  $\text{NO}_3\text{RR}$ . Оксиды со структурой шпинели, состоящие из катионов металлов, занимающих октаэдрические (шестикоординационные) и тетраэдрические (четырёхкоординационные) позиции, привлекают все большее внимание благодаря широкому диапазону валентных состояний металла, более высокой электропроводности, контролируемым структурам и составам [155]. Оксиды переходных металлов со структурой шпинели, если они образованы одним металлом, можно описать общей формулой  $\text{Me}_3\text{O}_4$ . Один из типичных оксидов со структурой шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , активно используется в качестве катализатора реакции электровосстановления нитрат-ионов до аммиака [156, 157]. Переходные металлы, среди которых можно выделить кобальт, обладают более сильной адсорбцией оксида азота и каталитической активностью благодаря своей электронной структуре [158]. В отличие от Cu-содержащих систем катализаторы на основе кобальта селективны [107] в реакции полного превращения нитратов в аммиак (Таблица 1.2).

**Таблица 1.2.** Фарадеевская эффективность катализаторов на основе кобальта.

Катализатор	Среда	Ток / Потенциал (отн. ОБЭ)	FE (%)	Источник
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0,3 М $\text{KNO}_3$ в 1 М $\text{KOH}$	-0,25 А/см <sup>2</sup>	85,2	[139]
$\text{Cu-Co}_3\text{O}_4$	10 мМ $\text{KNO}_3$ в 0,5М $\text{KOH}$	(-0,4 В) – 0 В	85,9 – 97,2	[159]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$	0,78 мМ мг/л $\text{NO}_3^-$ в 0,05 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	5 мА/см <sup>2</sup> – 25 мА/см <sup>2</sup>	54 - 90	[160]
$\text{CuCoO}_x$	0,78 мМ мг/л $\text{NO}_3^-$ в 0,05 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	-1,1 В	81	[161]

$\text{Cu}_3\text{CoO}_x$	0,78 мМ мг/л $\text{NO}_3^-$ в 0,05 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	-1,0 В	78	[161]
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0,78 мМ мг/л $\text{NO}_3^-$ в 0,05 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	-1,2 В	54	[161]
Наночастицы $\text{Co}_3\text{O}_4$ с вакансиями	0,1 М $\text{NaNO}_3$ в 1 М $\text{NaOH}$	-0,4	97,2	[162]

Согласно результатам, полученным для наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [162], введение вакансий способствует перераспределению электронной плотности на активных участках Co, что приводит к увеличению заряда, тем самым усиливая адсорбцию  $\text{NO}_3^-$  на участках Co и облегчая процесс восстановления  $\text{NO}_3^-$ . Присутствие вакансий Co уменьшает ширину запрещенной зоны и улучшает электропроводность катализатора. По сравнению с исходным  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , модифицированный образец с вакансиями имеет более низкий энергетический барьер для реакции электрокаталитического восстановления нитрат-ионов до аммиака и более высокий энергетический барьер для реакции выделения водорода [162].

#### 1.4.5. Многокомпонентные катализаторы в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

В чистом виде  $\text{Co}_3\text{O}_4$  не достигает 100% эффективности из-за изначально большой ширины запрещенной зоны, что приводит к низкой электропроводности и пониженной способности связывания  $\text{NO}_3^-$  на активных участках. Введение атома другого металла может регулировать распределение электронной плотности на активных участках Co и дополнительно увеличивать адсорбцию  $\text{NO}_3^-$  на каталитических участках Co, способствуя повышению производительности в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов [163]. Легирование кобальтом катализатора  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  изменяет ширину d-зоны Fe и тем самым изменяет энергии адсорбции промежуточных продуктов и подавляет образование водорода [164]. Как видно из таблицы 1.3, для Co- $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  значение FE (%) выше, чем у каждого из компонентов катализатора в отдельности, что свидетельствует об их взаимном влиянии. Некоторые другие переходные металлы (Ni, Cu) также обладают способностью адсорбировать и активировать  $\text{N}_2$  и другие промежуточные продукты, за счет электронов на d-орбиталях и незанятых d-орбиталей [107].

**Таблица 1.3.** Фарадеевская эффективность модифицированных, биметаллических катализаторов и их отдельных компонентов.

Катализатор	Среда	Ток / Потенциал (В) отн. ОБЭ	FE (%)	Источник
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,3 М $\text{KNO}_3$ в 1 М KOH	-0,25 А/см <sup>2</sup>	62,95	[139]

Co-Fe@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6 mM NaNO <sub>3</sub> в 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,645 В	85,2	[164]
Fe@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6 mM NaNO <sub>3</sub> в 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,645 В	79,1	[164]
Наночастицы Co	0,6 mM NaNO <sub>3</sub> в 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,645 В	77,1	[164]
Cu-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Cu допированная Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	0,1 M KNO <sub>3</sub> в 0,1 M KOH	-0,6 В	~100	[165]
Fe/Ni <sub>2</sub> P	0,05 M NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> в 0,2 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,4 В	94,3	[165]
Cu(B)	1,2 mM NaNO <sub>3</sub> в 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(-0,55) – (-0,6) В	~100	[111]
Co-CNP (одноатомный катализатор кобальта «single atom catalyst», модифицированный фосфором и азотом)	1,58 mM NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> в 0,02 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 0,69 В	92,0%	[166]

Помимо легирования атомами металлов, в настоящее время используют примеси атомов неметаллов, таких как бор (В), кислород (О), азот (N), и фосфор (Р) [166] из-за их способности регулировать электронные структуры и химические свойства материалов. Они создают множество дополнительных активных центров, и таким образом улучшают каталитические характеристики. Бор (В) с незанятыми орбиталями имеет тенденцию принимать электроны и регулировать локальные электронные состояния металлов, что может эффективно регулировать электрохимические характеристики [111].

Анализируя приведенные данные, можно заключить, что нитрат-ионы могут быть эффективно восстановлены до аммиака электрокаталитически в щелочном или нейтральном [167] растворах с использованием электрокатализаторов из неблагородных переходных металлов. Лучшими катализаторами реакции восстановления нитрат-ионов до аммиака являются катализаторы, на которых достигается высокая адсорбция NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Такими электрокатализаторами могут быть электроды на основе кобальта и его оксидов, содержащие различные добавки. Хорошо работают в тандеме Co и Fe, Co и Cu, которые катализируют разные стадии процесса восстановления, а добавление к кобальту таких неметаллов как бор способствует повышению каталитических свойств материалов, рассмотрению которых посвящена данная работа.

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы различные физико-химические методы исследования, в том числе различные электрохимические методы и испытания. В этом разделе подробно описаны все методики измерений, а также способы получения объектов исследования.

### 2.1. Растворы и электролиты

Все исходные реактивы были качества х.ч. или о.с.ч., или приобретены у известных мировых производителей (например, ионные жидкости приобретались в фирме ABCR GmbH & Co KG, Германия) и не нуждались в предварительной очистке. В работе использованы растворы, указанные в таблице 2.1. В качестве растворителя была использована деионизированная или дистиллированная вода, а также ацетон марки о.с.ч.

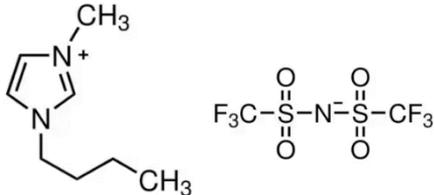
Таблица 2.1. Растворы, применяемые в работе.

№	Название вещества	Растворитель	Концентрация, моль/л	Назначение раствора
1	Нитрат натрия (NaNO <sub>3</sub> )	Вода	0,0012 - 0,012	Электролит для реакции NO <sub>3</sub> RR
2	Гидроксид натрия (NaOH)	Вода	1	Анализ количества аммиака
3	Гипохлорит натрия (NaClO)	Вода	0,05	Анализ количества аммиака
4	Салицилат натрия (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub> )	Вода+0,05 М NaOH	0,3	Анализ количества аммиака
5	Нитропруссид натрия Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	Вода	0,00085	Анализ количества аммиака
6	Гептагидрат сульфата кобальта (II) (CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	Вода	0,1	Электролит для электроосаждения металлических частиц
7	Гептагидрат сульфата железа (II) (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	Вода	0,1	Электролит для электроосаждения металлических частиц
8	Борная кислота (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	Вода	0,5	Электролит для электроосаждения металлических частиц
9	Сульфат натрия (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Вода	1	Электролит для электроосаждения металлических частиц

10	Сульфат натрия (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Вода	0,05	Электролит для реакции NO <sub>3</sub> RR
11	Сульфат натрия (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Вода	1	Коррозионные испытания
12	Серная кислота (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Вода	0,05	Электролит для подготовки платиновых электродов
13	Раствор Рингера	Вода	NaCl - 0,147 KCl - 0,3 CaCl <sub>2</sub> - 0,33	Коррозионные испытания
14	2,4-бис([1,1'-дифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазин	Ацетон	Насыщенный р-р	Нанесение на графитовую подложку
15	Карбонат лития (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	VmimNTf <sub>2</sub>	0,01	Анодирование

Помимо водных растворов и ацетона также была выбрана и использована ионная жидкость (ИЖ), характеристики которой приведены в Таблице 2.2.

**Таблица 2.2.** Ионная жидкость, применяемая в работе.

	<b>ИЖ</b>
<b>Название ИЖ</b>	1-бутил-3-метилимидазолий бис (трифторметансульфонил) имид
<b>Аббревиатура</b>	VmimNTf <sub>2</sub>
<b>Структурная формула ИЖ [172]</b>	
<b>Производитель</b>	ABCRC GmbH & Co KG (Германия)
<b>Чистота, %</b>	≥ 98
<b>Молекулярная масса</b>	419.36
<b>Электрохимическое окно стабильности, В [168]</b>	(-1,9) – (+2,3) получено для Pt-электрода отн. Pt-электрода сравнения
<b>Содержание воды в ИЖ, ppm</b>	900
<b>Температура плавления, °С [169]</b>	-25

Гидрофобную ИЖ хранили в герметично закрытых сосудах. Содержание воды определяли непосредственно перед началом экспериментов с помощью автоматического титратора Coulometer 899 (Metrohm, Швейцария) методом Карла Фишера.

Все весовые измерения проводились при помощи аналитических весов АВТ 220-4М (KERN, Германия).

## 2.2. Подготовка электродов и электрокатализаторов

В работе были использованы электрохимические системы на основе как двухэлектродных, так и трехэлектродных ячеек с разделенным и неразделенным катодно-анодным пространством. Схемы применяемых систем приводятся ниже в соответствующих разделах данной работы.

### 2.2.1. Электроды сравнения

В качестве электрода сравнения (ЭС) использовали:

- Хлорид-серебряный электрод (Ag/AgCl), содержащий насыщенный раствор KCl, был использован в электрохимических реакциях, проходящих в водной среде. Все значения потенциалов, если не указано иное, были пересчитаны для значений обратимого водородного электрода (ОВЭ) по формуле (2.1):

$$E_{\text{ОВЭ}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,202 + 0,059 \times \text{pH} \quad (2.1)$$

- Квазиобратимый электрод сравнения (Ag-проволока) был использован для исследований, проходящих в ИЖ –  $\text{VmimNTf}_2$ . Электрохимический потенциал измеряли (калибровали) по сравнению со стандартной электродной парой на основе ферроцена ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

### 2.2.2. Электроды вспомогательные

В качестве вспомогательного электрода (ВЭ) использовали:

- Pt – проволока; геометрическая площадь  $S_{\text{геом.}} = 1,0 \text{ см}^2$ ;
- Гладкая Pt – пластина; геометрическая площадь  $S_{\text{геом.}} = 2,0 \text{ см}^2$ ;
- Сплав Co-Si-Fe-Cr; геометрическая площадь  $S_{\text{геом.}} = 0,6 \text{ см}^2$  (в экспериментах по анодированию образцов сплавов в  $\text{VmimNTf}_2$ ).

Расстояния между рабочим и вспомогательным электродами, вспомогательным и электродом сравнения, рабочим и электродом сравнения составляли 0,3–0,4, 0,5–0,6 и 0,3–0,4 см соответственно в экспериментах по анодированию образцов сплавов в  $\text{VmimNTf}_2$ .

При работе с объектами в среде ИЖ электроды до и после экспериментов выдерживали и промывали в ванне с ацетоном в установке для ультразвуковой очистки

Elmasonic P 30H (Elma) при частоте 37 кГц и сушили в атмосфере Ar до получения постоянной массы. При работе с объектами в водной среде их промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. В работе был использован аргон особо чистый (Ar).

Платиновые электроды предварительно подвергали электрохимической очистке с использованием потенциостата П-5848 (СССР) по двухэлектродной схеме с помощью подачи на платиновый катод и анод тока 100 мА и последующим чередованием заряда на электродах в среде 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 3-ех циклов по 10-20 минут каждый.

### 2.2.3. Подготовка рабочих электродов-катализаторов

*Рабочими электродами (РЭ) служили объекты исследования:*

1) Аморфный сплав Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>, выпускаемый небольшими опытными партиями, получен методом спиннингования (см. раздел 2.3). Анализ состава сплава произведен с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой. Точность определения 0,2 ат. %. В составе сплава также присутствуют примеси Al и В, их содержание < 0,5 ат. %. В названии аморфного сплава приведены четыре основных элемента Co-Si-Fe-Cr, и указано их содержание (ат. %) без учета примесей.

2) Образцы аморфного сплава Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub> с модифицированной при анодировании поверхностью при различных условиях анодного окисления (Таблица 2.3, Таблица 4.1 в Глава 3).

**Таблица 2.3.** Условия предварительной подготовки образцов исследования из сплава Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>. Обозначения образцов содержат информацию об условиях синтеза (электролит, плотность тока, время) и подготовке, которые подробно описаны в Главе 3.

Название	Рабочая площадь (геом.), см <sup>2</sup>	Условия предварительной подготовки поверхности
СП1-0	0,4	сохранен «естественный оксид»
СП1-МШ	0,4	механическая шлифовка (образца СП1-0)
СП1-12,5-200	0,4	сохранен «естественный оксид»
СП1-17,5-80	0,4	сохранен «естественный оксид»
СП1-15-1800	0,4	сохранен «естественный оксид»
СП1-15-100	0,4	сохранен «естественный оксид»

3) Образцы, полученные электроосаждением наночастиц Co и Fe на графитовую подложку (Таблица 2.4). Методика приводится ниже в разделе 2.4.3.

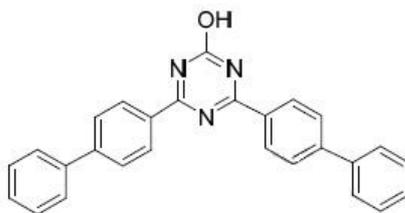
Графитовые электроды изготовлены из изостатического конструкционного мелкозернистого высокоплотного термически стойкого мелкозернистого графита марки ISEM 3. Размер графитовых пластин: 0,5 см x 6 см x 0,1 см; плотность >1,9 г/см<sup>3</sup>.

**Таблица 2.4.** Условия предварительной подготовки образцов, полученных электроосаждением. Обозначения образцов содержат информацию об их условиях синтеза и подготовке, так 5 означает осаждение в течение 5 минут, TZ – наличие дополнительно подложки из триазинового производного. Условия воздействия на образцы подробно описаны в Главе 4. Рабочая площадь (геом.) для всех образцов составляла 1 см<sup>2</sup>.

Название	Нанесенные (электроосажденные) компоненты	Условия предварительной подготовки
Co-5	Co-наночастицы	Подложка из графита механически очищена, промыта водой и высушена на воздухе
Co-30	Co-наночастицы	
Fe-5	Fe-частицы	
Fe-30	Fe-частицы	
Fe-5-Co-5	Co-частицы / Fe-частицы	
Fe-5-Co-30	Co-наночастицы / Fe-частицы	Подложка из графита механически очищена, промыта водой и высушена на воздухе; на поверхность графита методом пропитки нанесен 2,4-бис([1,1'-дифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазин
Co@TZ/C	Co-наночастицы/TZ	

#### 4) Образец графита с подложкой из триазинового производного

Порошок вещества – производного триазина (2,4-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазин (Рисунок 2.1) получен с помощью микроволновой системы NOVA-2S (PreeKem Scientific Instruments Co., Ltd., КНР). Подготовку электрода осуществляли предварительным диспергированием производного триазина в ацетоне с помощью ультразвука в течение 30 минут до достижения почти коллоидного состояния. Затем пластину графита ненадолго погружали в полученную дисперсию на глубину 8 мм и сушили под потоком атмосферного воздуха, нагретого до 150°C, в течение 5 минут до полного высыхания. Эта операция повторялась 15 раз, в результате чего производное триазина полностью покрыло графитовую подложку. Описание синтеза производного триазина приведено в работе [170].



**Рисунок 2.1.** Производное триазина 2,4-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазин (TZ).

- 5) Образец металлического массивного кобальта (без содержания наноструктур на поверхности,  $S_{\text{геом.}} = 0,4 \text{ см}^2$ ), перед испытаниями механически очищали и промывали в дистиллированной воде с последующей сушкой на воздухе.
- 6) Двухкомпонентные массивные сплавы Co-Si, Co-Fe и Co-Cr (Таблица 2.5), полученные методом электродуговой плавки (см. раздел 2.3).

**Таблица 2.5.** Таблица пробоподготовки образцов двухкомпонентных массивных сплавов и массивного кобальта. Состав сплавов (ат. %) приведен в разделе 5.1 Главы 5.

Обозначения	Рабочая площадь (геом.), $\text{см}^2$	Условия предварительной подготовки
Co-Si	0,306	Образец помещен в фенолформальдегидную смолу, после поверхность электрода отполирована, промыта и высушена на воздухе
Co-Fe	0,237	Образец помещен в фенолформальдегидную смолу, после поверхность электрода отполирована, промыта и высушена на воздухе
Co-Cr	0,267	Образец помещен в фенолформальдегидную смолу, после поверхность электрода отполирована, промыта и высушена на воздухе
Co	0,4	Образец помещен в фенолформальдегидную смолу, после поверхность электрода отполирована, промыта и высушена на воздухе

Дополнительные детали и конкретное применения рабочих электродов-катализаторов (далее в работе *Электрокатализаторов* или *Катализаторов для электрохимических процессов*) приводятся в основных главах работы (3, 4, и 5), содержащих подробные обоснования условий использования и полученные результаты.

### 2.3. Исследованные сплавы

#### Аморфный сплав Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>

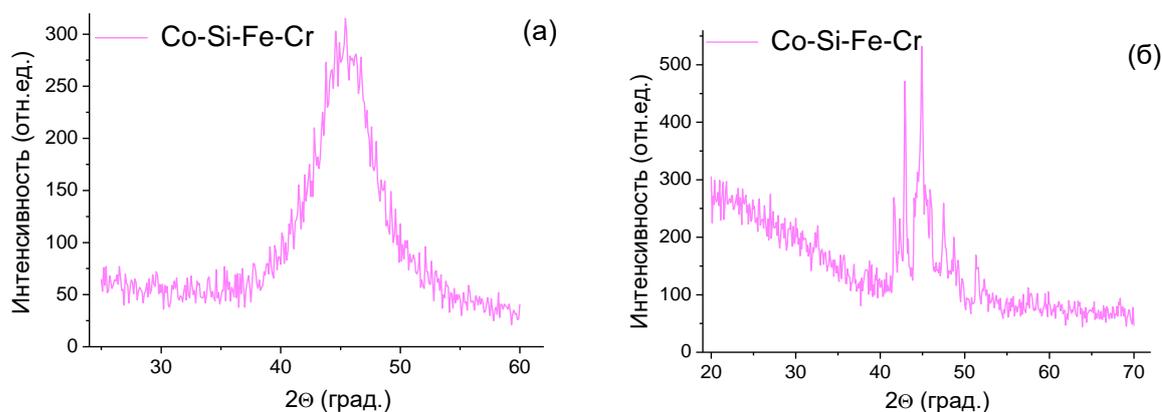
Исследуемый аморфный сплав изготовлен методом спиннингования и представляет собой тонкую (10 мкм) ленту шириной 5-7 мм.

*Стандартная методика, используемая для получения аморфного сплава [171]:*

Исходными материалами были металлы Co, Si, Fe и Cr (чистота 99,95-99,99%). Сплав был получен в электродуговой печи в атмосфере аргона методом тройного переплава. Для перевода полученного кристаллического образца в аморфное состояние использовалось воздействие струи расплавленного сплава на внешнюю поверхность вращающегося цилиндра в атмосфере аргона. Параметры ленты: ширина 7-10 мм, толщина 10 мкм. Условия получения были обусловлены необходимостью получения материала в

аморфном состоянии. Аморфный сплав был получен в виде ленты путем высокоскоростной закалки расплава на быстро движущуюся подложку. Скорость охлаждения составляла 106 К/с. Состав сплава контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO-50 и локальным микрорентгеноспектральным анализом.

Полученные рентгенограммы образцов аморфного сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$  (Рисунок 2.2) до отжига и после отжига показывают, что исходное состояние является аморфным: виден широкий максимум (гало), характерный для соединений, не имеющих определенной фазовой структуры. После отжига присутствуют кристаллические структуры (фазы), которым соответствуют четкие линии рентгенограмм.



**Рисунок 2.2.** а) Рентгенограмма образца сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$  перед отжигом ( $700^\circ\text{C}$ ) (аморфный образец); б) Рентгенограмма образца сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$  после отжига ( $700^\circ\text{C}$ ) (произошла кристаллизация).

#### Массивные двухкомпонентные сплавы Co-Si, Co-Fe и Co-Cr

Для синтеза кристаллических сплавов Co-Cr, Co-Si и Co-Fe использовали кусочки кремния (чистота 99,99 мас.%), железа (99,95 мас.%), кобальта (99,95 мас.%) и хрома (99,95 мас.%) в качестве исходных компонентов. Синтез поликристаллических образцов проводили с использованием системы дуговой плавки Edmund Bühler AM с медным подом, охлаждаемым водой, и атмосферой аргона высокой чистоты с поглотителем Zr. Образцы были переплавлены несколько раз для достижения однородности. Общие потери массы после плавления составили менее 0,5%. Затем образцы подвергли термообработке при температуре  $800^\circ\text{C}$  в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 150 часов.

## 2.4. Электрохимические методы

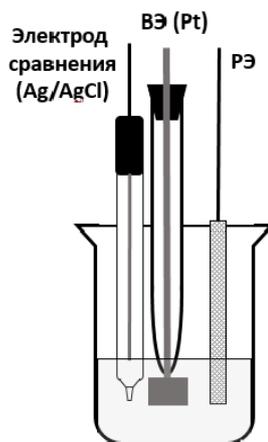
Все электрохимические исследования были проведены с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302 N (Metrohm, Швейцария), измерения электрохимического импеданса проводили с помощью потенциостата P-40X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M (SmartStat, Черноголовка, Россия) и потенциостата-гальваностата PS-20 с модулем измерения электрохимического сопротивления FRA (SmartStat, Черноголовка, Россия).

### 2.4.1. Анодирование в гальваностатических условиях

Объекты исследования были получены электрохимическим анодированием в среде  $\text{BmimNTf}_2$ . Эксперименты по анодированию проводились в трехэлектродных ячейках (объем электролита (ИЖ) составлял 2 мл). Анодное модифицирование аморфного сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$  проводили в интервале плотности тока  $12,5 - 17,5 \text{ mA/cm}^2$  в течение 15 с - 1800 с при комнатных условиях в воздушной атмосфере при использовании серебряной проволоки в качестве электрода сравнения, и сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$  в качестве вспомогательного электрода.

### 2.4.2. Методика приготовления электроосажденных катализаторов в гальваностатических условиях

Электроосаждение частиц Fe проводили в гальваностатических условиях из электролита  $0,1 \text{ M FeSO}_4$  в трехэлектродной ячейке объемом 30 мл. Условия осаждения:  $t = 300 \text{ с}$  при плотности катодного тока  $j = -1 \text{ mA/cm}^2$ . Площадь РЭ составляла  $1 \text{ см}^2$  (Рисунок 2.3).



**Рисунок 2.3.** Схема ячейки для электроосаждения (РЭ – графит, ВЭ – Pt пластина; ЭС – Ag/AgCl).

### **2.4.3. Методика приготовления электроосажденных катализаторов в потенциостатических условиях**

Электроосаждение Со-наночастиц осуществляли из раствора 0,1 М  $\text{CoSO}_4$  в 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в качестве поддерживающего электролита и 0,5 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в качестве рН-буфера [172]. Использовали трехэлектродную схему подключения электродов. Осаждение кобальта проводили в потенциостатических условиях при  $E = -0,75$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) в течение 300 с и 1800 с на подложку из графита. Объем ячейки составлял 30 мл (Рисунок 2.3). Площадь РЭ составляла  $1 \text{ см}^2$ .

### **2.4.4. Измерения микросекундных транзиентов (зависимостей потенциал-время)**

Микросекундные измерения транзиентов проводили для оценки изменения толщины поверхностного оксида для образцов аморфного сплава при образовании наноструктур. Данные получены в среде  $\text{BmimNTf}_2$ , в трехэлектродной ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством ( $V = 2$  мл), время воздействия при  $I = 0,1$  мА составляло 0,01 секунду. РЭ были образцы аморфного сплава до и после анодирования, ВЭ – Pt пластина, ЭС служила серебряная проволока. Для полученных графиков проводили дифференцирование начальных участков подъема потенциала в начальный момент времени. Метод позволил произвести оценку изменения толщины оксидной пленки.

### **2.4.5. Поляризационные испытания**

Все полученные образцы исследованы с помощью измерения поляризационных кривых в растворе Рингера. В экспериментах использована трехэлектродная электрохимическая ячейка. Pt – ВЭ;  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  – ЭС; РЭ – исследуемые образцы.

### **2.4.6. Линейная вольтамперометрия**

Перед началом процесса восстановления нитратов проводили исследования методом линейной вольтамперометрии при скорости изменения потенциала 50 мВ/с для определения потенциала электродов в реакции. Измерения осуществляли в трехэлектродной ячейке с объемом электролита 60 мл. Все значения потенциалов, если не указано иное, были пересчитаны для обратимого водородного электрода (ОВЭ) по формуле (2.1).

#### 2.4.7. Спектроскопия электрохимического импеданса

Измерения электрохимического импеданса проводили в диапазоне частот от 100 кГц до 0,01 Гц при амплитуде переменного напряжения 5 мВ. Спектры импеданса получали в трехэлектродной ячейке (60 мл) при комнатной температуре:

1) в растворе Рингера (Таблица 2.1, раствор №14) в области потенциала двойного электрического слоя;

2) в растворах нитрата натрия: 1,2 мМ NaNO<sub>3</sub> и 12 мМ NaNO<sub>3</sub> в 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при потенциалах начала реакции восстановления нитратов и выделения водорода, значения потенциалов указаны в соответствующих разделах.

В качестве электрода сравнения использовали - Ag/AgCl. Вспомогательным электродом была Pt-пластина. Время погружения образца соответствовало времени измерения импеданса без предварительной выдержки в среде.

#### 2.4.8. Измерение активной площади поверхности электрокатализатора

Для определения активной площади электрокатализаторов проводили циклическое сканирование в диапазоне потенциала 0,1 В при различных скоростях сканирования (от 10 до 100 мВ/с) в нефарадеевской области. Затем были рассчитаны значения плотности тока по формуле (2.2) относительно ОВЭ при различных скоростях развертки:

$$\Delta j/2 = (j_c - j_a)/2, \quad (2.2)$$

где  $j_c$  – значение плотности катодного тока (мА/см<sup>2</sup>),  $j_a$  – значение плотности анодного тока (мА/см<sup>2</sup>).

Построены графики зависимости плотности тока от скоростей изменения потенциала для каждого катализатора. Получены зависимости плотностей тока от скоростей развертки, и, соответственно, значения электрохимической емкости двойного слоя ( $C_{dl}$ ). Активная площадь поверхности электрокатализатора (Electrochemically Active Surface Area, ECSA) была рассчитана по формуле (2.3):

$$S = C_{dl}/C_s, \quad (2.3)$$

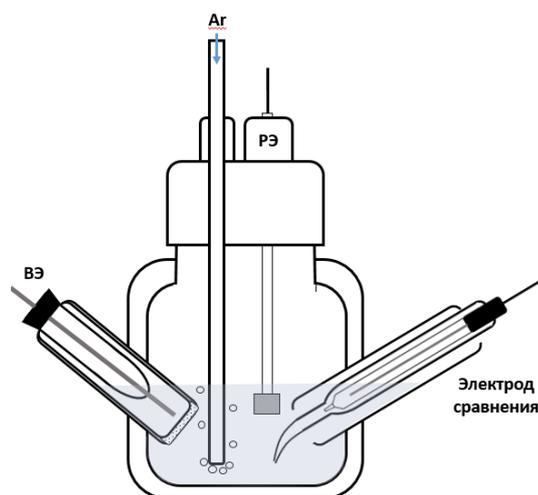
где  $C_s$  (= 40 мкФ/см<sup>2</sup>) - общая удельная емкость для атомарно гладкой плоской поверхности в однородных электролитических условиях, значение использовано согласно литературным данным [173].

## 2.4.9. Методика электрохимического восстановления нитрат-ионов

Синтез аммиака проводили из водного раствора нитрата натрия (1,2 мМ  $\text{NaNO}_3$  и 12 мМ  $\text{NaNO}_3$  в 0,05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) в трехэлектродной ячейке с разделенным пространством, представленной на Рисунке 2.4. Объем электролита – 60 мл. Система электродов: РЭ/Pt/(Ag/AgCl). Для получения аммиака и проведения тестовой реакции восстановления нитрат-ионов использовали следующие электрокатализаторы:

- Модифицированные наноструктурами (СП1-0; СП1-МШ; СП1-15-200) – подробнее в Главе 3;
- Осажденные (Co-5; Co-30; Fe-5; Fe-30; Fe-5-Co-5; Fe-5-Co-30; Co@TZ/C) – подробнее в Главе 4;
- Катализаторы на основе двухкомпонентных массивных сплавов (Co-Si; Co-Fe; Co-Cr) - подробнее в Главе 5.

Время реакции составляло 1 час, что соответствовало времени эксперимента в большинстве современных работ по электрокаталитическому получению аммиака из нитрат-ионов. Перед проведением реакции систему продували Ar для удаления присутствующих растворенных газов (азот, углекислый газ, кислород). В течение всего процесса раствор перемешивали. После завершения отбирали пробы объемом 2 мл для анализа количества продукта ( $\text{NH}_3$ ) методом УФ-спектроскопии.

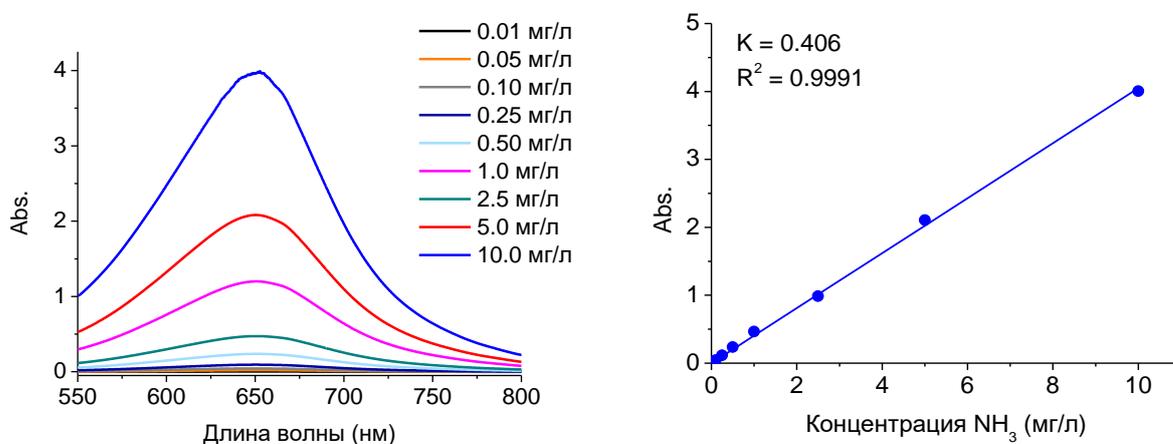


**Рисунок 2.4.** Схема трехэлектродной ячейки для получения аммиака из нитрат-ионов.

## 2.5. Анализ количества аммиака

Количественный анализ продукта реакции (аммиака) проводили аналитическим методом УФ-спектроскопии с помощью индофенольного метода [174].

Для этого предварительно проанализированы пробы водных растворов с различной концентрацией ионов  $\text{NH}_4^+$  (от 0,01 до 10 мг/л). Построена калибровочная кривая по полученным спектрам поглощения ( $y = 0,406 \cdot x$ ;  $R^2 = 0,9991$ ) (Рисунок 2.5).



**Рисунок 2.5.** а) Калибровочные кривые для определения концентрации аммиака; б) калибровочное уравнение прямой для расчета концентрации аммиака.

Спектры поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах были измерены с помощью спектрофотометра Shimadzu 3600Plus (Shimadzu, Япония). Для этого к 2 мл раствора электролита, описанному выше, добавляли раствор 2 мл 1 М раствора NaOH, содержащего 5 % салицилата натрия, затем добавляли 1 мл 0,05 М NaClO и  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$  (0,2 мл, 1 мас.%). Растворы выдерживали при 40°C в течение 1 часа. Интенсивность поглощения на длине волны ~650 нм.

Эффективность процесса получения  $\text{NH}_3$  оценивали с помощью расчета Фарадеевской эффективности или выхода по току (FE «Faradaic efficiency», %) по уравнениям (2.4 и 2.5):

$$Q = I \times t \quad (2.4)$$

$$\text{FE}(\text{NH}_3) = \frac{8 \times F \times n(\text{NH}_3)}{Q} \times 100\% \quad (2.5)$$

где  $n(\text{NH}_3)$  обозначает количество (моль)  $\text{NH}_3$ ; F - постоянная Фарадея (96 485 Кл/моль); Q - общий заряд (Кл), проходящий через электрод; 8 - количество электронов процесса восстановления, необходимых для образования 1 моля аммиака; I – сила тока (А); t – время электролиза / время проведения реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрата (с).

Производительность / удельную активность электрокатализатора по аммиаку (в литературных источниках используется термин «NH<sub>3</sub> yield rate»), в данной работе термин применяется для характеристики количественного выхода аммиака в течение 1 часа проведения реакции электровосстановления нитрат-ионов на 1 см<sup>2</sup> поверхности электрокатализатора, рассчитывали по формуле (2.6):

$$\text{Производительность по NH}_3 = \frac{C(\text{NH}_3) \times V}{17 \times t \times S} \quad (2.6)$$

где C(NH<sub>3</sub>) – концентрация полученного аммиака (мг/л); t - время электролиза (ч); S - геометрическая площадь рабочего электрода (1 см<sup>2</sup>); V – объем ячейки (л).

## **2.6. Физико-химические методы исследования электродов-катализаторов**

### **2.6.1. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)**

Морфология поверхности всех объектов исследования была охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием эмиссионного сканирующего электронного микроскопа EVO-50 Zeiss (Zeiss AG, Йена, Германия), качественные и количественные определения составов поверхности проводили с помощью энергодисперсионного детектора INCA energy 350 (Oxford Instruments) при 15-20 кВ.

### **2.6.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)**

Рентгенофазовый анализ проводился с помощью дифрактометра "ДРОН-4" (ЗАО "Буревестник", Санкт-Петербург, Россия) с использованием CuK<sub>α1</sub> излучения при 2θ = 25-80° с шагом 0,05°. Время выдержки 10 сек на точку.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы были получены с помощью дифрактометра STOE STADI P (STOE & Cie GmbH, Дармштадт, Германия), оборудованного Ge-монохроматором, излучение CuK<sub>α1</sub>, λ = 1.54056 Å в линейной геометрии. Образцы исследовали в области 2θ = 10-90° с шагом сканирования 0,01° и временем экспозиции до 30 секунд на точку. Образцы были идентифицированы путем сравнения теоретических и экспериментально полученных рентгенограмм с использованием WinXPOW версии 2.24.

### **2.6.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)**

Измерения проводились с использованием спектрометра PRIVAC EA15 (Польша) и спектрометра Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания). В качестве основного источника излучения использовалось излучение AlK<sub>α</sub> (hν = 1486,6 эВ, 150 Вт) с

монойтрализатором. Энергия пропускания составляла 160 эВ (общий обзор), 40 эВ (спектры высокого разрешения). Чтобы учесть влияние поверхностного заряда, в качестве внутреннего стандарта была использована линия C1s при ( $E_b = 284,8$  эВ) углеродном загрязнении. При получении спектров давление в аналитической камере не превышало  $5 \times 10^{-9}$  мбар. Также в некоторых измерениях использована калибровка по шкале энергии связи с использованием значений Ag 3d<sub>5/2</sub> (368,3 эВ) и Au 4f<sub>7/2</sub> (84,0 эВ) для серебряной и золотой фольги соответственно. Порошкообразные образцы были нанесены на двустороннюю токопроводящую скотч-ленту.

#### **2.6.4. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО)**

Электронные спектры диффузного отражения образцов до и после анодирования в ионной жидкости регистрировали с помощью спектрофотометра UV-3600Plus (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 200-800 нм с использованием модуля специальной интегрирующей сферы ISR-603 (Shimadzu, Япония).

#### **2.6.5. Магнитные свойства**

Объемные магнитные свойства измеряли с помощью вибрационного магнитометра 7407 VSM (LakeShore, США) в диапазоне температур от 100 до 450 К в магнитном поле до 16 кЭ. Образцы взвешивали на аналитических весах (Rawdag, Германия) с разрешением 0.01 мг. Магнитометр откалиброван по никелевому эталону с магнитным моментом 6,92 эме в поле 5 кЭ.

### Глава 3. Синтез катализаторов на основе аморфного сплава, модифицированного наноструктурами, и их тестирование в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

*Результаты, представленные в этом разделе отражены в работах [175-177]<sup>1</sup>.*

#### 3.1. Модифицирование поверхности аморфного сплава на основе Co наноструктурами

Для реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов (электрокаталитического восстановления нитрата до аммиака или синтеза аммиака электрокаталитическим восстановлением нитрат ионов) необходимо создание материалов, которые одновременно будут иметь высокую коррозионную устойчивость, активность, стабильность, селективность и обладать невысоким значением сопротивления переносу заряда в изучаемой среде. Получение равновесных однофазных кристаллических многокомпонентных сплавов, компоненты которых улучшают свойства материала, достаточно затруднительно. Данную задачу можно решить, используя аморфные сплавы как электрокатализаторы. Аморфные сплавы (металлические стекла) позволяют оптимизировать состав и микроструктуру для достижения желаемых механических и физических свойств, что трудноосуществимо для материалов, имеющих кристаллическую структуру. Аморфные материалы имеют однородное распределение атомов (отсутствие дальнего порядка в структуре), что приводит к более равномерным механическим и физическим свойствам, включая электропроводность и коррозионную стойкость.

Аморфные сплавы также можно рассматривать как альтернативу катализаторам с изолированными атомами или одноатомным катализаторам («Single atom catalyst», SAC).

---

<sup>1</sup> При написании данного раздела работы использованы следующие, выполненные автором в соавторстве, публикации, в которых согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

**Kuznetsova I.I., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Perova N.N., Kalmykov K.B., Chernavskii P.A., Perov N.S., Kustov L.M.** Is a 2D Nanostructured Surface Capable of Changing the Corrosion and Magnetic Properties of an Amorphous Alloy? // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 24. – № 17. – P. 13373 (1-13). Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статью составляет 35%.

**Кузнецова И.И., Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Перов Н.С., Кустов Л.М.** Влияние микроструктуры поверхности на коррозионную устойчивость и магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта Co-Si-Fe-Cr-Al // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. – 2024. – Т. 514. – № 1. – С. 50-58. (**Kuznetsova I.I., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Perov N. S., Kustov L.M.** Effect of Surface Microstructure on the Corrosion Resistance and Magnetic Properties of an Amorphous Cobalt-Based Co-Si-Fe-Cr-Al Alloy // *Doklady Chemistry*. – 2024. – Vol. 514. – № 2. – P. 35-41). Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статью составляет 35%.

**Kuznetsova I.I., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Kalmykov K.B., Philippova S.E., Leonov A.V., Kustov L.M.** Influence of Preliminary Anodization of Amorphous Alloy Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> in Ionic Liquid on Corrosion Resistance // *ECS Transactions*. – 2022. – Vol. 109. – № 14. – P. 87-94. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статью составляет 55%.

Такие катализаторы проявляют высокую каталитическую активность, так как каждый отдельный атом участвует в каталитической реакции [178]. Сложность синтеза SAC, которая заключается в долгосрочной разработке и использовании определенных условий и методов их получения, а также стабилизации одноатомных катализаторов, ограничивает их широкое применение в катализе [179]. Потенциальная замена SAC аморфными сплавами тем самым является актуальной задачей.

При получении аморфных сплавов используют различные аморфизирующие добавки, например, кремний в сплавах типа переходной металл (Fe, Ni, Co) - металлоид (B, Si, P, C) [180]. Он способен снижать точку плавления и обеспечивает быстрое остывание расплава до температуры, при которой он становится аморфным, благодаря чему и образуется аморфная фаза. Кремний является компонентом, способствующим образованию наноструктур на поверхности кремнийсодержащих сплавов [84].

Аморфные сплавы характеризуются особенностями структуры, которые непосредственно сказываются на механических и физико-химических свойствах. По сравнению с кристаллическими материалами, аморфные сплавы имеют больше активных центров на неупорядоченной поверхности, что обеспечивает уникальность их коррозионного и электрохимического поведения [181].

Сплавы, поверхность которых содержит наноструктуры, характеризуются более высокой стойкостью и менее склонны к преждевременному разрушению в процессе эксплуатации [182]. Наноструктуры могут присутствовать в виде двухмерных образований и могут выглядеть как рисунки на поверхности сплава, например, в виде наночастиц, нанотрубок и др. [50, 76, 102].

Другой важной областью применения модифицирования сплавов является создание катализаторов для промышленных процессов, например, таких как реакции получения водорода в водородной энергетике [183, 184].

Существует потребность в замене катализаторов из благородных металлов на катализаторы, изготовленные из более дешевых неблагородных металлов, запасы которых намного выше. Поэтому ведется интенсивный поиск активных катализаторов из широко распространенных металлов и их сплавов. Катализаторы на основе кобальта с добавками различных металлов, таких как железо, хром, алюминий, обладают высокой эффективностью в реакциях получения водорода (в процессе «Water Splitting», электролиз воды) и получения аммиака из нитратов, нитритов и азота [185, 186], а также имеют высокую коррозионную устойчивость в различных водных средах с содержанием хлорид-, сульфат- и других ионов. Гибкость состава аморфных сплавов, возможность добавления различных легирующих компонентов, а также отсутствие дефектов в структуре

(характерных для кристаллических массивных сплавов) повышает их коррозионную устойчивость. Дополнительно, аморфные сплавы на основе Co, Fe, Ni имеют уникальные магнитные и магнитооптические свойства, и являются магнитно-мягкими материалами [187]. Аморфные сплавы, содержащие Fe и Co, обладают отличительными магнитными преимуществами (высокая проницаемость и низкие потери на гистерезис), что расширяет их потенциал практического применения в устройствах сохранения информации.

Синтезировано большое число аморфных сплавов, обладающих магнитными свойствами, и описаны их физические и магнитные параметры. В меньшей степени изучены их электрохимические свойства и особенности модифицирования поверхности при анодировании. Изменение морфологии поверхности может изменять физико-химические свойства аморфных сплавов.

Коррозионное поведение аморфного сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ , а также особенности модифицирования его поверхности наноструктурами при анодировании в ионной жидкости и влияние наноструктур на физические, электрохимические и электрокаталитические свойства ранее не были изучены.

Особенности получения наноструктур при анодном воздействии заключаются в подборе наиболее подходящих условий (электролит, время, ток/потенциал) для конкретного материала и типа наноструктур (ячейки, трубки и др.).

Задачей исследования было найти условия для анодного синтеза наноструктур на поверхности аморфного сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$  (СП1), изучить влияние модифицирования поверхности наноструктурами на физико-химические, магнитные и электрокаталитические свойства сплава.

### **3.1.1. Условия получения наноструктур на поверхности сплава анодированием в ионной жидкости**

Выбор условий получения наноструктур на поверхности катализаторов с помощью анодирования определяет свойства и морфологию наночастиц. Наличие наноструктур увеличивает удельную площадь поверхности катализаторов, благодаря равномерному распределению мельчайших частиц по всей поверхности.

Процесс выбора достаточно сложный и включает в себя решение нескольких задач:

- выбор состава электролита;
- выбор температуры синтеза (изменение кинетики процесса при разной температуре);
- определение величины плотности тока или потенциала синтеза наноструктур (определяет толщину и морфологию оксидного слоя, а также скорость его роста);

- выбор времени проведения процесса анодирования.

Формирование наноструктур на поверхности аморфного сплава Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub> проводили при воздействии постоянного анодного тока в среде ИЖ – BmimNTf<sub>2</sub>. Выбор данной ИЖ был основан на множестве предварительных тестовых экспериментов с ИЖ, указанными в литературном обзоре (Глава 1) и предыдущих исследованиях [48, 50]; при этом четкие, правильной формы наноструктуры удалось синтезировать только в изученной ИЖ при широком скрининге условий, описанных ниже. Условия синтеза приведены ниже, а методики подробно описаны в экспериментальной части.

Выбранная ИЖ BmimNTf<sub>2</sub> является гидрофобной и содержит воду в незначительном количестве по сравнению с гидрофильными ИЖ (Таблица 2.2). Эта ИЖ стабильна в широком диапазоне потенциалов (Таблица 2.2), что делает такую среду оптимальной для синтеза наноструктур. Чаще всего наноструктуры на поверхности неблагородных металлов (Ti, Al и др.) получают в присутствии добавок фторид- и NTf<sub>2</sub>-анионов [50, 76, 87, 188]. Ионная жидкость позволяет избежать использования фторид-ионов, и ее можно использовать многократно

Было изучено влияние предобработки образцов и условий анодирования (ток, время, состав электролита) на морфологию получаемой поверхности (Таблица 3.1).

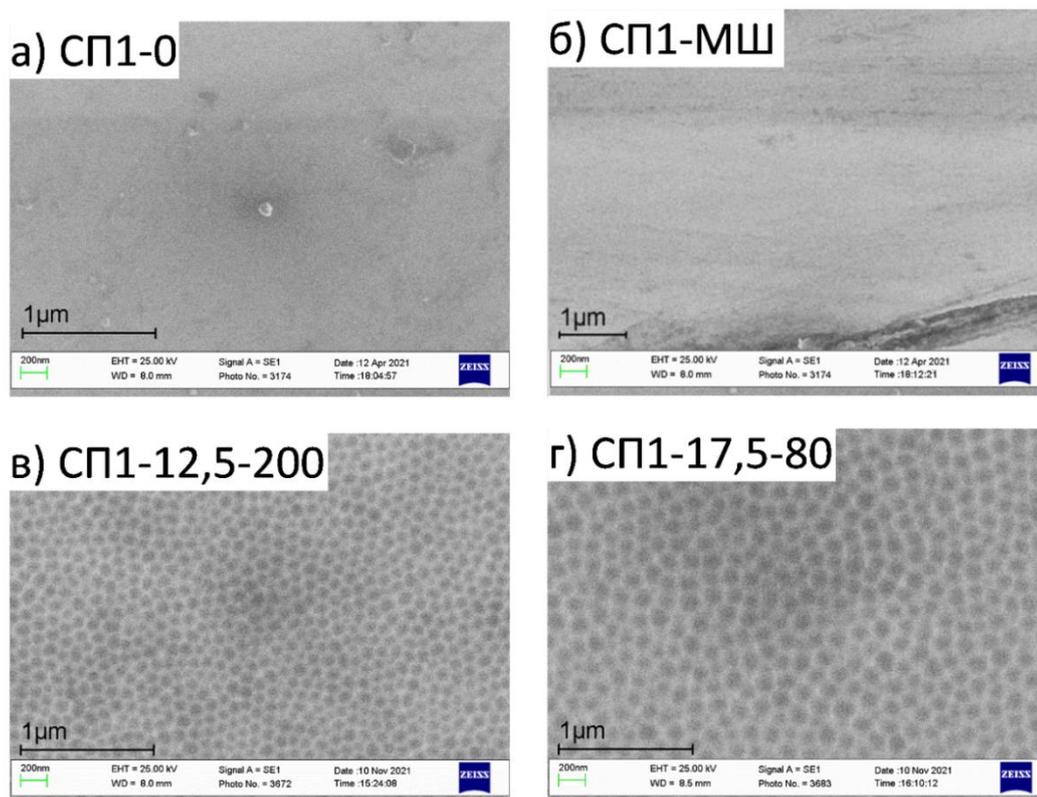
**Таблица 3.1.** Условия предобработки и анодирования сплава Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>.

Образец	Условия предобработки	Электролит
СП1-МШ	Механическая шлифовка	-
СП1-0	Естественный оксид	-
СП1-12,5-200	Анодирование 200 с при плотности тока 12,5 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub>
СП1-12,5-100-В	Анодирование 100 с при плотности тока 12,5 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub> , насыщенная H <sub>2</sub> O (~5000 ppm)
СП1-12,5-200-В	Анодирование 200 с при плотности тока 12,5 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub> , насыщенная H <sub>2</sub> O (~5000 ppm)
СП1-12,5-300-В	Анодирование 300 с при плотности тока 12,5 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub> , насыщенная H <sub>2</sub> O (~5000 ppm)
СП1-12,5-600-В	Анодирование 600 с при плотности тока 12,5 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub> , насыщенная H <sub>2</sub> O (~5000 ppm)
СП1-15-15	Анодирование 15с с при плотности тока 15 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub>
СП1-15-40	Анодирование 40 с при плотности тока 15 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub>
СП1-15-100	Анодирование 100 с при плотности тока 15 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub>
СП1-15-200	Анодирование 200 с при плотности тока 15 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub>
СП1-15-300	Анодирование 300 с при плотности тока 15 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub>

СП1-15-600	Анодирование 600 с при плотности тока 15 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub>
СП1-15-1800	Анодирование 1800 с при плотности тока 15,0 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub>
СП1-17,5-80	Анодирование 80 с при плотности тока 17,5 мА/см <sup>2</sup>	BmimNTf <sub>2</sub>
СП1-15-100-Л	Анодирование 100 с при плотности тока 15,0 мА/см <sup>2</sup>	0,01 М Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> в BmimNTf <sub>2</sub>

Известно, что анодирование образца металлического титана в ИЖ с добавлением воды приводит к образованию наноструктур на поверхности [56]. Анодирование кремния в ИЖ с содержанием воды до 2% приводит к образованию наноячеек. Эти факты позволили предположить возможность получения наноячеек на поверхности исследуемого сплава.

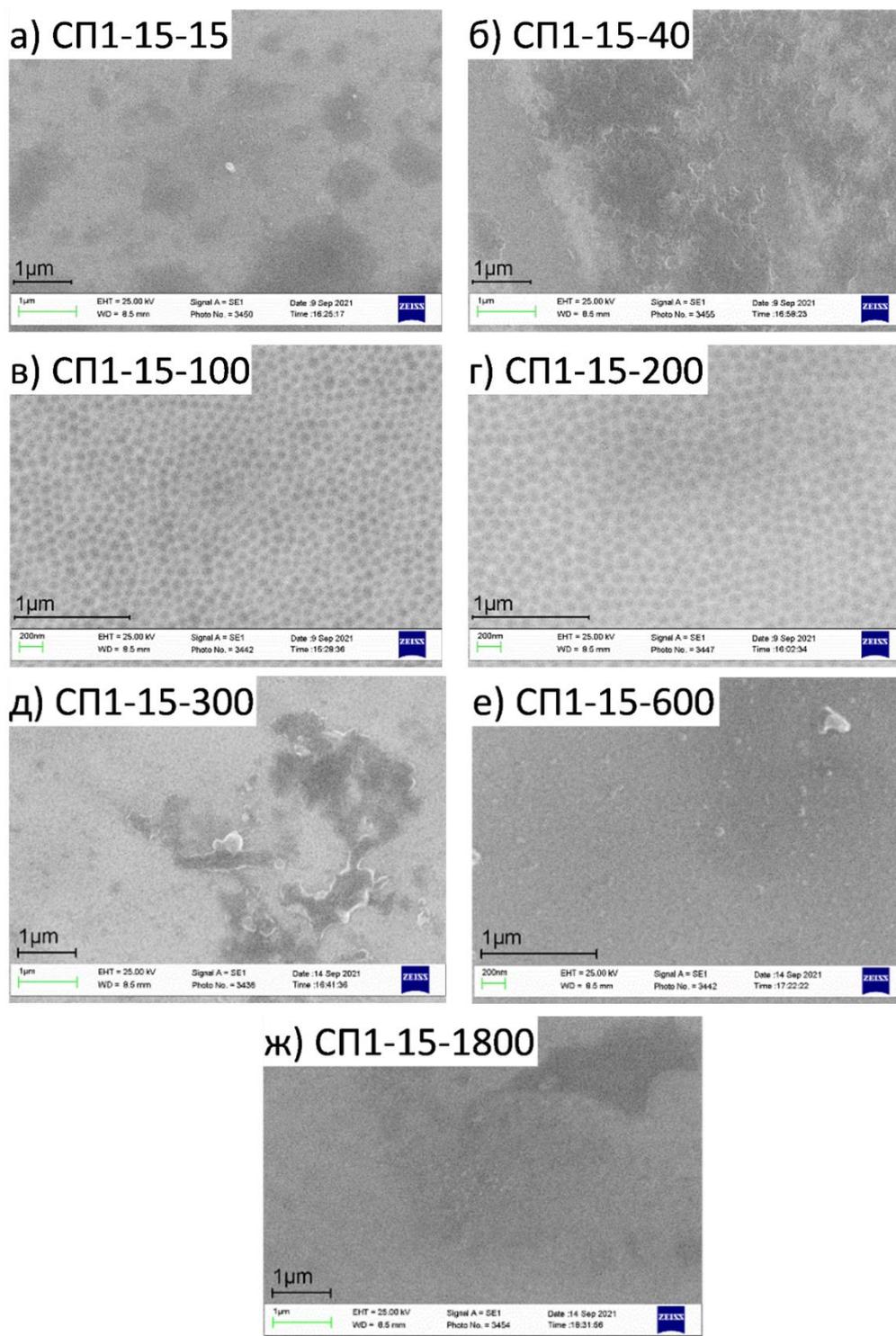
Ячейки минимального размера получены при воздействии анодного тока плотностью 12,5 мА/см<sup>2</sup> в течение 200 с. При увеличении плотности тока до 17,5 мА/см<sup>2</sup> время анодирования, необходимое для формирования наноструктур сокращается до 80 с и происходит увеличение размера ячеек от 100 нм до 150-160 нм. Этот эффект продемонстрирован на Рисунке 3.1.



**Рисунок 3.1.** Изображения СЭМ: а) Исходная поверхность образца СП1-0; б) поверхность образца СП1-МШ; в) поверхность образца СП1-12,5-200 при  $j = 12,5$  мА/см<sup>2</sup> и  $t = 200$  с; г) поверхность образца СП1-17,5-80 при  $j = 17,5$  мА/см<sup>2</sup> и  $t = 80$  с.

На рисунке хорошо заметна разница между исходной поверхностью сплава, которая представляет собой плотный гладкий оксидный слой (Рисунок 3.1а), и поверхностью после

анодирования (Рисунок 3.1 в, г). Поверхность после удаления оксидного слоя гладкая и содержит дефекты, полученные в процессе механического шлифования (Рисунок 3.1б). На фотографиях (Рисунок 3.2) показано как время воздействия влияет на морфологию ячеек. Увеличение времени анодирования при  $j = 15 \text{ mA/cm}^2$  приводит к появлению гексагональных ячеек уже после воздействия тока в течение 40 секунд, и их исчезновение происходит после анодирования в течение 300 секунд.



**Рисунок 3.2 (а-ж).** Изображения СЭМ: динамика изменения морфологии поверхности в зависимости от времени анодирования для образцов: а) СП1-15-15; б) СП1-15-40; в) СП1-

15-100; г) СП1-15-200; д) СП1-15-300; е) СП1-15-600; ж) СП1-15-1800. Время анодирования 15-1800 с;  $j = 15,0 \text{ mA/cm}^2$ .

Наблюдается зарождение, рост и формирование наночастиц. Затем происходит процесс их «разрастания» и покрытия оксидом (300 – 1800 с). Дальнейшее анодирование не оказывает влияния на морфологию поверхности, и ячейки покрыты пленкой оксида.

При анодировании в интервале времени (40 с – 300 с) хорошо видно сплошное покрытие поверхности четкими, ровными ячейками одинакового размера и формы. Структурированная поверхность имеет сложный состав, включающий оксиды нескольких металлов в разном соотношении. Толщина покрытия составляла 5~20 нм. Для точного расчета можно использовать формулу:

$$\delta = [\epsilon\epsilon_0]/C, \quad (3.1)$$

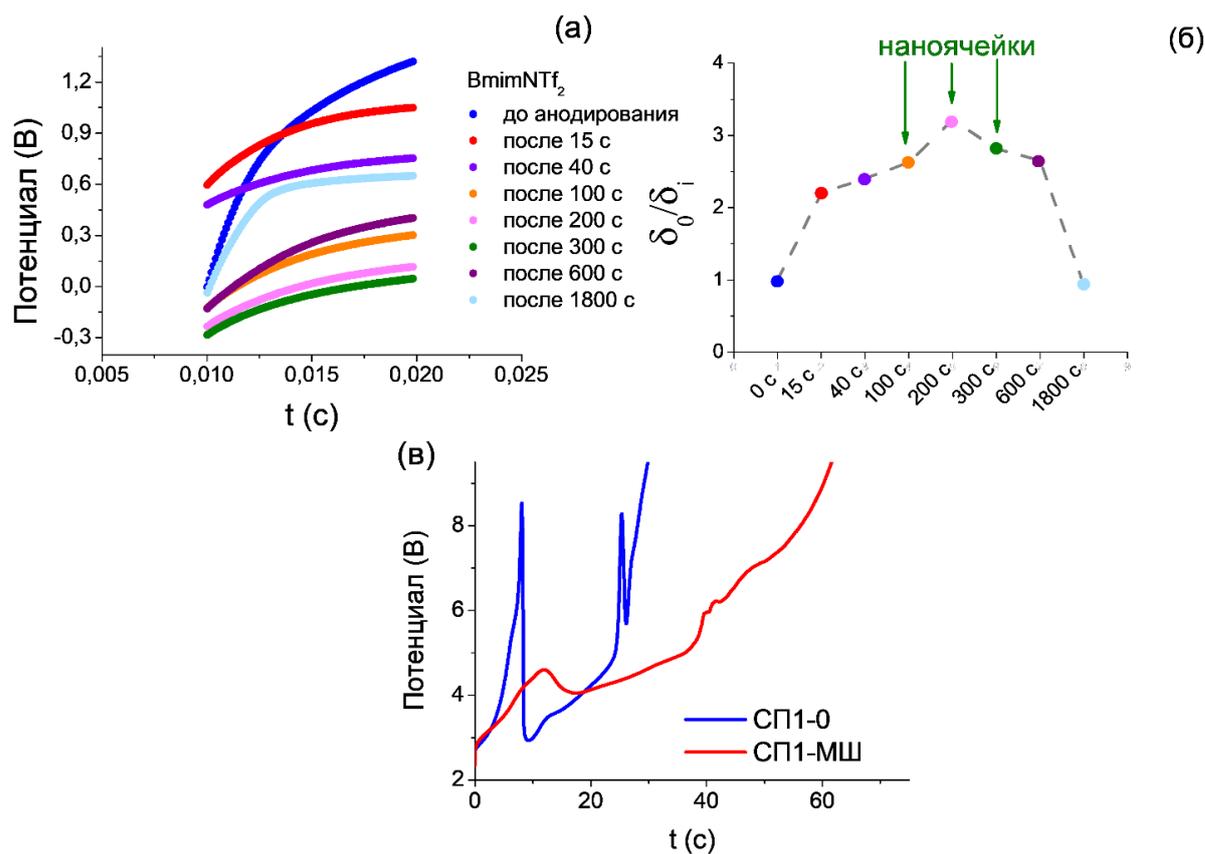
где  $C$  - емкость слоя пространственного заряда,  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость оксидной пленки и диэлектрическая проницаемость вакуума.

Оксидный слой многокомпонентного аморфного сплава имеет сложный состав, вклад каждого оксида в значение диэлектрической проницаемости оценить затруднительно, вследствие этого, определяли изменение толщины оксидного слоя относительно исходного покрытия ( $\delta_0/\delta_i$ ). Для этой цели, находили значения емкости ( $C$ ), которая пропорциональна толщине пленки (уравнение 3.1) путем графического дифференцирования микросекундных переходных процессов в начальный момент времени (Рисунок 3.3а).

Изменения толщины оксидной пленки в процессе анодирования видны на начальной линейной части графиков микротранзиентов (зависимости потенциала от времени при кратковременном воздействии, в микросекундах), когда заряд идет только на зарядку емкости двойного слоя, и не происходит существенных изменений поверхности (Рисунок 3.3).

На рисунке 3.3б хорошо видно, как уменьшается толщина оксидного слоя при анодировании от 15 с до 300 с, а затем происходит утолщение оксидного слоя за счет анодирования поверхности. Относительное изменение толщины оксидного слоя по сравнению с естественным оксидом показывает, что после 15 с воздействия анодного тока толщина оксида меньше в два раза, затем постепенно толщина оксида уменьшается вместе с появлением наноструктур, и после 300 с воздействия снова начинает возрастать и достигает исходного значения при 1800 с.

Процесс анодирования образцов с естественным оксидом (СП1-0) и с механически очищенной поверхностью (СП1-МШ) при постоянной плотности тока сопровождается изменением потенциала (Рисунок 3.3в). Для СП1-0 наблюдается резкое возрастание потенциала, затем резкое падение и снова резкое повышение.



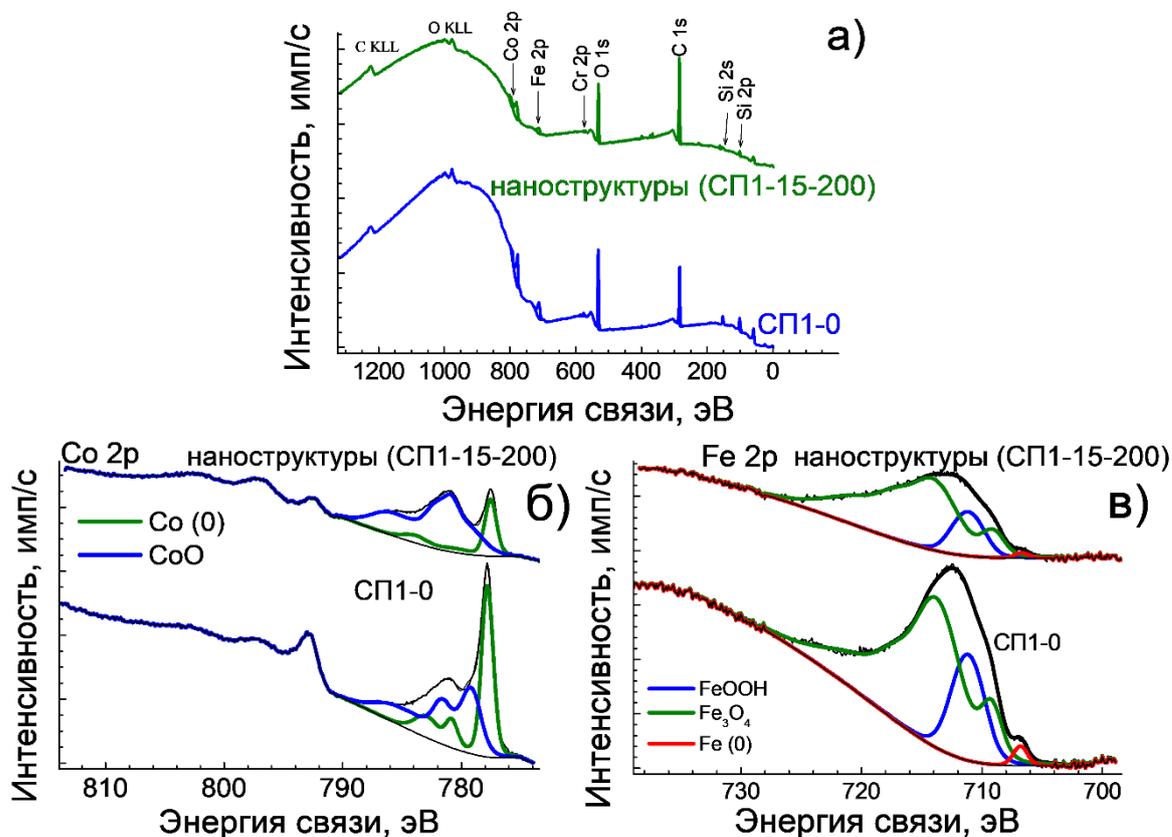
**Рисунок 3.3.** а) Микротранзиенты потенциала для сплава СП1-0 в  $VmimNTf_2$  до и после анодирования при  $j = 15 \text{ mA/cm}^2$  в интервале  $t = 0-1800 \text{ с}$ ; б) относительное изменение толщины оксидной пленки по сравнению с толщиной оксидного слоя естественного происхождения; в) транзиенты (потенциал-время) аморфного сплава при анодировании: для случая формирования ячеек на поверхности СП1-0 и без формирования наноструктур на поверхности СП1-МШ.

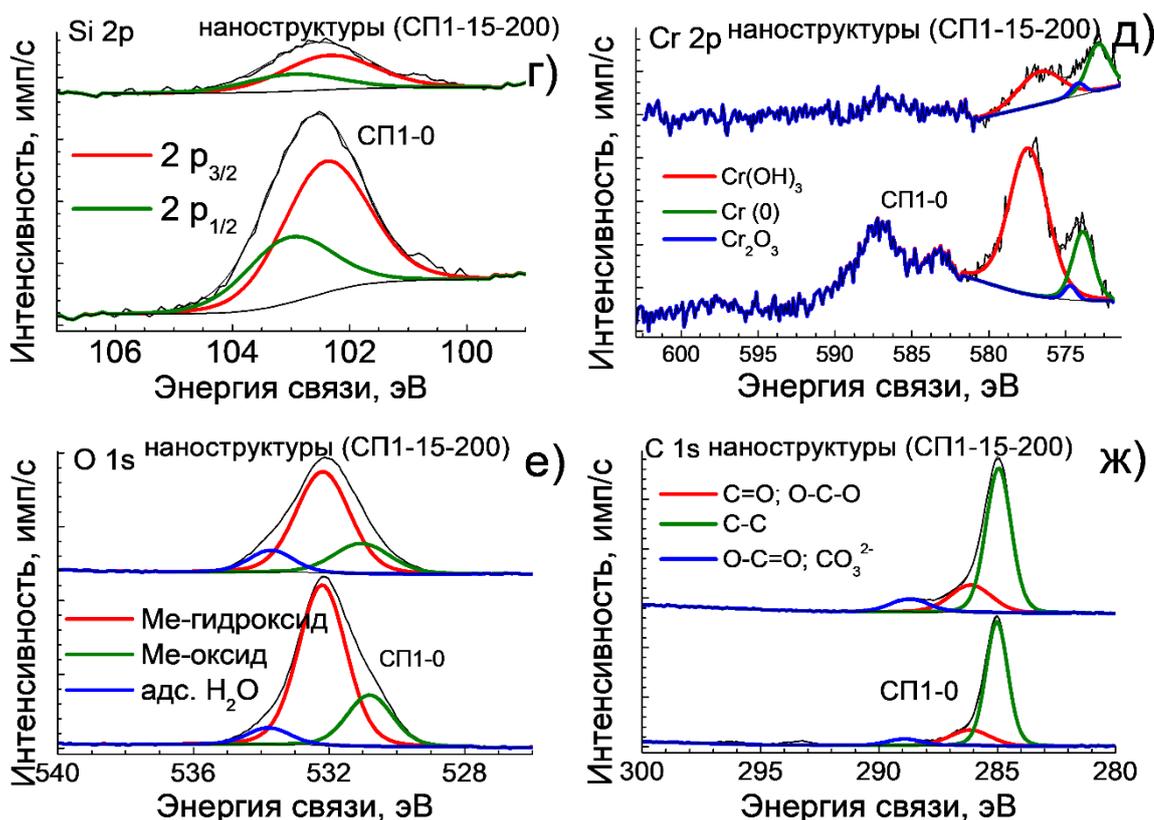
Для СП1-МШ потенциал возрастает равномерно на всем протяжении эксперимента, что связано с непрерывным ростом толщины оксидного покрытия поверхности. Дополнительное изучение характера кривых  $E-t$  в зависимости от состава электролита и изменения плотности тока для других образцов обсуждаются ниже.

### 3.1.2. Особенности формирования оксидных гексагональных наноструктур

Увеличение каталитической активности катализаторов с наноструктурированной поверхностью связано не только с увеличением площади поверхности, но и с изменением ее состава. Исследование изменения состава исходной поверхности и при модифицировании позволяет выявить вклад наноструктур в каталитическую активность в реакции синтеза аммиака электрокаталитическим восстановлением нитрат ионов. Для

определения состава поверхности, модифицированной наноструктурами, использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). С помощью рентгеноспектрального микроанализа можно определить присутствие оксидных форм металлов на поверхности, но получить точное элементное соотношение сложно из-за незначительной толщины оксидного слоя. Метод РФЭС является наиболее подходящим для исследования, так как позволяет получить данные о составе поверхностного оксидного слоя толщиной 1-4 нм. Слой поверхности, модифицированной наноструктурами, составляет несколько нанометров, а информация о качественном составе позволяет определить основные компоненты, участвующие в образовании наноструктур. Определение состава проводили для образца с естественным оксидом СП1-0 и образца с наноструктурами СП1-15-200.



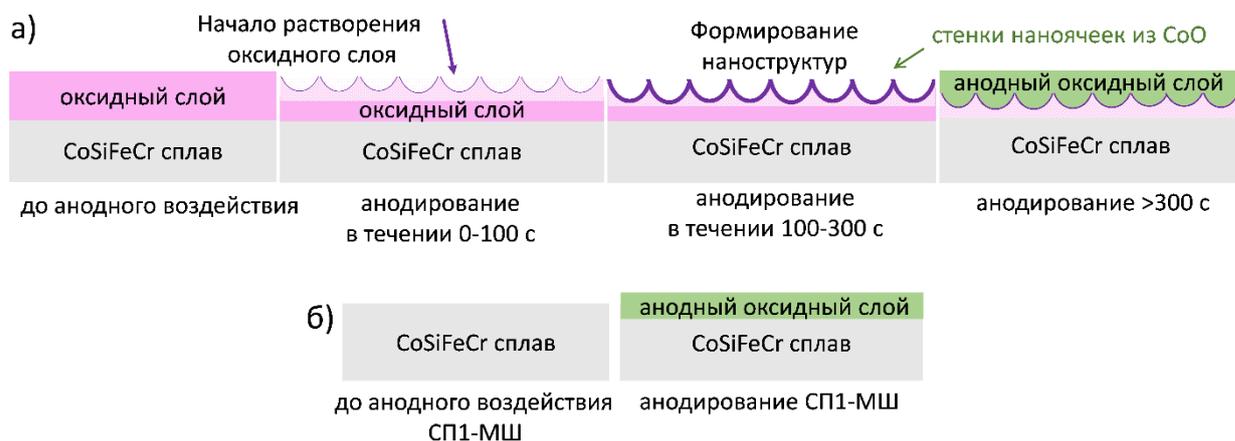


**Рисунок 3.4.** Спектры РФЭС для сплава СП1-0 с естественным оксидом и наночайками: а) обзорный спектр и спектры высокого разрешения: б) Co 2p, в) Fe 2p, г) Si 2p, д) Cr 2p, е) O 1s; ж) C 1s.

**Таблица 3.2.** Общее содержание элементов (ат. %) на поверхности исследуемых образцов по данным РФЭС.

Образец	O	Si	Cr	Fe	Co
СП1-0	52,0	33,9	1,4	5,0	7,8
СП1-15-200	63,6	22,0	0,7	2,8	10,8

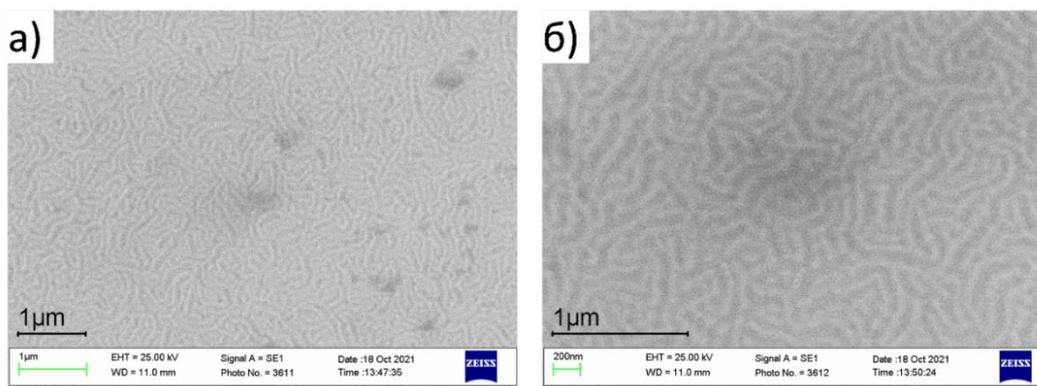
Полученные результаты (Таблица 3.2 и Приложения 1, 2) показывают, что обеднение поверхности кобальтом происходит в меньшей степени, чем другими элементами. Преимущественная форма кобальта представлена его оксидом CoO. Наблюдается обеднение хромом в два раза, а также железом, и существенно снижается содержание кремния. На основании этого можно сделать вывод о том, что наноструктуры преимущественно состоят из CoO. Это позволило предложить схему, представленную на рисунке 3.5, где показана динамика анодного воздействия начиная от формирования ячеек и заканчивая их «зарастанием» анодным оксидом.



**Рисунок 3.5.** Схема образования ячеек и анодного оксида в  $VmimNTf_2$  при  $j = 15 \text{ mA/cm}^2$ ;  $t = 0-1800 \text{ с}$  и схема образования анодного оксида на поверхности СП1-МШ в  $VmimNTf_2$ .

### 3.1.3. Влияние добавки соли лития на образование наноструктур в ионной жидкости

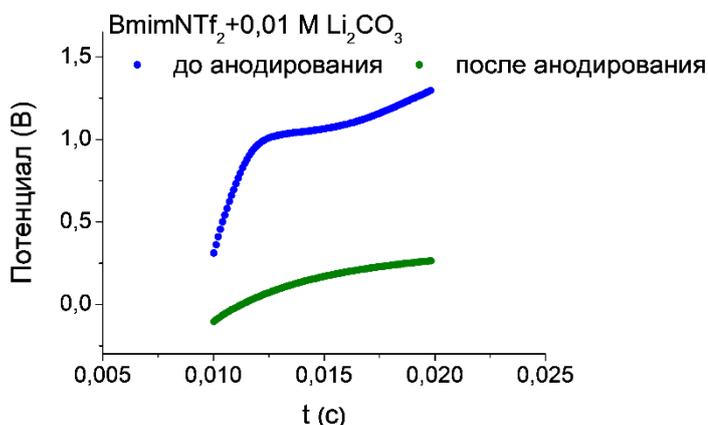
Для повышения эффективности формирования наноячеек на поверхности сплава (меньшая плотность тока, меньшее время анодирования и большая удельная площадь поверхности покрытия) в ИЖ был добавлен карбонат лития в концентрации  $0,01 \text{ M}$ . Анодирование в ИЖ с карбонатом лития показало, что на поверхности формируется не ячеистая структура, а образуется "узор" в виде наноканалов, образованный слиянием ячеек в единую систему (Рисунок 3.6). Добавление к ИЖ ионов  $Li^+$  изменяет ее свойства: вязкость, плотность и электропроводность [189].



**Рисунок 3.6.** Микрофотографии поверхности сплава СП1-15-100-Л, влияние добавки  $Li_2CO_3$  в ИЖ;  $j = 15 \text{ mA/cm}^2$ ;  $t = 100 \text{ с}$ . а) увеличение в 50 тыс. раз; б) увеличение в 100 тыс. раз.

Наноканалы возникают благодаря неравномерному растворению оксидного покрытия в процессе анодирования. Микротранзиенты, полученные для исследуемого сплава СП1-0 до и после анодирования в ИЖ+ $Li_2CO_3$ , показывают уменьшение толщины поверхностного оксида в несколько раз (Рисунок 3.7). Адсорбция воды на поверхности электрода сужает электрохимическое окно системы, с одной стороны ограничивая диапазон

применяемых потенциалов, а с другой стороны адсорбированная вода служит источником образования оксидных наноструктур. В гидрофобных ионных жидкостях молекулы воды отталкиваются как от катода, так и от анода за счет добавления соли  $\text{Li}^+$ , что приводит к уменьшению толщины и морфологии оксида [190]. Вода, остающаяся на электроде, почти полностью связана с  $\text{Li}^+$ , что значительно снижает ее активность.



**Рисунок 3.7.** Микротранзиенты потенциала для сплава СП1-0 в растворе в  $\text{VmimNTf}_2+\text{Li}_2\text{CO}_3$  до и после анодирования при  $j=15 \text{ mA/cm}^2$ ;  $t=100 \text{ с}$ , показывающие рост сопротивления из-за образования оксидной пленки.

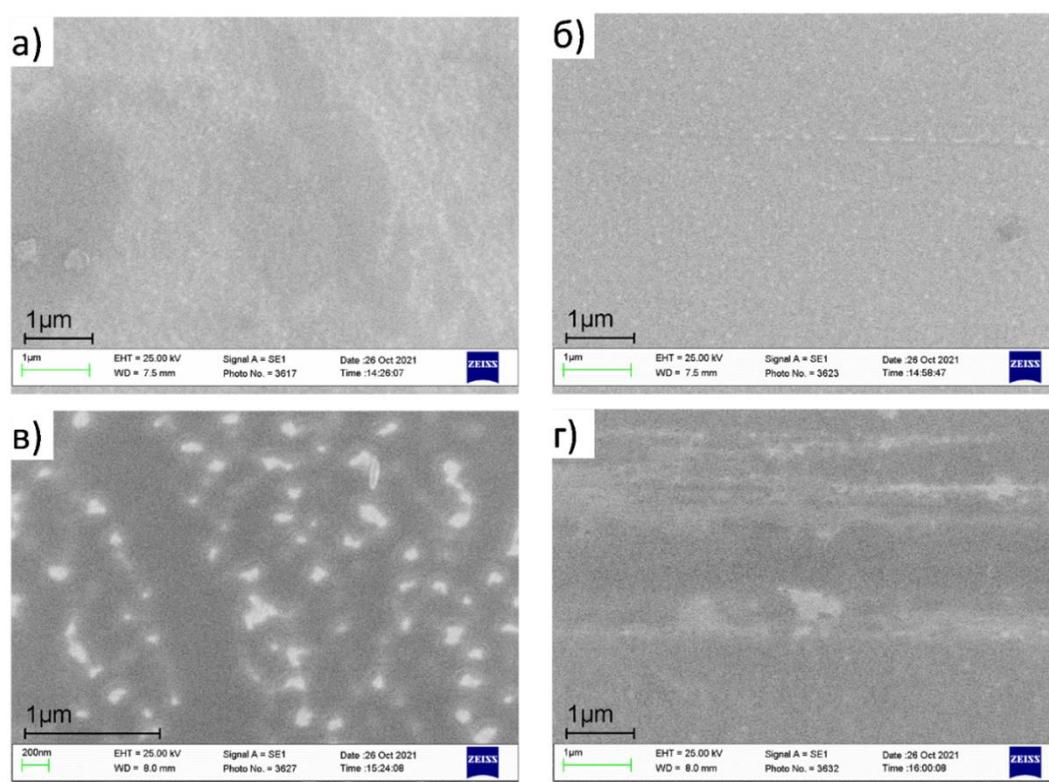
Согласно рисунку 3.7, толщина оксидного поверхностного слоя после воздействия анодного тока становится меньше (изменяется наклон начального участка транзientа). Это говорит о том, что происходит частичное растворение оксидов на поверхности, а процессы растворения происходят таким образом, что поверхность получает упорядоченную морфологию.

В образовании ячеек важную роль играет естественный оксид, как было описано в [76]. Наноструктуры образуются только в присутствии «естественного оксида» определенной толщины. Анодирование в ИЖ приводит к образованию нанотрубок, наноячеек, либо «нанороллов» в зависимости от свойств самого оксида и его адгезии с поверхностью. Образование наноячеек происходит в присутствии плотного оксидного слоя, обладающего хорошей адгезией.

### 3.1.4. Влияние содержания воды в ионной жидкости на образование наноструктур

Выбранная ИЖ ( $\text{VmimNTf}_2$ ) является гидрофобной, но из-за контакта с атмосферой содержит небольшое количество воды (900 ppm), которое существенно меньше, чем равновесное (5158 ppm [191]). Роль дополнительной воды в ИЖ неоднозначна и зависит от надмолекулярной структуры ионной жидкости. Добавление воды может существенно сказываться на величине окна электрохимической стабильности ИЖ (диапазон потенциалов устойчивости), тем самым меняя препаративные свойства ИЖ как

растворителя. Вода, растворенная в ИЖ, имеет другую структуру и химические свойства, чем «чистая» вода, так как она прочно связана и активирована в системе водородных связей ИЖ. Это позволяет ускорить реакции с водой в системе ИЖ:Н<sub>2</sub>О. Но эта вода не может быть лигандом, поскольку она слишком вовлечена в связывание с ИЖ, следовательно, анодные процессы на поверхности металла будут идти иначе [192]. Насыщенную водой ИЖ получали добавлением дистиллированной воды в соотношении ИЖ:Н<sub>2</sub>О 1:1 при перемешивании до образования насыщенного однородного раствора (содержание воды ~5000 ppm), нерастворившуюся часть воды удаляли. Вода может служить источником кислорода для роста оксидных наноструктур на поверхности материала [56, 193]. Исследовано образование наноструктур на поверхности сплава СП1-0 в системе ИЖ:Н<sub>2</sub>О (VmimNTf<sub>2</sub>:Н<sub>2</sub>О) анодированием при плотности тока 12,5 мА/см<sup>2</sup> в течение интервала времени от 100 до 600 с. Результаты представлены на рисунке 3.8.



**Рисунок 3.8.** Изображения СЭМ образцов после воздействия в ИЖ после насыщения водой при  $j = 12,5 \text{ мА/см}^2$ : а) 100 с; б) 200 с; в) 300 с; г) 600 с.

На рисунке 3.8 видна динамика изменения поверхности при увеличении времени воздействия. В насыщенной водой ионной жидкости, в отличие от исходной ИЖ, при одинаковых воздействиях наноструктуры не образуются. Видны только следы неупорядоченных оксидных структур. При выдержке в течение 600 секунд, как и в исходной ИЖ, анодный оксид полностью плотно покрывает поверхность.

### 3.1.5. Влияние плотности тока и состава электролита на образование наноструктур

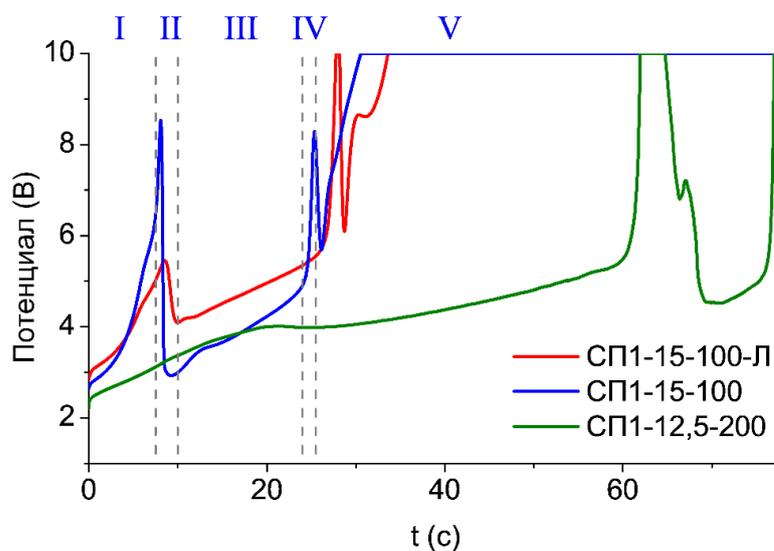
Процесс получения наноструктур имеет сложный механизм и зависит от множества факторов. Поиск оптимальных параметров анодирования, таких как состав электролита, концентрация, приложенный потенциал/ток и время анодирования, имеет важное значение для образования наноструктур. Из рисунков 3.1, 3.2, 3.6 видно, что условия обработки (время анодирования при постоянном токе, величина тока и состав электролита) влияют на морфологию поверхности сплава (Таблица 3.3).

**Таблица 3.3.** Состав электролита анодирования, значения плотности анодного тока и время начала формирования наноструктур на поверхности.

Электролит	$j$ (мА/см <sup>2</sup> )	$t$ (с)	Тип наноструктур и их диаметр (нм)
VmimNTf <sub>2</sub>	12,5	200	Наноячейки 80-100 нм
VmimNTf <sub>2</sub>	15	100	Наноячейки 90-100 нм
VmimNTf <sub>2</sub>	17,5	80	Наноячейки 100-160 нм
VmimNTf <sub>2</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15	100	Наноструктуры в виде наноканалов

Из таблицы 3.3 видно, что увеличение плотности тока анодирования приводит к уменьшению времени начала формирования наноструктур. Добавление карбоната лития приводит к формированию наноструктур с несколько другой морфологией (Рисунок 3.6).

Для анализа изменений, происходящих с поверхностью во время анодирования, были выбраны различные плотности тока и состав электролита, варьирование которых приводило к образованию поверхности с наноканалами (СП1-15-100-Л) и с модификацией в виде наноячеек (СП1-12,5-200 и СП1-15-100). Зависимости потенциал – время анодирования в ИЖ для выбранных условий приведены на рисунке 3.9.



**Рисунок 3.9.** Зависимости потенциал-время анодирования в начальный отрезок времени в VmimNTf<sub>2</sub>.

На кривых потенциал – время анодирования можно выделить несколько областей. Видна схожесть зависимостей (потенциал-время) для образцов, на которых формируются наноструктуры. Для образца СП1-15-100 в первой области потенциал системы быстро возрастает (от 0 до 7,5 с), что является результатом образования оксидного слоя на поверхности сплава. За этим следует вторая область, где потенциал падает (от 7,5 до 10 с), а, следовательно, начинается растворение оксидного слоя и формирование наноструктур. Наконец, в третьей области наблюдалось постепенное возрастание потенциала из-за ограниченной ионной диффузии через оксидный слой на поверхности (с 10 до 24 с). В четвертой и пятой областях наблюдается сначала резкий рост потенциала (от 24 до 25 с), затем растворение оксидного слоя (25-26 с) и образование наноструктур (26-100 с).

Процесс получения анодных наноструктур связан с окислением поверхности. Наноструктуры формируются из металла сплава, оксид которого легко образуется при анодировании, но в меньшей степени подвергается анодному растворению, и для исследуемого сплава это оксид  $\text{CoO}$  по данным РФЭС.

Таким образом, осуществлено модифицирование поверхности аморфного сплава. Найдены условия формирования наноструктур на поверхности сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$  анодированием в ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имид. Гексагональные наноструктуры формируются при плотности тока  $12,5\text{-}17,5 \text{ mA/cm}^2$  и времени воздействия 80-300 с. Выявлено, что ячейки в своем составе преимущественно имеют  $\text{CoO}$  и отличаются по составу от естественного поверхностного оксида, содержащего оксиды других элементов сплава (Fe, Cr, Si) в большей степени. Выяснено, что содержание воды в ионной жидкости оказывает сильное влияние на морфологию синтезированных наноструктур, так в «чистой» ионной жидкости образуются наночастицы гексагональной формы размером 80-160 нм, напротив, в присутствии добавок воды наноструктуры не образуются, а в присутствии неорганической соли Li образуются наноструктуры иной морфологии, в виде наноканалов. На основании произведенных исследований предложена схема формирования оксидных гексагональных упорядоченных наноструктур на поверхности аморфного сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ .

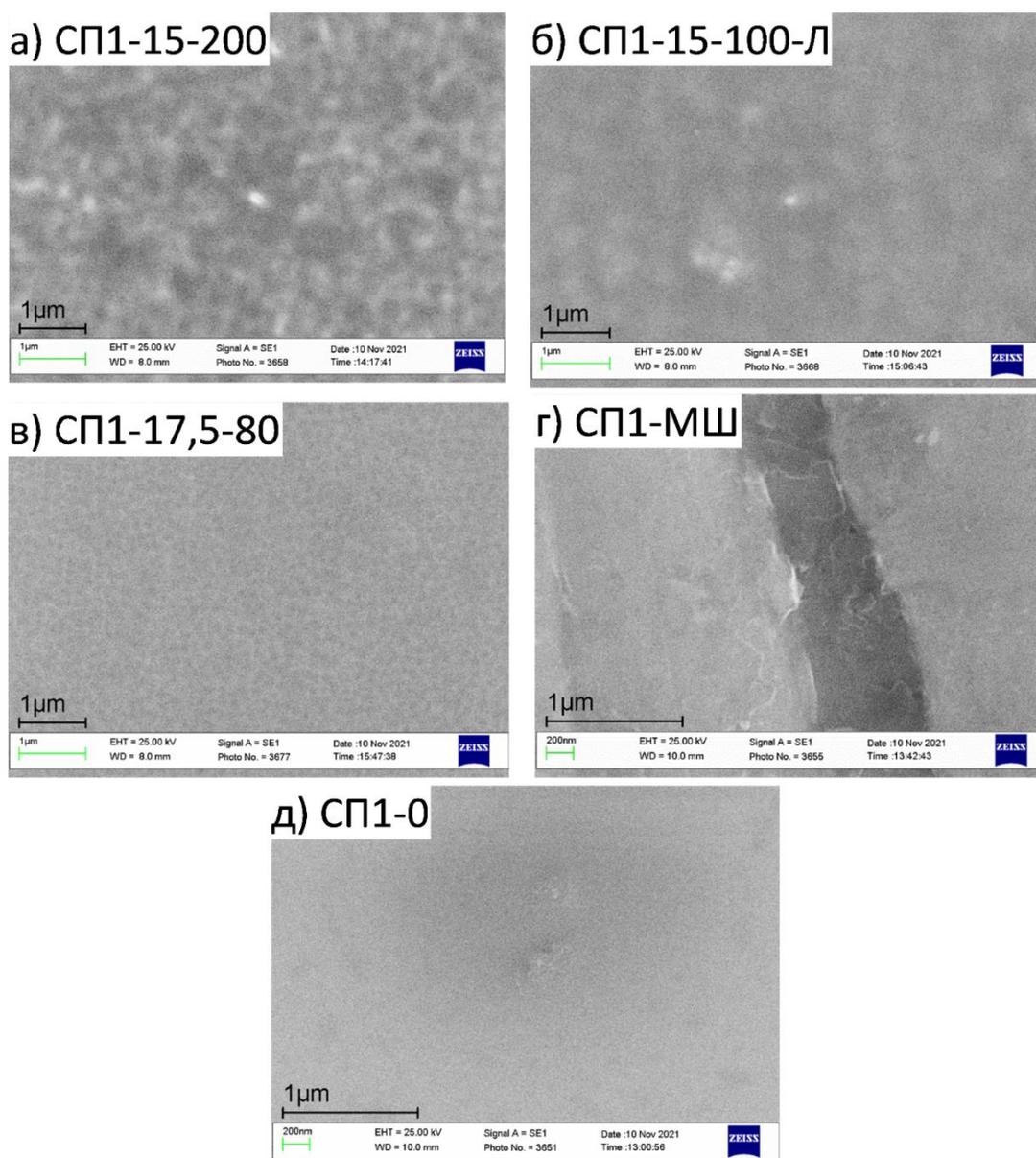
### **3.2. Электрохимические свойства катализаторов, модифицированных наноструктурами**

Промышленное применение катализаторов возможно, если они достаточно устойчивы к коррозии в процессе эксплуатации. Легирование хромом сплавов на основе кобальта часто используют для повышения устойчивости к коррозии. Высокая устойчивость обусловлена способностью к пассивации с образованием пленок смешанных

оксидов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{CoO}$ ) [194]. Серия образцов аморфного сплава, полученная и описанная в предыдущем разделе 3.1, была испытана на коррозионную устойчивость.

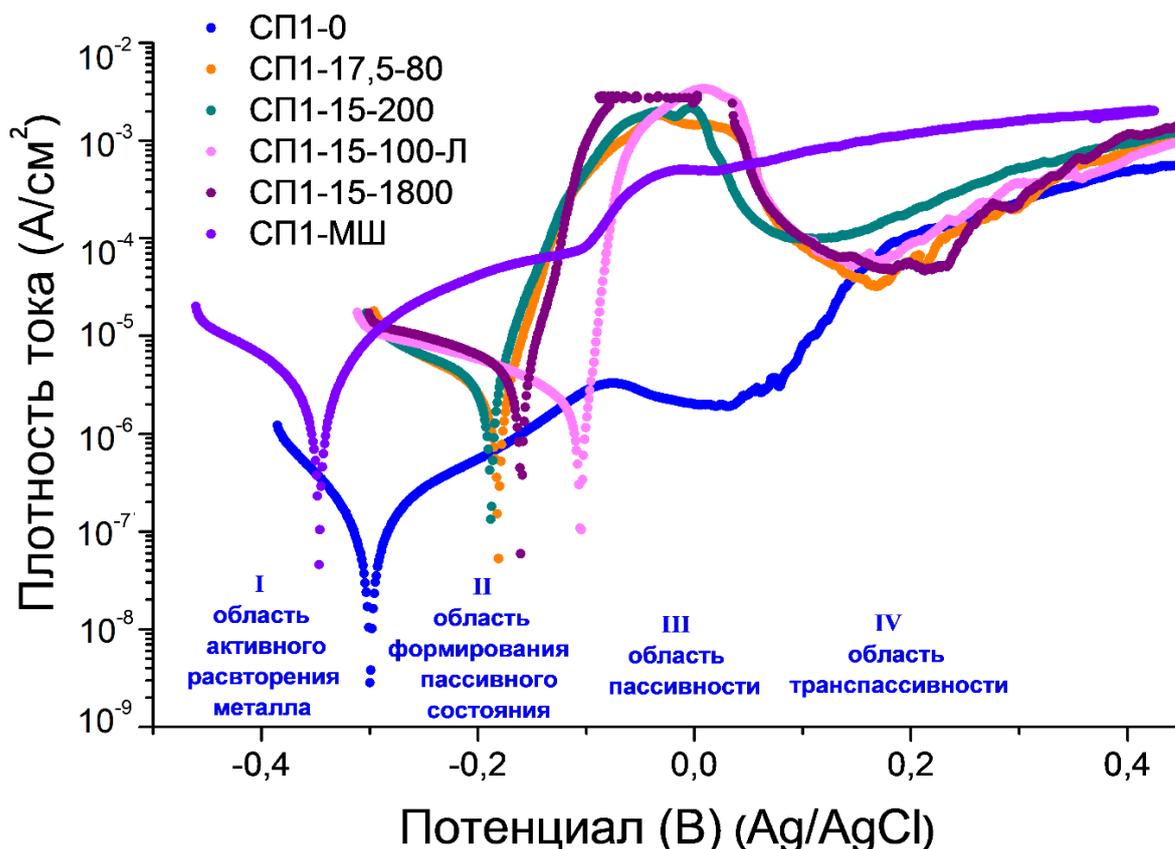
### 3.2.1. Изучение коррозионных процессов на поверхности сплава, модифицированного наноструктурами

Для получения данных по коррозионным испытаниям образцов были измерены линейные поляризационные кривые в растворе Рингера. Под воздействием тока коррозии структурированная поверхность подвергается существенным изменениям. Это хорошо заметно при сравнении фотографий СЭМ (Рисунок 3.10).



**Рисунок 3.10.** Изображения СЭМ образцов после коррозионных испытаний (линейных поляризационных кривых) в растворе Рингера: а) образец СП1-15-200; б) образец СП1-15-100-Л; в) образец СП1-17,5-80; г) СП1-МШ; д) СП1-0.

На рисунке 3.11 представлены линейные поляризационные кривые для образцов. Поляризационные кривые устанавливают связь морфологии поверхности и коррозионной стойкости материалов. После поляризации в течение 30 мин на поверхности матрицы можно заметить только следы наноструктур, которые нечетко выражены для образцов СП1-15-200, СП1-15-100-Л и СП1-17,5-80 (Рисунок 4.1а и Рисунок 4.10а; Рисунок 3.6 и Рисунок 3.10б); Рисунок 3.1г и Рисунок 3.10в, соответственно).



**Рисунок 3.11.** Линейные поляризационные кривые для образцов аморфного сплава (раствор Рингера, скорость изменения потенциала 1 мВ/с). Для образца СП1-0 обозначены области начала растворения пленки, начала пассивации, пассивности и транспассивности.

Это связано с тем, что в процессе коррозии (Рисунок 3.11, область I) после этапа пассивации (Рисунок 3.11, области II-III) начинается процесс повторного возрастания плотности анодного тока, при котором поверхность активно окисляется (Рисунок 3.11, область IV), и образуется оксид, который закрывает наночастицы образца. Исследуемый сплав состоит из нескольких компонентов, которые в процессе анодной поляризации могут окисляться, и, следовательно, удаляться из сплава, с разной скоростью. Для определения изменений в составе поверхностного слоя исходного сплава после механической обработки и анодирования, а также образцов после коррозионных испытаний в растворе Рингера был

проведен рентгеноспектральный микроанализ и были установлены следующие результаты, приведенные в таблице 3.4.

**Таблица 3.4.** Элементный состав поверхности сплава (ат. %) до и после коррозионных испытаний в растворе Рингера.

Образец	Состав поверхности до коррозии				
	Co	Si	Fe	Cr	O
СП1-МШ	72,5±2,4	14,0±0,9	4,7±0,4	3,9±0,2	4,4±3,4
СП1-0	75,1±0,5	14,3±0,4	4,6±0,4	4,2±0,1	1,7±0,7
СП1-15-200	75,4±1,2	14,5±0,5	4,7±0,2	4,3±0,2	1,0±0,9
СП1-17,5-80	75,2±0,5	14,5±0,4	5,0±0,3	4,2±0,3	0,8±0,1
СП1-15-1800	75,5±1,0	14,6±0,4	4,8±0,3	4,3±0,3	0,7±0,5
СП1-15-100-Л	75,7±1,0	14,2±0,5	4,7±0,3	4,1±0,3	1,3±1,1
Состав поверхности после коррозии					
	Co	Si	Fe	Cr	O
СП1-МШ	70,6±0,9	14,6±0,6	4,8±0,3	3,8±0,2	5,8±1,1
СП1-0	75,3±1,1	14,4±0,6	4,8±0,2	4,2±0,3	1,1±0,7
СП1-15-200	71,7±0,9	14,3±0,5	4,7±0,1	3,9±0,2	5,3±1,0
СП1-17,5-80	71,4±1,5	14,1±0,3	4,9±0,5	4,0±0,3	5,4±1,5
СП1-15-1800	72,4±1,1	14,5±0,6	4,6±0,2	4,1±0,2	4,2±1,1
СП1-15-100-Л	72,0±0,8	13,8±0,4	4,7±0,4	4,2±0,2	5,1±0,9

Согласно данным таблицы 3.4, поляризационные воздействия приводят к тому, что содержание кобальта уменьшается для всех образцов, кроме СП1-0, поверхность которого покрыта «естественным» оксидом, обладающим, по-видимому, наибольшей коррозионной стойкостью, и для которого наблюдается более протяженная область пассивации без существенного возрастания тока (Рисунок 3.11). Механическая обработка удаляет природный оксид, но при этом очищенная металлическая поверхность легко взаимодействует с кислородом воздуха, что увеличивает содержание кислорода (4,4 %) по сравнению с исходным образцом (1,7 %) за счет образования нового оксидного покрытия [195]. Согласно [196], компоненты сплава CoCrFeNi в присутствии кислорода при стандартных условиях окисляются с разной скоростью в порядке Cr ≫ Fe > Co.

Значения потенциалов и плотности тока коррозии, а также поляризационных сопротивлений, полученные из поляризационных кривых приведены в таблице 3.5.

Из данных рисунка 3.11 и таблицы 3.5 видно, как меняется потенциал коррозии для различных образцов от  $-106$  мВ для СП1-15-100-Л до  $-348$  мВ для СП1-МШ. Механическое удаление «естественного» оксида приводит к самому сильному снижению коррозионной стойкости сплава, плотность тока коррозии составляет максимальное значение  $1,1 \times 10^{-4}$  А, в то время как значение  $j_{корр}$  для сплава, защищенного природным оксидом, минимально и равно  $3,0 \times 10^{-7}$  А.

**Таблица 3.5.** Значение потенциалов и токов коррозии катализаторов на основе аморфного сплава, где  $E_{корр\ эксп}$  и  $E_{корр\ расч}$  – потенциалы коррозии,  $R_p$  – поляризационное сопротивление,  $I_{корр}$  – ток коррозии,  $j_{корр}$  – плотность тока коррозии.

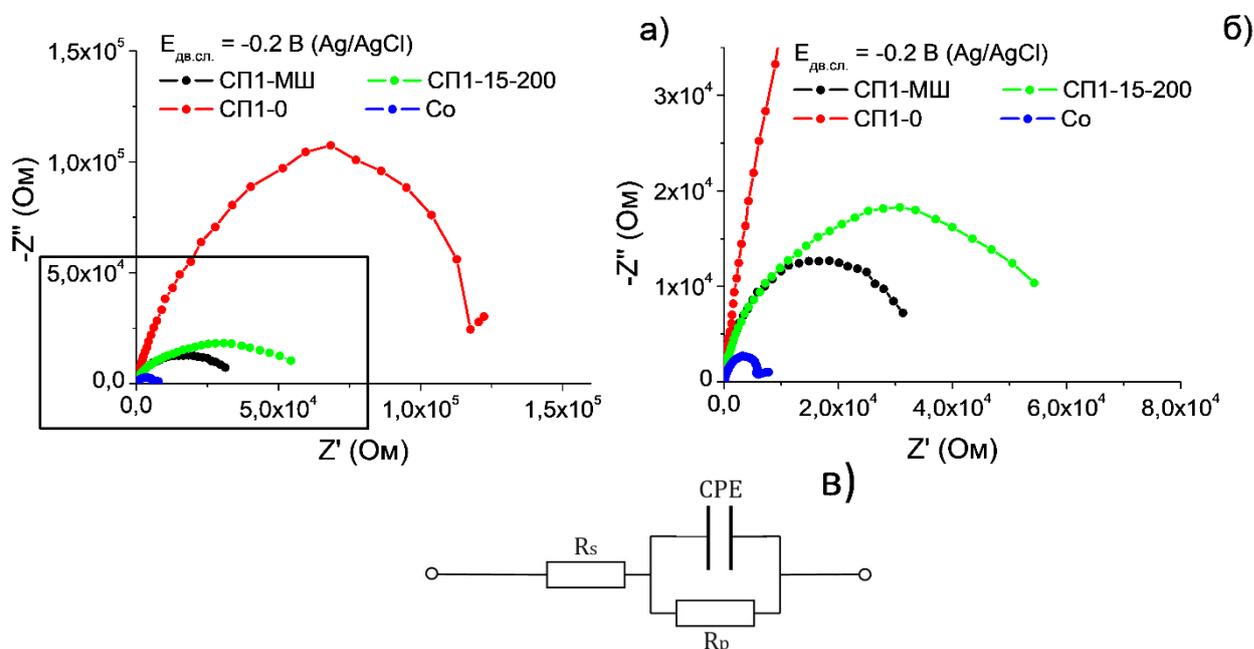
Образец	$E_{корр\ эксп}$ (мВ) отн. Ag/AgCl	$E_{корр\ расч}$ (мВ) отн. Ag/AgCl	$R_p \times 10^5$ (Ом)	$I_{корр}$ (А)	$j_{корр}$ (А/см <sup>2</sup> )
СП1-МШ	-348	-372	0,04	$4,4 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$
СП1-0	-319	-322	1,76	$1,2 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-7}$
СП1-15-200	-182	-177	0,05	$2,6 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-6}$
СП1-17,5-80	-189	-188	0,04	$3,5 \times 10^{-6}$	$8,8 \times 10^{-6}$
СП1-15-1800	-161	-153	0,03	$4,8 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$
СП1-15-100-Li	-106	-98	0,03	$2,2 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-6}$

Поляризационное сопротивление образца СП1-0 наиболее высокое (более  $10^5$  Ом $\times$ см<sup>2</sup>), что указывает на его высокую стабильность в растворе Рингера. Обогащение поверхности хромом при анодировании образцов в ИЖ (Таблицы 3.2, 3.4 и Приложение 1) или после коррозионных испытаний не наблюдалось (Таблица 3.4). Это позволяет заключить, что повышение коррозионной стойкости модифицированных наноструктурами образцов в большей степени связано с наличием наноструктур на основе СоО и свойствами этого оксида, а не с присутствием хрома в виде оксида/гидроксида хрома (III). Хром в зависимости от разных факторов может как улучшать коррозионную стойкость, так и почти не влиять на нее. Согласно [197], хром значительно повышает коррозионную стойкость сплава на основе железа в растворе соляной кислоты. При исследовании состава поверхностного слоя после коррозии сплава, содержащего хром определили, что из всех компонентов защитными свойствами обладает только оксид хрома (III) [198]. В сплавах, содержащих высокие концентрации других металлов, например, Со (68-70 ат. %), независимо от концентрации Cr и Мо, не наблюдалось существенного пассивного поведения [199]. Сплавы, содержащие одновременно Со и Cr, в растворе Рингера проявляли тенденцию к пассивации за счет образования на их поверхностях смешанных защитных слоев Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и СоО с высокой стабильностью [200]. Содержание хрома после коррозионных испытаний согласно данным таблицы 3.4 не меняется, следовательно, электролит после реакции не содержит ионы хрома. Кроме того, это имеет значение для дальнейших исследований, так как хром является токсичным металлом, а катализаторы могут быть

использованы в экологичной тестовой реакции электровосстановления нитрат-ионов до аммиака.

### 3.2.2. Исследование методом импедансной спектроскопии катализаторов, модифицированных наноструктурами

Морфология поверхности может значительно влиять на электрохимические процессы на границе фаз электрод-электролит. Изменения в поведении поверхности можно исследовать с помощью метода импедансной спектроскопии, в результате анализа данных которого можно получить информацию об особенностях электродных процессов, а именно сравнить скорость переноса заряда и емкость двойного электрического слоя. На рисунке 3.12 представлены спектры импеданса для исследуемых образцов, измеренные в растворе Рингера. Поверхность наноструктурированных катализаторов описана эквивалентной схемой (Рисунок 3.12в), которая является моделью электрохимической системы, и объединяет в себе различные составляющие: сопротивления электролита и переноса заряда, а также емкость двойного электрического слоя (Таблица 3.6). Были исследованы образцы сплава с модифицированной в форме наночастиц поверхностью (СП1-15-200), исходной поверхностью с естественным оксидом (СП1-0), механически очищенной от оксида поверхностью СП1-МШ и механически очищенный массивный металлический кобальт (Co).



**Рисунок 3.12.** Спектры электрохимического импеданса для образцов: а) СП1-МШ; СП1-0; СП1-15-200; металлический Co, полученные в растворе Рингера; б) увеличенный участок рисунка (а); в) эквивалентная схема.

**Таблица 3.6.** Значения параметров эквивалентной схемы:  $R_s$  – сопротивление электролита;  $R_p$  – сопротивление переноса заряда;  $CPE$  – емкость двойного слоя;  $N$  – коэффициент для расчета  $CPE$ .

Образец	Электролит	$R_s$ ( $\Omega \times \text{см}^2$ )	$R_p$ ( $\text{к}\Omega \times \text{см}^2$ )	$CPE$ ( $\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-2} \times \text{с}^N$ )	$N$
СП1-0	Раствор Рингера	68,2±5,0	166,3±19,9	$(3,94 \pm 0,05) \times 10^{-6}$	0,90±0,002
СП1-МШ		49,7±1,5	33,1±0,6	$(1,25 \pm 0,02) \times 10^{-5}$	0,88±0,003
СП1-15-200		41,0±2,1	48,5±2,2	$(1,05 \pm 0,03) \times 10^{-5}$	0,84±0,006
Со		44,6±3,1	6,7±0,3	$(1,74 \pm 0,09) \times 10^{-5}$	0,80±0,010

Процессы, происходящие на всех электродах, можно описать одной эквивалентной схемой на рисунке 3.12в. Сопротивление раствора Рингера высокое из-за малой концентрации ионов.  $CPE$  и  $R_p$  в эквивалентной схеме характеризуют слой, который подвергается коррозии. Большие величины  $R_p$  и низкие значения  $CPE$  предполагают более высокую коррозионную стойкость. Плотная защитная пленка на поверхности препятствует проникновению активных ионов среды и растворению покрытия. Уменьшение значений  $CPE$  связывают с уменьшением диэлектрической проницаемости и/или увеличением толщины защитного слоя на поверхности. Изменение  $CPE$  и  $R_p$  связано с изменением величины потенциала коррозии, а пленка, образующаяся при коррозии, является «защитой» от дальнейшего разрушения.

Существует взаимосвязь между сопротивлением переноса заряда и защитной функцией коррозионного слоя [201]. Из данных таблицы 3.6 видно, что образцы демонстрируют значительное сопротивление переноса заряда. В растворе Рингера образец с поверхностью, модифицированной наночайками, характеризуется более низким сопротивлением переноса заряда (48,5 кОм) по сравнению с «естественным» оксидом (166,3 кОм), а  $CPE$  почти в три раза выше ( $1,05 \times 10^{-5}$  для СП1-15-200 и  $3,94 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-2} \text{ с}^N$  для СП1-0). В растворе Рингера для образца СП1-15-200 значение  $R_p$  выше по сравнению со шлифованной поверхностью и металлическим образцом Со, что характеризует большую устойчивость к коррозии. Для образца СП1-15-200 наблюдается значительное смещение потенциала коррозии в анодную сторону (Рисунок 3.11, Таблица 3.5). Этот образец сохраняет высокую стойкость к коррозии за счет оксидных наноструктур СоО и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Наилучшая стойкость к коррозии, индуцированной хлорид-ионами, была показана для кобальтового электрода, предварительно пассивированного при потенциале 0,15 В [202]. Образовавшаяся пассивная пленка состояла из толстого внутреннего слоя из СоО и тонкого внешнего слоя  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Модифицирование поверхности анодированием в ИЖ может оказывать аналогичный эффект предварительного пассивирования.

Радиус дуги на спектрах связан с сопротивлением переноса заряда, где меньший радиус отвечает за более быстрый межфазный перенос электронов. Наибольший радиус дуги наблюдается для образца СП1-0, обусловленный высоким сопротивлением переноса заряда. Образцы с модифицированной поверхностью имеют меньшее по сравнению с природным оксидом сопротивление переноса заряда. Следовательно, образцы с модифицированной поверхностью имеют преимущество в электрохимических реакциях, то есть могут являться более эффективными в тестовой реакции электровосстановления нитрат-ионов до аммиака (раздел 3.4). Образец кристаллического Со при этом показывает наименьшее значение  $R_p$ , что говорит о том, что Со-содержащие катализаторы потенциально могут быть эффективны в реакции синтеза аммиака электрокаталитическим восстановлением нитрат-ионов.

Проведены испытания коррозионной устойчивости катализаторов с наноструктурами и с естественным оксидом на поверхности с помощью измерения поляризационных кривых и импедансной спектроскопии. Выяснено, что не смотря на большую коррозионную устойчивость исходного образца ( $j_{кор}(СП1-0)=3,0 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>) по сравнению с модифицированным образцом ( $j_{кор}(СП1-15-200)= 6,4 \times 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>), согласно анализу графиков спектров импеданса, последние являются более подходящими электрокатализаторами (меньше радиус дуги и ниже сопротивление переноса заряда). Также модифицированный образец, содержащий наночастицы, показывает большую защиту от коррозии по сравнению с образцом, у которого оксидная пленка была удалена шлифованием ( $j_{кор}(СП1-МШ) = 1,1 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>).

### **3.3. Влияние морфологии поверхности аморфного сплава на магнитные свойства**

Аморфный сплав  $Co_{75}Si_{15}Fe_5Cr_5$  обладает уникальными магнитными свойствами, которые тесно связаны с его аморфной структурой, благодаря высокому содержанию ферромагнетиков (Со, Fe), а также присутствию парамагнетика (Cr). Представляло интерес изучить влияние типа поверхности (оксид, механически обработанная поверхность, наноструктуры) на магнитные характеристики, а также оценить изменение свойств после поляризационных испытаний.

Магнитные свойства могут изменяться в зависимости от состояния поверхности [203, 204]. Особенность структуры аморфного магнитомягкого сплава позволяет им иметь наиболее хорошие показатели магнитных свойств (минимальное значение коэрцитивной силы, высокая индукция насыщения и магнитная проницаемость) [171]. При этом коэрцитивная сила может существенно изменяться в зависимости от структуры

поверхности, а, следовательно, модификация поверхности сплава наноструктурами могла бы привести к изменению доменной структуры и значению коэрцитивной силы.

### 3.3.1. Влияние модификации поверхности на магнитные характеристики

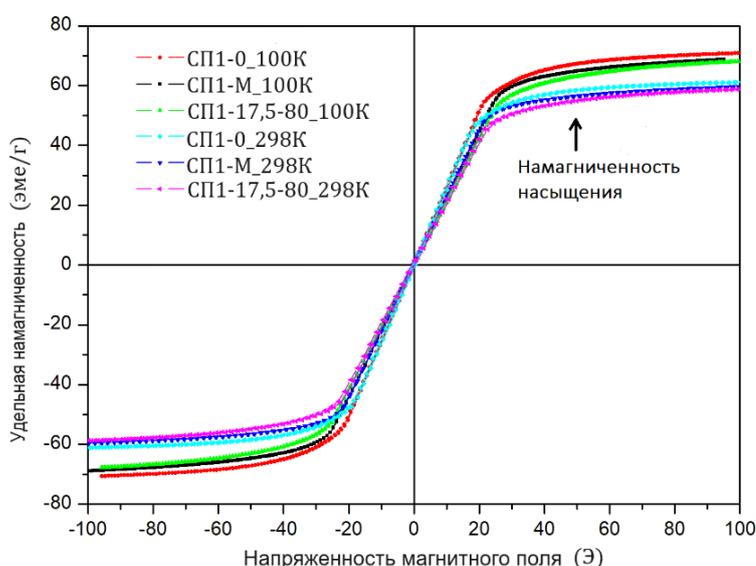
Влияние типа наночастиц (сферические/гексагональные) на магнитные свойства кобальта было изучено в литературе [205].

Нами были измерены: коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность, а также изучена доменная структура для определения влияния модифицирования поверхности аморфного сплава на магнитные характеристики. В исследовании был использован образец СП1-17,5-80 с ячейками, полученными при  $j = 17,5 \text{ мА/см}^2$  и  $t = 80 \text{ с}$  (Таблица 3.7).

**Таблица 3.7.** Коэрцитивная сила образцов при  $T=298 \text{ К}$  и  $T=100 \text{ К}$ .

Образец	Коэрцитивная сила при 298 К (Ое)	Коэрцитивная сила при 100 К (Ое)	Намагниченность насыщения при 298 К (эме/г)	Остаточная намагниченность при 298 К (эме/г)
СП1-МШ	0,35	0,16	61	0,9
СП1-0	0,38	0,08	60	0,4
СП1-17,5-80	0,45	0,01	59	1,3

Коэрцитивная сила при  $T = 298 \text{ К}$  изменяется в небольшом диапазоне значений от 0,35 Е (Ое) для образца СП-М до 0,45 Е (Ое) для образца СП1-17,5-80 с наноструктурами, что хорошо видно в таблице 3.7. Намагниченность насыщения выше для образцов при 100 К, а затем снижается при 298 К (Рисунок 3.13).



**Рисунок 3.13.** Кривые намагничивания (петли гистерезиса) для образцов СП1-0; СП1-М; СП1-17,5-80 полученные при 100 К и 298 К.

Величина коэрцитивной силы ниже для образцов (Таблица 3.7), намагниченных при 100 К, что соответствует более сильному и легкому намагничиванию при более низкой температуре. Такая особенность характерна для аморфных сплавов [206].

Таким образом, установлено, что анодирование и механическая шлифовка поверхности оказывают влияние на магнитные свойства материала в целом, и при этом, присутствуют незначительные изменения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности.

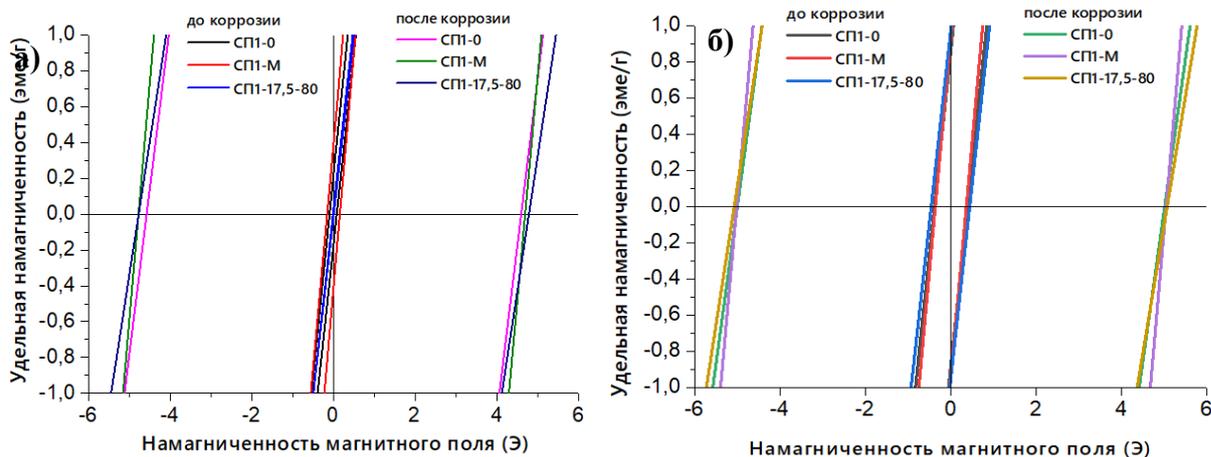
### 3.3.2. Магнитные характеристики исследуемых объектов после коррозионных испытаний

Аморфные сплавы благодаря особому методу производства имеют в своей структуре мало дефектов и способны намагничиваться в магнитном поле низкой напряженности. К тому же эти сплавы обладают высокой стойкостью к коррозии. При этом после коррозионного воздействия состав и морфология поверхности может значительно измениться и вместе с ними изменятся магнитные свойства образцов. Представляло интерес определить, какие изменения в магнитных свойствах произойдут после коррозионных испытаний.

**Таблица 3.8.** Коэрцитивная сила образцов после коррозии, измеренная при  $T=298$  К и  $T=100$  К.

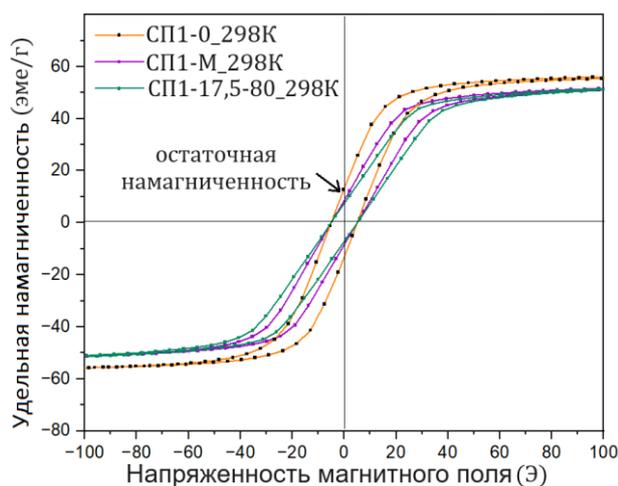
Образец	Коэрцитивная сила при 298 К (Э)	Коэрцитивная сила при 100 К (Э)	Намагниченность насыщения при 298 К (эме/г)	Остаточная намагниченность при 298 К (эме/г)
СП1-МШ	5,00	4,70	51	11,5
СП1-0	4,95	4,50	48	9,0
СП1-17,5-80	5,10	4,80	47	8,0

После коррозионных испытаний величина коэрцитивной силы значительно возрастает (Таблица 3.8 и Рисунок 3.14), и это можно объяснить увеличением количества дефектов на поверхности [207, 208].



**Рисунок 3.14.** Участок кривых намагничивания (петли гистерезиса) для образцов СП1-0; СП1-МШ; СП1-17,5-80 до и после коррозии, полученные при: а) 100 К и б) 298 К.

Остаточная намагниченность выше для образцов после коррозии (Рисунок 3.15). Ее увеличение связано с повышением коэрцитивной силы (Рисунок 3.14, Приложение 3).

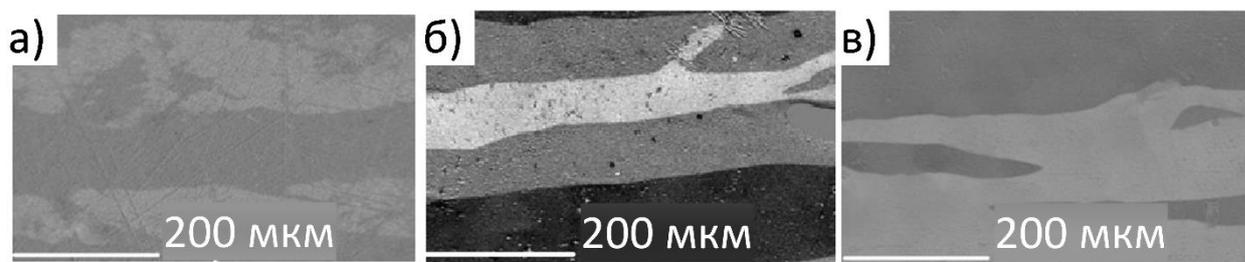


**Рисунок 3.15.** Кривые намагничивания (петли гистерезиса) для образцов СП1-0; СП1-МШ; СП1-17,5-80 после коррозии, полученные при 298 К.

Проведение коррозии усиливает изменения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, что связано с появлением новых дефектов на поверхности материала.

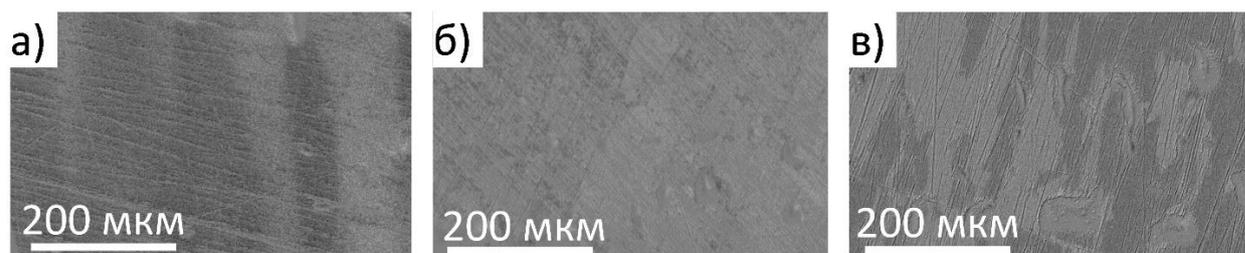
### 3.3.3. Влияние модификации поверхности и коррозионных испытаний на доменную структуру электрокатализатора

На рисунке 3.16 показаны изображения доменных структур при комнатной температуре, полученные на образцах до и после абразивной обработки (Рисунок 3.16а, б) и на поверхности, модифицированной наноструктурами (Рисунок 3.16в). Хорошо видно, как изменяется морфология доменных структур под воздействием обработки. Наночаечки оказывают заметное влияние на доменную структуру на поверхности материала.



**Рисунок 3.16.** Доменные структуры поверхности образцов: а) механическая обработка; б) «естественный» оксид; в) «наноячейки» при намагничивании вдоль одной оси, полученные при  $T = 298 \text{ K}$ .

На рисунке 3.17 приведена доменная структура поверхности образцов после коррозии. Хорошо заметно, как исчезла структура для исходной поверхности сплава и шлифованной поверхности, но для «ячеек» еще присутствуют следы структуры. Эти данные коррелируют с данными коррозионных испытаний, где наилучшую устойчивость демонстрировали модифицированные ячейками образцы СП1-12,5-200, СП1-17,5-80 и СП1-15-100-Л.



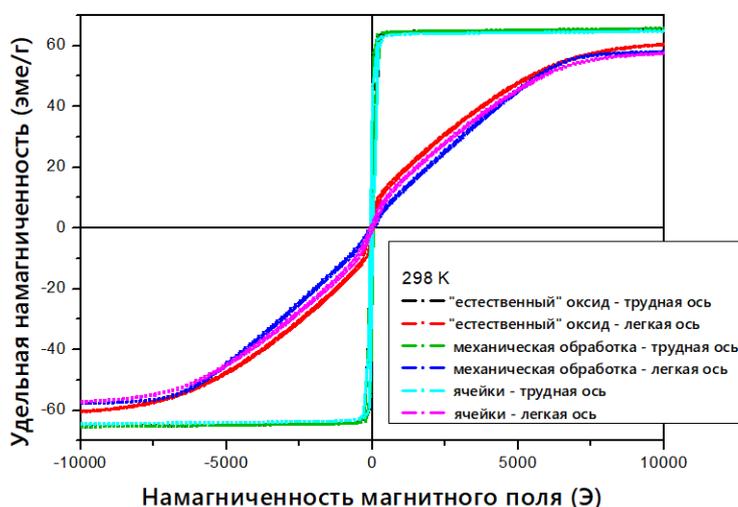
**Рисунок 3.17.** Доменные структуры поверхности образцов после коррозии: а) механическая обработка; б) «естественный» оксид; в) «ячейки» при намагничивании вдоль одной оси, полученные при  $T = 298 \text{ K}$ .

Существенные изменения коэрцитивной силы происходят при более сильном модифицировании поверхности. Толщина модифицированного слоя составляет менее 1 мкм. Более значительные изменения структурного слоя поверхности происходят после коррозионного воздействия в растворе Рингера. При этом процессе происходит образование множества дефектов. Именно этот фактор повлиял на увеличение коэрцитивной силы.

Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов аморфного сплава приводит к тому, что исследуемый сплав демонстрирует слабую магнитную анизотропию – это означает, что образец обладает неизменяющейся магнитной восприимчивостью во всех направлениях. В результате этой особенности, коэрцитивная сила образцов, то есть магнитное поле, необходимое для размагничивания материала, оказывается относительно низким. Магнитные моменты атомов ориентируются не в одном направлении, а хаотично

направлены. Однако, несмотря на аморфность, образец сплава демонстрирует слабую анизотропию вдоль поверхности. Это может быть связано с условиями получения сплава, которые благоприятствуют тому, что атомы располагаются более упорядоченно на поверхности.

Проведенные исследования показали, что изменение направления намагничивания образцов вдоль поверхности и вглубь образцов приводит к существенному изменению формы и параметров кривых намагничивания. При намагничивании вдоль поверхности образца петля гистерезиса имеет более узкую форму, что свидетельствует о слабой анизотропии. В свою очередь, при намагничивании вдоль оси, направленной в объем образца, петля гистерезиса становится более широкой, а коэрцитивная сила повышается (Рисунок 3.18), что подтверждает слабую анизотропию в объеме материала.



**Рисунок 3.18.** Кривые намагничивания, измеренные в разном направлении намагничивания.

Полученные результаты показали, что магнитные свойства сплава в небольшом диапазоне изменений можно контролировать не только с помощью химического состава, но также изменяя поверхностные характеристики. Это преимущество можно использовать для создания материалов с заранее заданными магнитными свойствами благодаря обработке поверхности. Выявлено, что магнитные свойства (коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность) образцов значительно меняются только после коррозионных испытаний, то есть при глубоком изменении структуры поверхности. При этом доменная структура заметно менялась по морфологии по сравнению с исходным образцом как для модифицированного наноячейками образца, так и для образца, подвергнутого коррозионным испытаниям.

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

В электрокаталитических реакциях аморфные материалы во многих случаях демонстрируют преимущества перед кристаллическими аналогами благодаря обилию дефектов, широкому диапазону состава и гибкой структуре [209]. Сплав  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$  является аморфным. В литературе описано использование аморфного сплава  $\text{Co}$ , легированного фосфором, в реакции электровосстановления нитрат-ионов, где катализатор проявлял хорошую каталитическую эффективность при высоких плотностях тока ( $2 \text{ A}/\text{cm}^2$ ) и продемонстрировал хорошую стабильность [210]. В работе [211] установлено, что среди четырнадцати исследованных аморфных/низкокристаллических металлических нанопленок аморфные нанопленки  $\text{Co}$  являются оптимальным активным металлическим материалом для электрокаталитической реакции синтеза аммиака в нейтральной среде. В настоящее время использование аморфных катализаторов для этой реакции малоизучено. Электрокаталитическая реакция синтеза аммиака - современная востребованная реакция, которую в литературе относят к зеленой химии, а также к водородной энергетике (в части замены экологически грязных промышленных процессов процессами с использованием водорода (так называемого «зеленого водорода») и в части разработки эффективных переносчиков водорода (LHC – liquid hydrogen carriers). По этой причине реакция восстановления нитрат-ионов до аммиака была выбрана в качестве тестовой для проверки эффективности катализаторов. В этом разделе приведены испытания и результаты применения изученных катализаторов в реакции синтеза аммиака из нитрат-ионов.

#### **3.4.1. Определение активной площади поверхности электрокатализатора для исходного, шлифованного и модифицированного наноструктурами образцов**

Активная площадь поверхности электрокатализатора (в литературе также используется термин «электрохимически активная площадь поверхности катализатора») ( $S$ ) пропорциональна емкости двойного электрического слоя ( $C_{dl}$ ), по уравнению 2.3 (раздел 2.4.6) и является важным показателем эффективности электрода-катализатора. Для определения  $C_{dl}$  регистрировали циклические вольтамперограммы в области двойного электрического слоя (нефарадеевской области) в интервале потенциалов 0,32-0,42 В (СП1-0); 0,15-0,27 В (СП1-МШ) и 0,12-0,21 В (СП1-15-200) со скоростью изменения потенциала 10 – 100 мВ/с.  $C_{dl}$  определяли по наклону линейной зависимости плотности тока ( $j$ ) от скорости изменения потенциала (Приложение 4). Методика и формулы для расчета параметров приведены в разделе 2.4.8.

Для исходного СП1-0, шлифованного СП1-МШ и модифицированного наноструктурами СП1-15-200 катализаторов в растворе нитрата натрия определили Cdl и электрохимически активную площадь поверхности S (Таблица 3.9).

**Таблица 3.9.** Емкость двойного слоя (Cdl) и активная площадь поверхности электрокатализаторов (S) на основе сплава Co75Si15Fe5Cr5 в растворе 1,2 мМ NaNO<sub>3</sub> в 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

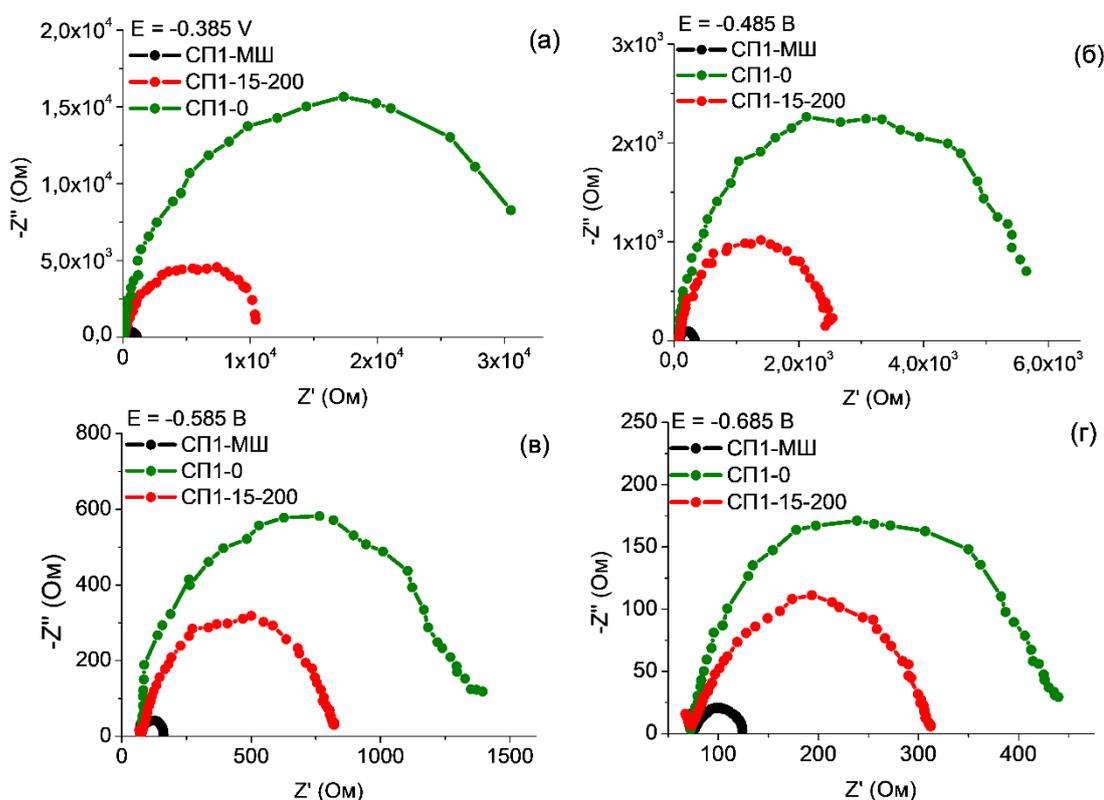
Образец	Cdl (мкФ/см <sup>2</sup> )	S [см <sup>2</sup> / см <sup>2</sup> (геом)]	Уравнение-результат измерения Cdl
СП1-0	13	0,33	$y = 0,013 \cdot x + 0,03; R^2 = 0,992$
СП1-МШ	20	0,50	$y = 0,02 \cdot x + 0,06; R^2 = 0,997$
СП1-15-200	19	0,46	$y = 0,019 \cdot x + 0,07; R^2 = 0,995$

Все катализаторы имеют относительно небольшое значение емкости Cdl. Повышение удельной емкости и, соответственно, активной площади поверхности катализатора наблюдается после механической обработки у образца СП1-МШ. Для СП1-0 с плотным естественным оксидом значение Cdl самое низкое (13 мкФ/см<sup>2</sup>). Частичное удаление естественного оксида после анодирования, согласно литературным данным, может увеличивать число каталитических центров. Сопоставляя эти результаты с результатами, полученными в разделе 3.2.2, можно ожидать, что сплав Co75Si15Fe5Cr5, поверхность которого модифицирована наноструктурами, будет обладать более высокой каталитической активностью.

### 3.4.2. Исследование исходного, шлифованного и модифицированного наноструктурами катализаторов методом импедансной спектроскопии в присутствии нитрат-ионов

Спектры электрохимического импеданса, полученные в области потенциала совместного восстановления нитрат-ионов и выделения водорода, приведенные на рисунке 3.19, показывают, что присутствие наночастиц на поверхности изменяет электрохимические свойства электродов. Катализатор СП1-0, покрытый природным оксидом, ожидаемо обладает наиболее высоким сопротивлением переноса заряда, чем катализатор с наноструктурами. Радиус на рисунке 3.19 спектра импеданса для шлифованного образца СП1-МШ со свежеччищенной от естественного оксида поверхностью является наименьшим среди полученных катализаторов, что, согласно литературным данным, указывает на низкое сопротивление переноса заряда и активный электрохимический процесс на поверхности. Основными компонентами поверхности всех исследованных сплавов являются оксиды Co, Fe, Si и Cr. Для модифицированных

наноструктурами катализаторов благодаря измененной морфологии по сравнению с естественным оксидом и другому соотношению оксидов на поверхности (преобладание CoO) (раздел 3.1.2) происходит увеличение скорости целевой реакции превращения нитрат-ионов в аммиак. Это видно по величине радиуса, который убывает в ряду СП1-0 → СП1-15-200 → СП1-МШ (Рисунок 3.19). На рисунке разница между значениями радиуса дуги спектра импеданса образца с наноструктурами и образца с естественным оксидом уменьшается по мере изменения катодного потенциала от  $-0,385$  В до  $-0,685$  В (отн. ОВЭ) (возрастание перенапряжения). При более катодном потенциале  $-0,685$  В (отн. ОВЭ) происходит увеличение вклада побочного процесса выделения водорода.

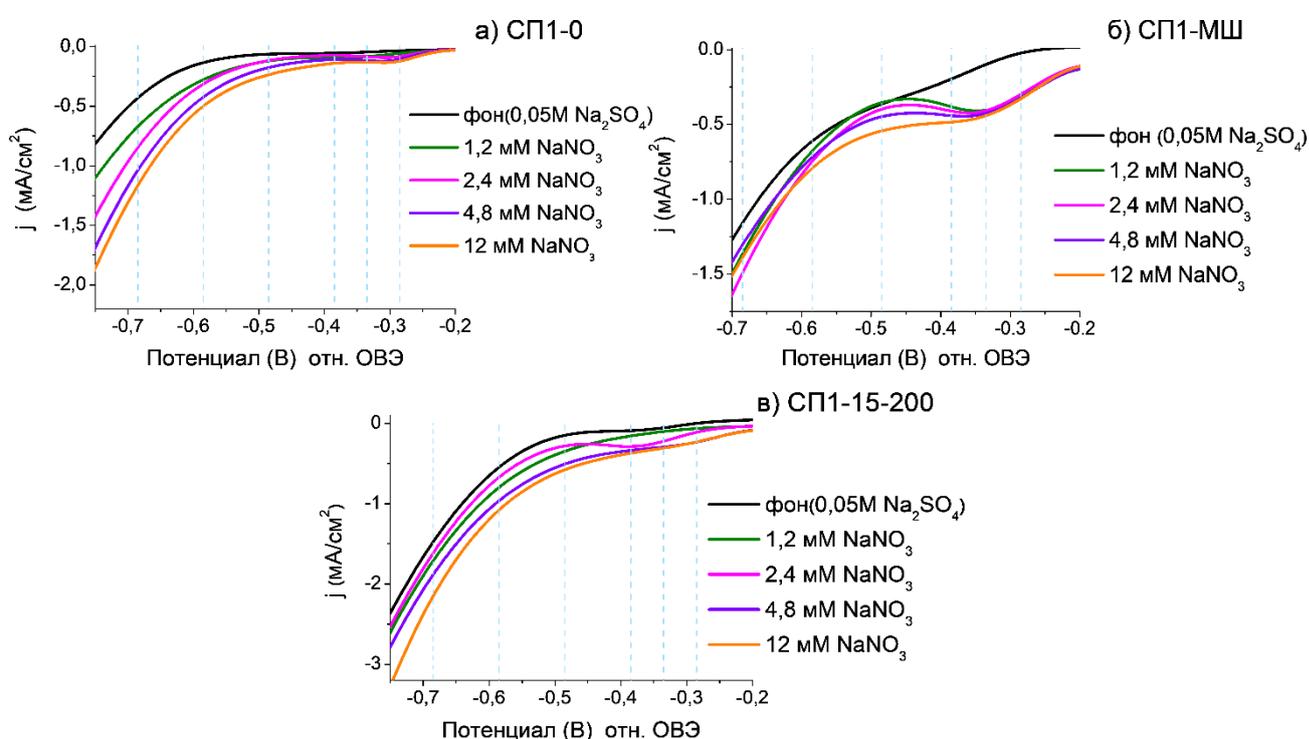


**Рисунок 3.19.** Спектры электрохимического импеданса для образцов СП1-0, СП1-15-200, СП1-МШ при потенциале: а)  $-0,385$  В; б)  $-0,485$  В; в)  $-0,585$  В; г)  $-0,685$  В, полученные в растворе  $1,2$  мМ  $\text{NaNO}_3$  в  $0,05$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 3.4.3. Испытания катализаторов на основе аморфного сплава в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

С целью выбора оптимального потенциала электровосстановления нитрат-ионов были получены линейные вольтамперограммы (ЛВА) катализаторов СП1-0, СП1-МШ и СП1-15-200 по методике, приведенной в разделе 2.4.6. ЛВА в интервале потенциалов от  $-0,1$  В до  $-0,8$  В в присутствии различных концентраций  $\text{NO}_3^-$  и фоновом электролите приведены на рисунке 3.20. На основании результатов ЛВА реакцию восстановления

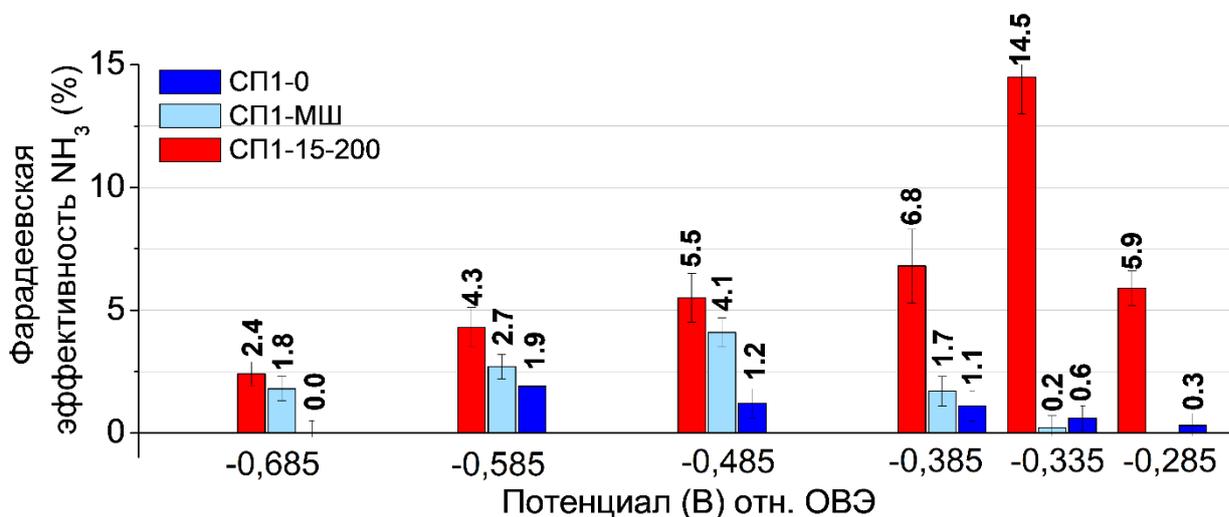
нитрат-ионов проводили в диапазоне потенциалов от  $-0,285$  В до  $-0,685$  В (отн. ОВЭ) в растворе с концентрацией нитрат-ионов  $C=1,2$  мМ в нейтральной среде. Выбор концентрации нитрат ионов обусловлен стандартами ВОЗ [125] и СанПиН 2.1.4.1074-01 [212], согласно которым предельно допустимая концентрация (ПДК) нитрат-ионов в питьевой воде составляет  $45$  мг/л ( $0,72$  мМ), для рыбохозяйств –  $40$  мг/л ( $0,65$  мМ). Сбрасываемые сточные воды от промышленных предприятий не должны превышать ПДК, но фактически их уровень может находиться в диапазоне концентраций от  $67$  ( $1,08$ ) до  $360$  мг/л ( $5,8$  мМ) и выше [213]. В работе эффективность катализаторов была исследована при концентрации нитрат-ионов для нижней границы ПДК и при превышении ПДК в более, чем 10 раз (Глава 5).



**Рисунок 3.20.** ЛВА электродов-катализаторов  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$  в фоновом электролите ( $0,05$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) в отсутствие и в присутствии  $1,2 - 12$  мМ  $\text{NaNO}_3$ : (а) СП1-0; (б) СП1-МШ; (в) СП1-15-200. Пунктирные линии – выбранные значения потенциала для проведения реакции электрокаталитического синтеза аммиака из нитрат-ионов. Скорость изменения потенциала  $50$  мВ/с.

Согласно рисунку 3.20, увеличение концентрации нитрат-ионов приводит к возрастанию плотности тока. Наиболее заметно изменение тока для образца СП1-МШ при потенциале  $(-0,3) - (-0,35)$  В (Рисунок 3.20б). Хроноамперограммы (зависимости ток-время) катализаторов в исследуемом электролите, зарегистрированные при разных потенциалах проведения реакции электровосстановления, были использованы для расчета

количества электричества ( $Q$ ) (методика и формулы в разделе 2.5) и приведены в Приложении 5. В результате рассчитана Фарадеевская эффективность электрокатализаторов (FE, выход по току, %) по аммиаку. Полученные значения Фарадеевской эффективности (методика спектрофотометрического определения количества аммиака в разделе 2.5 по формуле 2.5) для всех исследуемых катализаторов представлены на рисунке 3.21.

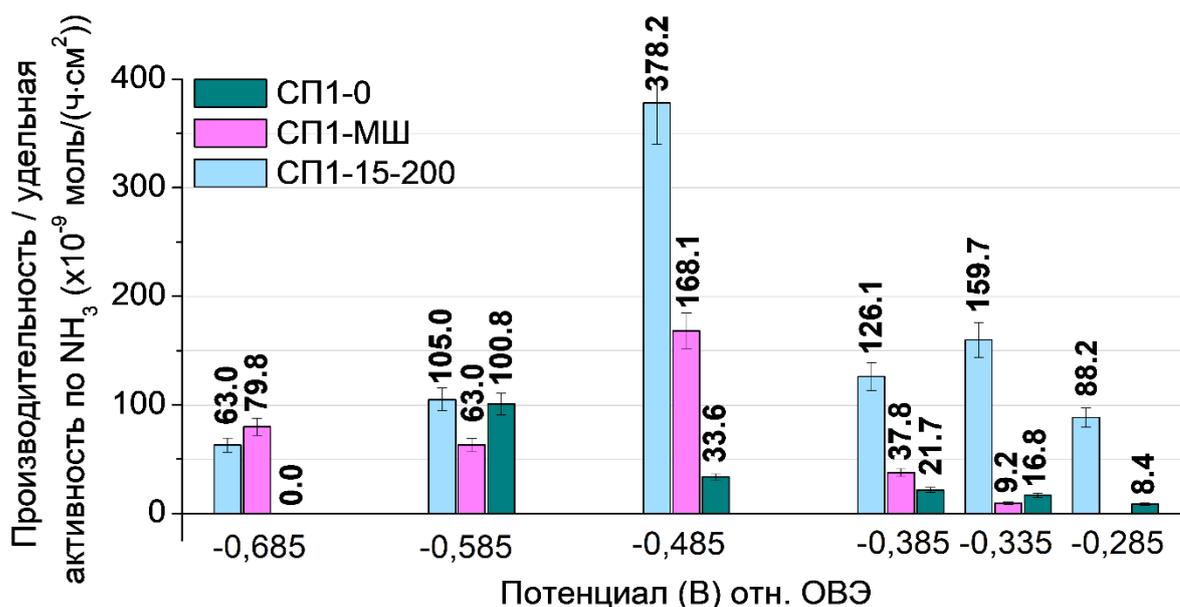


**Рисунок 3.21.** Значения Фарадеевской эффективности (%) для катализаторов СП1-0, СП1-МШ и СП1-15-200 при различных потенциалах (потенциалы приведены отн. ОВЭ) в растворе 1,2 мМ  $\text{NaNO}_3$  в 0,05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Согласно [214], оксиды кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеют наибольшую каталитическую активность и селективность (почти 100%) в электровосстановлении нитрат-ионов до аммиака по сравнению с оксидами других переходных металлов. Оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  катализирует электровосстановление нитрат-ионов с общей конверсией 50% и селективностью по аммиаку 20% [139]. Поверхность СП1-0 содержит в своем составе оксид хрома, который в данном электролите малоактивен, что, вероятно, приводит к ингибированию целевого процесса, а удаление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  позволяет увеличить вклад других компонентов сплава в каталитическую активность. Шлифованный образец проявляет низкую каталитическую активность, которая до потенциала  $E = -0,5$  В возрастает, а затем быстро снижается, что связано с конкурирующей реакцией выделения водорода.

В исследованной серии катализатор СП1-15-200 с поверхностью, модифицированной наноструктурами, при всех значениях потенциала характеризуется наиболее высокой Фарадеевской эффективностью. Согласно результатам раздела 3.4.2, в растворе нитрата натрия образец СП1-15-200 имеет более быстрый межфазный перенос

электронов (Рисунок 3.20) по сравнению с СП1-0 и, значит, более активен в реакции синтеза аммиака электрокаталитическим восстановлением нитрат-ионов.



**Рисунок 3.22.** Значения производительности по аммиаку/удельная активность по аммиаку (моль/(ч×см<sup>2</sup>)) для трех исследованных образцов: СП1-0, СП1-МШ и СП1-15-200 при  $C(\text{NO}_3^-) = 1,2 \text{ мМ}$  в диапазоне потенциалов от  $-0,285 \text{ В}$  до  $-0,685 \text{ В}$ .

Наибольшее количество аммиака ( $0,3782 \text{ мкмоль}/(\text{ч}\times\text{см}^2)$ ) получено на катализаторе СП1-15-200 при  $E = -0,485 \text{ В}$ . Оптимальные условия для получения высокой эффективности в реакции – это синтез при значении потенциала  $E = -0,335 \text{ В}$  ( $FE = 14,5\%$ ).

Катализатор СП1-15-200 показал хорошую стабильность в процессе эксплуатации. Структура ячеек на поверхности катализатора не изменилась после 10 часов испытаний (то есть 10 тестовых реакций по 1 ч) синтеза аммиака электрокаталитическим восстановлением нитрат-ионов (Приложение б).

Значительное увеличение эффективности было достигнуто при переходе к наноструктурированному электрокатализатору (более чем в 7 раз) от покрытого естественным оксидом и от поверхности полированного образца (более чем в 3 раза). Это можно объяснить влиянием  $\text{CoO}$ . Его содержание относительно других оксидов выше для образца с ячейками.  $\text{CoO}$  - малоактивный катализатор (для стадии адсорбции нитрат-ионов работает лучше всего), но в целом для реакции синтеза аммиака электровосстановлением нитрат-ионов общее значение  $FE$  остается весьма малым по сравнению с наилучшими электрокатализаторами по современным работам.

## Глава 4. Синтез электроосажденных катализаторов и их тестирование в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

*Результаты, представленные в этом разделе отражены в работах [170, 215]<sup>1</sup>.*

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

Анодное окисление поверхности не единственный подход к получению наноструктурированной поверхности катализаторов. В [216] отмечается, что мало работ касалось применения ИЖ или глубоких эвтектических растворителей (deep eutectic solvents, DES) для получения неорганических материалов, в основном для получения электроосаждаемых пленок оксидов металлов. Как правило, оксиды металлов можно получать анодным окислением металлических электродов, в том числе и уникальные наноструктуры [217]. Тем не менее, более доступным по исполнению способом является электровосстановление металлических или оксидных частиц из водных растворов соответствующих солей. При этом возможно получить осадки наночастиц металлов с заданным соотношением компонентов и регулировать размер и форму структур, а также, что пока затруднительно для анодных наноструктур, контролировать толщину слоя осадка.

Графит является "традиционной" недорогой и коммерчески доступной подложкой для электроосаждения. Помимо графита активно используются подложки из графена, пенографита, углеродных нанотрубок и других углеродных материалов. Они подходят как для осаждения благородных металлов, так и неблагородных [218, 219].

На структуру и морфологии осажденных осадков влияет много факторов: потенциал или ток, время, концентрация солей в электролите, количество осаждаемых компонентов, растворитель и природа подложки [220].

Методика осаждения электрокатализаторов на графит приведена в экспериментальной части в разделах 2.4.2 и 2.4.3. Условия получения катализаторов даны в таблице 4.1.

---

<sup>1</sup> При написании данного раздела работы использованы следующие, выполненные автором в соавторстве, публикации, в которых согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

**Kuznetsova I.I.,** Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Mashkin M.Yu., Kalmykov K.B., Kustov L.M. Enhancing Efficiency of Nitrate Reduction to Ammonia by Fe and Co Nanoparticle-Based Bimetallic Electrocatalyst // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Vol. 25. – № 13. – P. 7089 (1-17). Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статью составляет 50%.

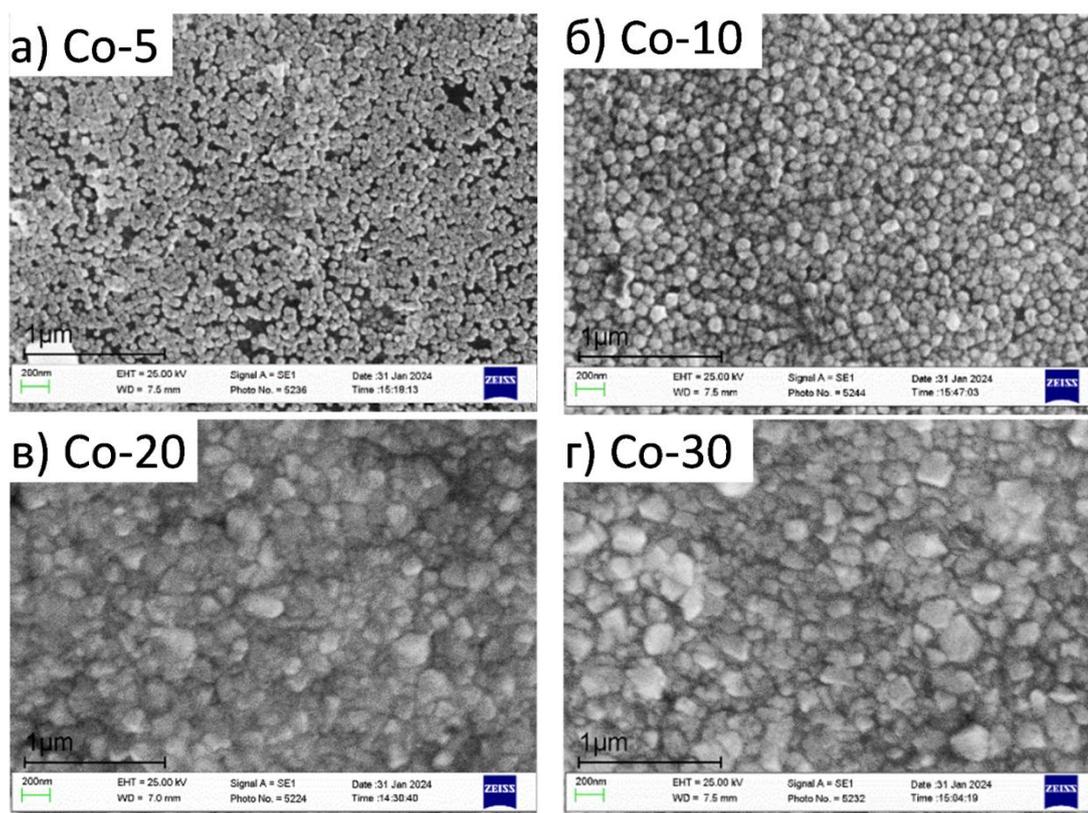
Lebedeva O.K., Zakharov V.N., **Kuznetsova I.I.,** Kultin D.Yu., Chernyshev V.V., Kalmykov K.B., Savilov S.V., Dunaev S.F., Aslanov L.A., Kustov L.M. Green Synthesis of the Triazine Derivatives and their Application for the Benign Electrocatalytic Reaction of Nitrate Reduction to Ammonia // Chemistry – A European Journal. – Vol. 30. – № 55. – 2024. – P. e202402075 (1-8). Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статью составляет 35%.

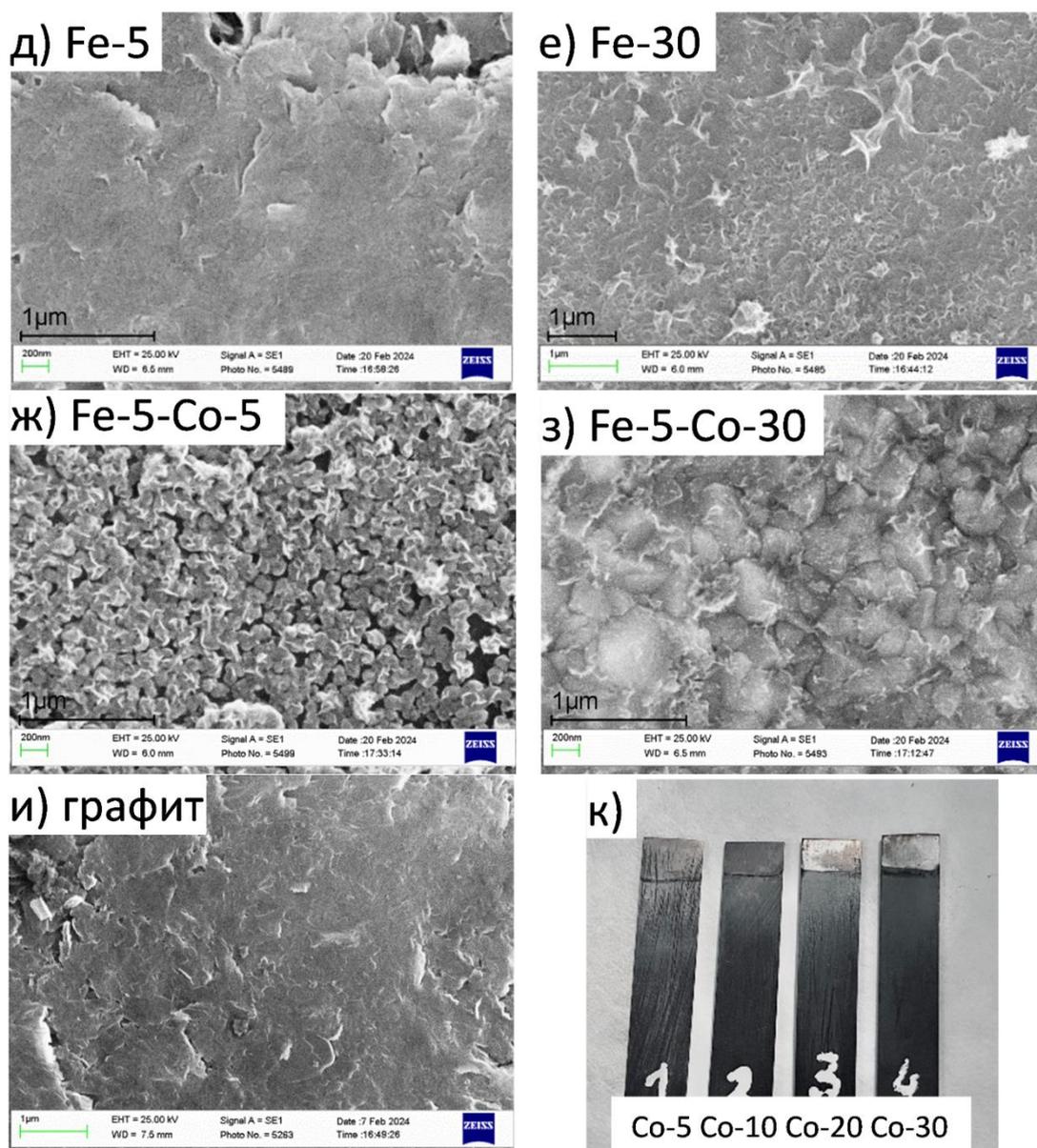
**Таблица 4.1.** Обозначения и условия получения электроосажденных катализаторов.

Образец*	Условия осаждения	Электролит
Co-5	$E = -0,75$ В (отн. Ag/AgCl); $t = 300$ с	0,1 М CoSO <sub>4</sub> , 1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5 М Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub>
Co-10	$E = -0,75$ В (отн. Ag/AgCl); $t = 600$ с	
Co-20	$E = -0,75$ В (отн. Ag/AgCl); $t = 1200$ с	
Co-30	$E = -0,75$ В (отн. Ag/AgCl); $t = 1800$ с	
Fe-5	$I = -1$ мА; $t = 300$ с	0,1 М FeSO <sub>4</sub>
Fe-30	$I = -1$ мА; $t = 1800$ с	
Fe-5-Co-5	Биметаллический катализатор: Co: $E = -0,75$ В (отн. Ag/AgCl); $t = 300$ с Fe: $I = -1$ мА; $t = 300$ с	0,1 М CoSO <sub>4</sub> , 1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5 М Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub> ; 0,1 М FeSO <sub>4</sub>
Fe-5-Co-30	Биметаллический катализатор: Co $E = -0,75$ В (отн. Ag/AgCl); $t = 1800$ с Fe: $I = -1$ мА; $t = 300$ с	

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

Изменение времени воздействия катодного тока или потенциала привело к получению на графите покрытий разной плотности и с разной морфологией (Рисунок 4.1).

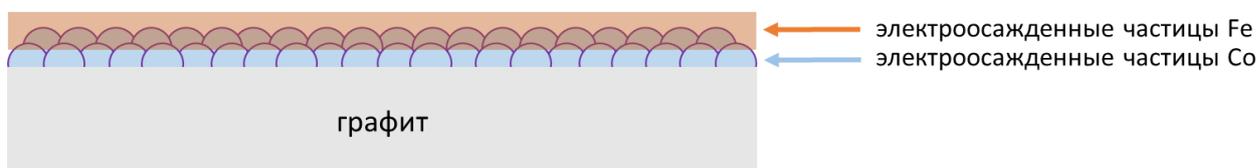




**Рисунок 4.1.** СЭМ изображения поверхности электрокатализаторов: а) Co-5; б) Co-10; в) Co-20; г) Co-30; д) Fe-5; е) Fe-30; ж) Fe-5-Co-5; з) Fe-5-Co-30; и) исходная поверхность графита; к) фотография внешнего вида образцов, где (1) Co-5, (2) Co-10, (3) Co-20, (4) Co-30.

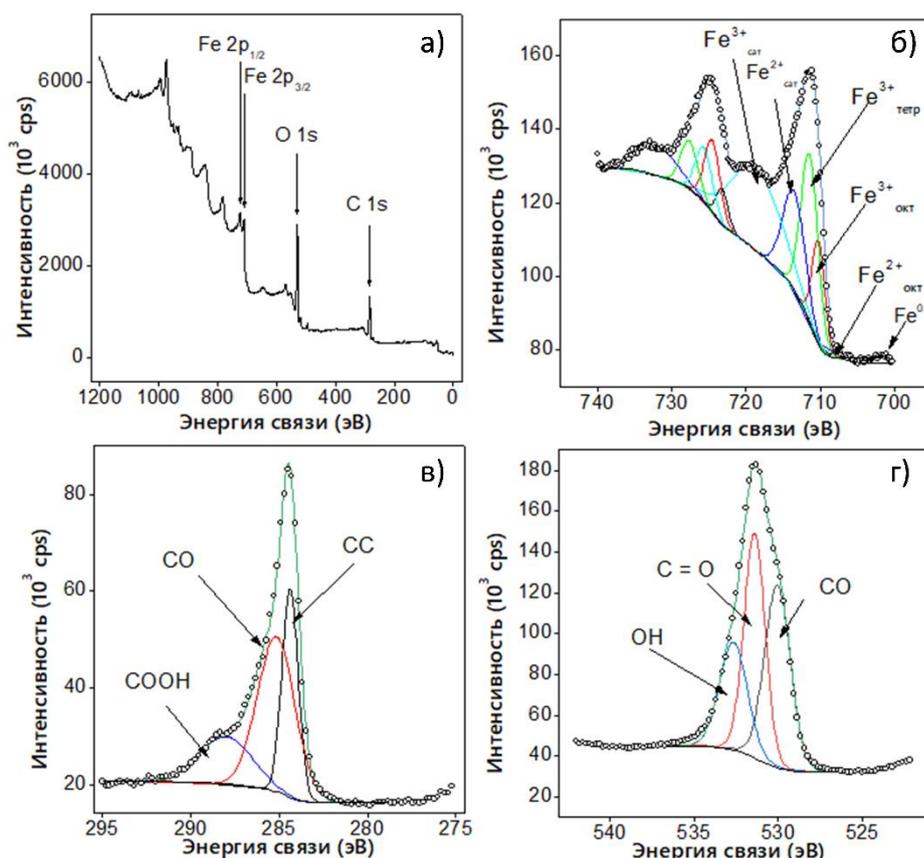
При потенциостатическом электроосаждении кобальта на поверхности графита наблюдается образование частиц сферической формы. После катодного воздействия в течение  $t = 300$  с наблюдается неплотное покрытие (Рисунок 4.1а) наночастицами размером  $\sim 60$  нм. Увеличение времени осаждения до 1800 с приводит к получению более плотного покрытия (Рисунок 4.1г) и возрастанию среднего размера частиц до 100 – 200 нм (образец Co-30). Для образца Fe-5 осадок наноструктур железа недостаточно заметен (Рисунок 4.1д), поверхность образца Fe-30 (Рисунок 4.1е) содержит нитевидные структуры вдоль границ зерен графита. У комбинированных катализаторов наблюдается равномерное покрытие графита наночастицами кобальта, которые покрыты нитевидными структурами железа. Для

сравнения приведено СЭМ изображение поверхности графита, представляющего собой слоистую структуру (Рисунок 4.1и). Стрoение катализаторов, содержащих Со и Fe на графите, показана на рисунке 4.2.



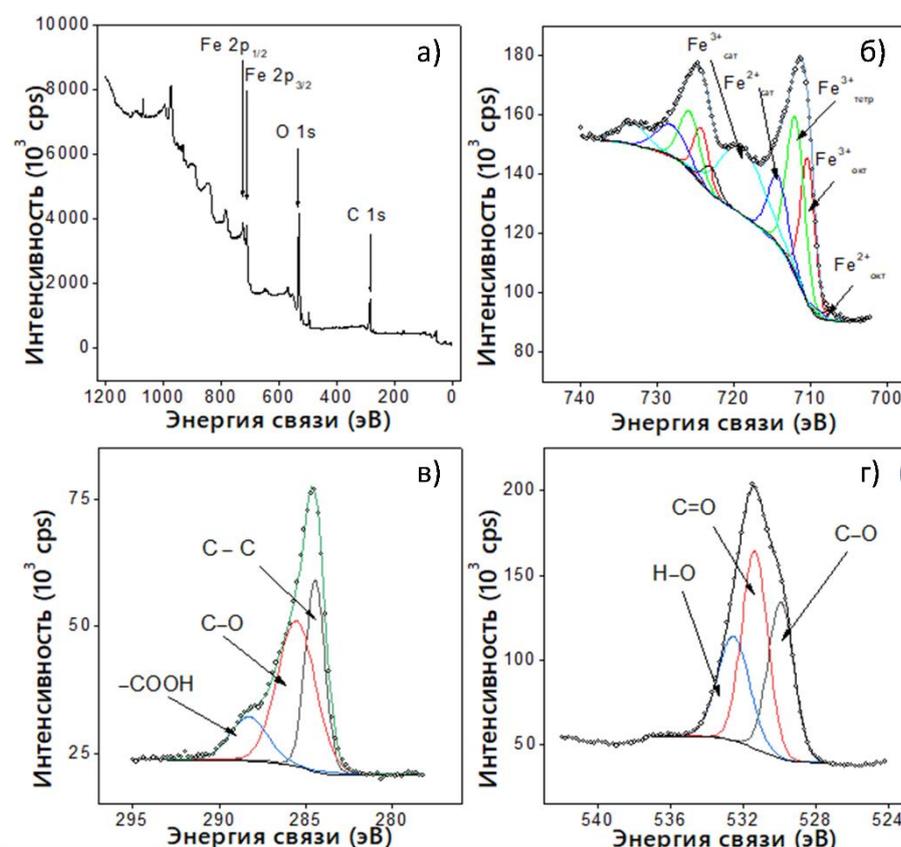
**Рисунок 4.2.** Стрoение электроосажденных биметаллических катализаторов Fe-Co.

Исследование состава поверхности методом РСМА показало присутствие на поверхности оксидных форм металлов. Оксидные формы железа могут иметь различные морфологические характеристики, в том числе быть «игольчатыми или дендритными» [221], что похоже на наноленты, наблюдаемые на рисунках 4.1е, ж. Толщина покрытия недостаточна для определения точного состава этим методом. Точное определение состава оксидов в осадках проводили методом РФЭС и дополнительно подтверждали исследованием дифрактограмм (Приложение 7). Ниже приведены обзорный фотоэлектронный и РФЭС спектры с высоким разрешением для образцов Fe-5 (Рисунок 4.3), Fe-30 (Рисунок 4.4), Fe-5-Co-30 (Рисунок 4.5) и Со-30 (Рисунок 4.6).



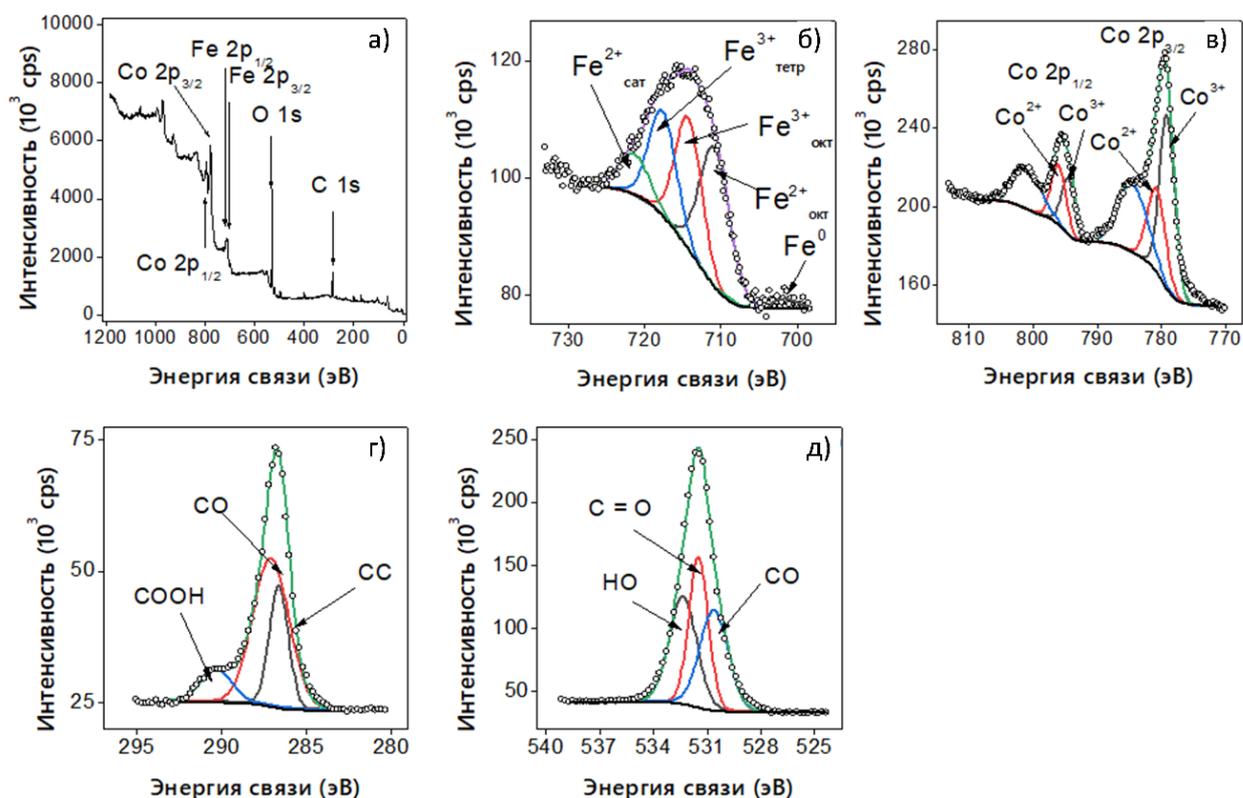
**Рисунок 4.3.** РФЭС спектры для Fe-5: а) обзорный спектр; и спектры с высоким разрешением: б) Fe 2p; в) C 1s; г) O 1s.

Согласно полученным данным (Рисунок 4.3 и 4.4), поверхность образцов Fe-5 и Fe-30 содержит С, О и Fe. Железо присутствует в форме Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, на что указывает дублет Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, состоящий из компонентов Fe 2p<sub>3/2</sub> и Fe 2p<sub>1/2</sub> при энергиях связи около 710 и 725 эВ [222, 223]. Также на спектре можно выделить отдельно энергетический вклад для Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>, которые находятся в октаэдрической и тетраэдрической координациях. Спектр С 1s и О 1s свидетельствует о присутствии на поверхности различных кислородсодержащих соединений, в том числе гидроксильных и карбоксильных групп (Таблица 4.2).



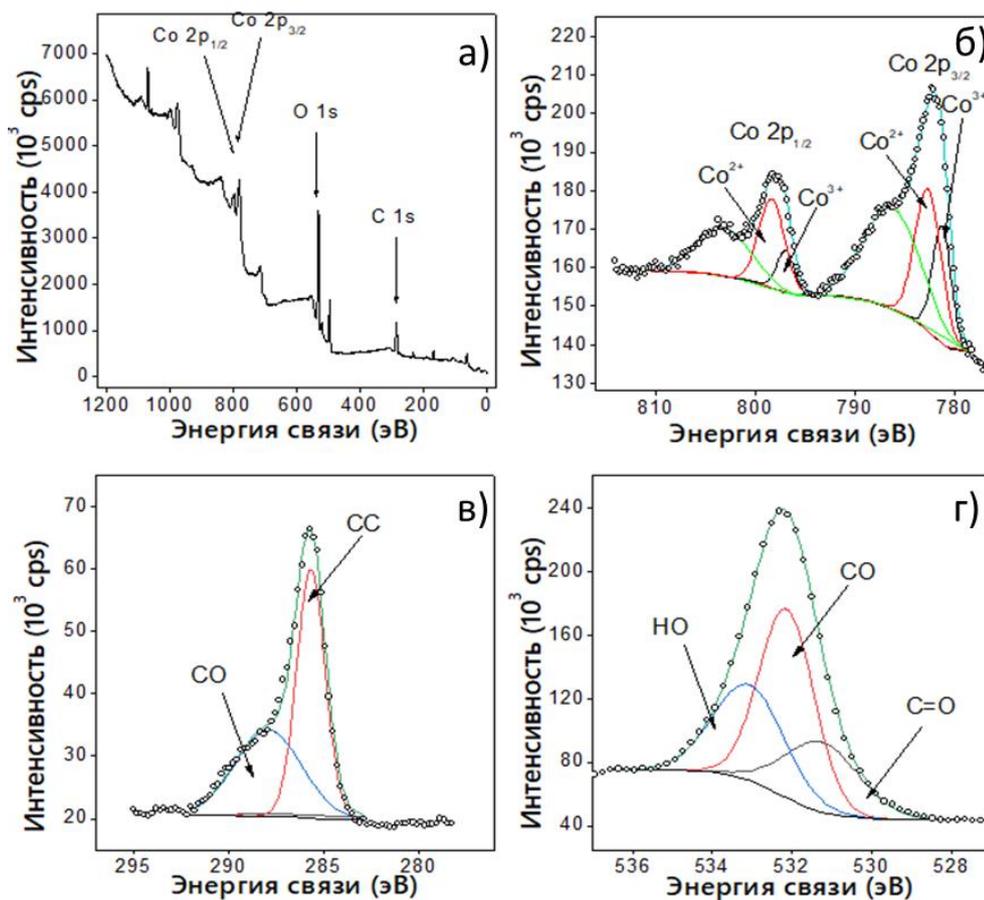
**Рисунок 4.4.** РФЭС спектры для Fe-30: а) обзорный спектр и спектры с высоким разрешением: б) Fe 2p; в) C 1s; г) O 1s.

Аналогичные спектры получены для образца Fe-30 (Рисунок 4.4), для которого наблюдается более высокое содержание октаэдрически координированного Fe<sup>3+</sup> и кислородсодержащих соединений. Образец имеет поверхность с большим содержанием оксидов, а доля поверхности, покрытой углеродсодержащими соединениями со связью C-C, ниже. Деконволюция спектра в области O 1s показывает такое же распределение кислородсодержащих соединений (гидроксильных, карбоксильных и т.д.), как и для образца Fe-5.



**Рисунок 4.5.** РФЭС спектры для Fe-5-Co-30: а) обзорный спектр и спектры с высоким разрешением: б) Fe 2p; в) Co 2p; г) C 1s; д) O 1s.

На рисунке 4.5 показаны обзорный спектр образца Fe-5-Co-30 и спектры отдельных компонентов C, O, Fe и Co. Самый сильный сигнал в спектре C 1s характерен для связей C–O, они составляют около 60% от интенсивности сигнала в области C 1s (рисунок 4.5г). Спектр O 1s показывает три полосы, соответствующие H–O, C–O и C=O в почти равных количествах (Рисунок 4.5д). Спектр Fe 2p значительно шире, чем для Fe-5 и Fe-30 (рисунки 4.4б и 4.5б), и указывает на присутствие железа в состоянии  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрической координации в количестве около 40%, что намного превышает соответствующее значение для образцов, не содержащих кобальт. Доли  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в образце практически одинаковы (Рисунок 4.5в).



**Рисунок 4.6.** РФЭС спектры для Co-30: а) обзорный спектр и спектры с высоким разрешением: б) Co 2p; в) C 1s; г) O 1s.

Обзорный спектр образца Co-30 показывает присутствие C, O и Co (Рисунок 4.6а). Спектр Co 2p (Рисунок 4.6б) демонстрирует две пары спин-орбитальных дублетов, связанных с компонентами Co 2p<sub>3/2</sub> и Co 2p<sub>1/2</sub> при энергиях связи около 782 и 797 эВ [224]. На поверхности Co-30 присутствует как Co<sup>2+</sup>, так и Co<sup>3+</sup>, их соотношение составляет приблизительно 3:2. Спектр высокого разрешения в области C 1s показывает присутствие связей C–O и C–C, и практическое отсутствие сигнала карбоксильной группы. Площади под кривыми для полос C–O и C–C соотносятся приблизительно как 1:1 (Рисунок 4.6в). Спектр O 1s содержит три типа полос, и наибольшее количество соответствует карбоксильным связям (Рисунок 4.6г). Концентрации элементов приведены в Таблице 4.2. Эти данные необходимы для оценки соотношения компонентов на поверхности. По данным таблицы 4.2 можно сделать вывод о том, что поверхность образцов представляет собой оксидные формы металлов. Для образцов Fe-5 и Fe-30 преобладает Fe<sup>3+</sup>, добавление Co к образцу Fe-5-Co-30 увеличивает содержание Fe<sup>2+</sup>. В то же время, присутствие железа уменьшает содержание кобальта Co<sup>2+</sup>. Исследование зависимости эффективности реакции получения аммиака от состава поверхности образцов подробно описано ниже.

**Таблица 4.2.** Концентрации элементов (ат. %) на поверхности исследуемых катализаторов, полученные на основе РФЭС.

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

Полученные данные о составе поверхности подтверждаются результатами дифрактограмм, согласно которым образец Fe-5-Co-30 содержит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO. В Co-30 присутствует Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а Fe-30 содержит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO (Приложение 7).

## 4.2. Электрохимические свойства осажденных моно- и биметаллических катализаторов

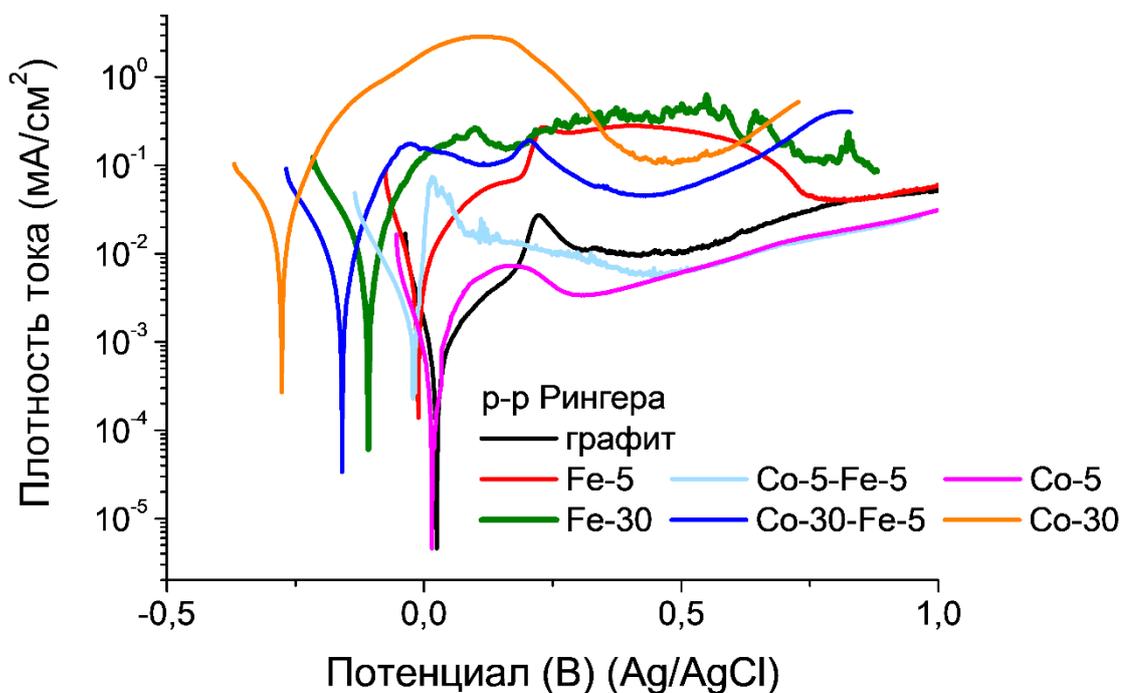
### 4.2.1. Изучение коррозионных процессов на поверхности осажденных катализаторов

Линейные поляризационные кривые и рассчитанные по ним значения  $E_{кор\ эксп}$ ,  $R_p$  и  $j_{кор}$  в растворе Рингера (Рисунок 4.7, Таблица 4.3) показывают, что потенциал коррозии уменьшается в ряду графит  $\geq$  Co-5 > Fe-5  $\geq$  Fe-5-Co-5 > Fe-30 > Fe-5-Co-30 > Co-30. Значение плотности тока коррозии изменяется в широком диапазоне от  $j = 2,6 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> для графита до  $j = 1,6 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> для Co-30. Наименьшее значение имеют образцы, где время осаждения металлических осадков было минимально: Co-5 ( $j = 3,4 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>) и Co-5-Fe-5 ( $8,9 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>).

**Таблица 4.3.** Значение потенциалов и плотности тока коррозии для электроосажденных образцов, где  $E_{кор\ эксп}$  и  $E_{кор\ расч}$  – потенциалы коррозии,  $R_p$  – поляризационное сопротивление,  $I_{кор}$  – ток коррозии,  $j_{кор}$  – плотность тока коррозии.

Образец	$E_{кор\ эксп}$ (мВ) отн. Ag/AgCl	$E_{кор\ расч}$ (мВ) отн. Ag/AgCl	$R_p \times 10^5$ (Ом)	$I_{кор}$ (А)	$j_{кор}$ (А/см <sup>2</sup> )
графит	24	25	0,27	$2,6 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-7}$
Fe-5	-11	-11	0,35	$2,9 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$
Fe-30	-108	-108	0,27	$3,5 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$
Fe-5-Co-30	-160	-160	0,40	$7,5 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-6}$
Fe-5-Co-5	-20	-16	0,50	$8,9 \times 10^{-7}$	$8,9 \times 10^{-7}$
Co-5	35	33	0,29	$3,4 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-7}$
Co-30	-279	-281	0,01	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$

Значение потенциала коррозии связано с временем осаждения металлов (Рисунок 4.7). Так, для образцов с большим временем электроосаждения (Co-30 > Fe-5-Co-30 > Fe-30) значение  $E_{кор}$  меньше, чем для образцов с очень малым временем осаждения. Потенциалы коррозии для графита, Co-5, Fe-5 и Fe-5-Co-5 имеют близкое значение ( $E_{кор}(\text{графит}) = 24 \text{ мВ}$ ;  $E_{кор}(\text{Co-5}) = 35 \text{ мВ}$ ;  $E_{кор}(\text{Fe-5}) = -11 \text{ мВ}$ ;  $E_{кор}(\text{Fe-5-Co-5}) = -20 \text{ мВ}$ ).



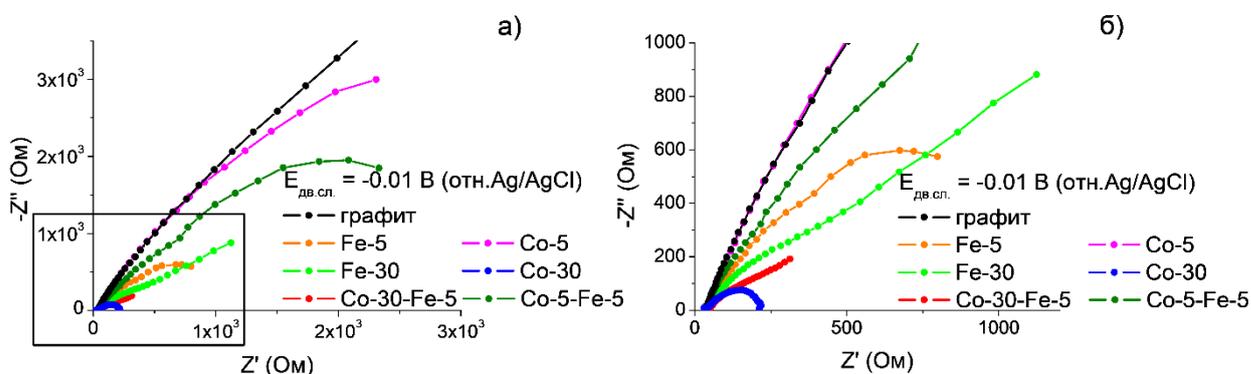
**Рисунок 4.7.** Линейные поляризационные кривые для электросажженных на графит образцов и чистого графита (раствор Рингера, скорость изменения потенциала 1 мВ/с). Кривые получены в катодной и анодной области.

Это связано с тем, что для электродов-катализаторов с малым содержанием осажденных металлов вносит вклад графитовая подложка, которая характеризуется наибольшей устойчивостью. Процесс пассивации характерен для всех осажденных образцов. Для Co-30 резкий рост плотности тока при анодной поляризации (Рисунок 4.7) и наименьшее значение ( $E_{кор \text{ эксп}} = -279 \text{ мВ}$ ) потенциала коррозии говорят о значительном снижении сопротивления коррозии, которое обусловлено частичным растворением кобальта в виде  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , что характерно и для наноструктурированных образцов аморфного сплава (раздел 3.2.1).

#### 4.2.2. Исследование поверхности осажденных катализаторов методом импедансной спектроскопии

Спектроскопия электрохимического импеданса дает информацию о скорости переноса заряда на границе раздела электрод-раствор для различных процессов

электровосстановления и электроокисления. В настоящем исследовании метод был использован применительно к коррозии электрокатализаторов в растворе Рингера. Спектры электрохимического импеданса для всех образцов и графита приведены на рисунке 4.8.



**Рисунок 4.8.** Спектры электрохимического импеданса: а) для электроосажденных образцов и подложки графита; б) увеличенный участок спектров импеданса в растворе Рингера при потенциале двойного электрического слоя.

Спектры электрохимического импеданса согласуются с исследованиями коррозионной устойчивости образцов (таблица 4.3). Наивысшая скорость переноса заряда наблюдается для образца Co-30 (наименьший радиус дуги) и в целом уменьшение скорости происходит в ряду: графит < Co-5 < Fe-5 < Fe-5-Co-5 < Fe-30 < Fe-5-Co-30 < Co-30.

Из данных исследований видно, что наличие металлических частиц на поверхности катализатора приводит к увеличению скорости всех электрохимических процессов, причем повышение содержания кобальта способствует большему изменению скорости переноса заряда. Это позволит катализатору быть более активным в целевой реакции, но в тоже время при выборе неподходящего электролита и значения тока поляризации могут происходить побочные процессы, приводящие к изменению рабочей поверхности.

Сравнение электроосажденных и аморфных катализаторов показывает, что аморфный сплав уступает по коррозионным характеристикам электроосажденным. Поляризационное сопротивление аморфных сплавов имеет значение  $(0,03-0,05) \times 10^5$  Ом (Таблица 3.5), что на порядок ниже значений для электроосажденных образцов (Таблица 4.3). Следовательно, электроосажденные биметаллические катализаторы благодаря высокой скорости переноса заряда и коррозионной устойчивости, при минимальном количестве осажденного металла могут рассматриваться как перспективные материалы электродов-катализаторов в реакции восстановления нитрат-ионов.

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

Электроосажденные Co-, Fe- и Fe-Co-катализаторы были протестированы в реакциях электрохимического получения аммиака. Аммиак получали в водном растворе электролита 1,2 мМ NaNO<sub>3</sub> в 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Выбор условий проведения реакций сделан на основании предварительного изучения ЛВА катализаторов в используемом электролите. Условия осаждения приведены в таблице 4.1.

#### 4.3.1. Определение электрокаталитически активной площади поверхности электроосажденных катализаторов

Для оценки электрокаталитических свойств исследуемых образцов измерена емкость двойного электрического слоя, по которой рассчитана активная площадь поверхности электрокатализатора. Результаты приведены в таблице 4.4 (ЦВА приведены в Приложении 8).

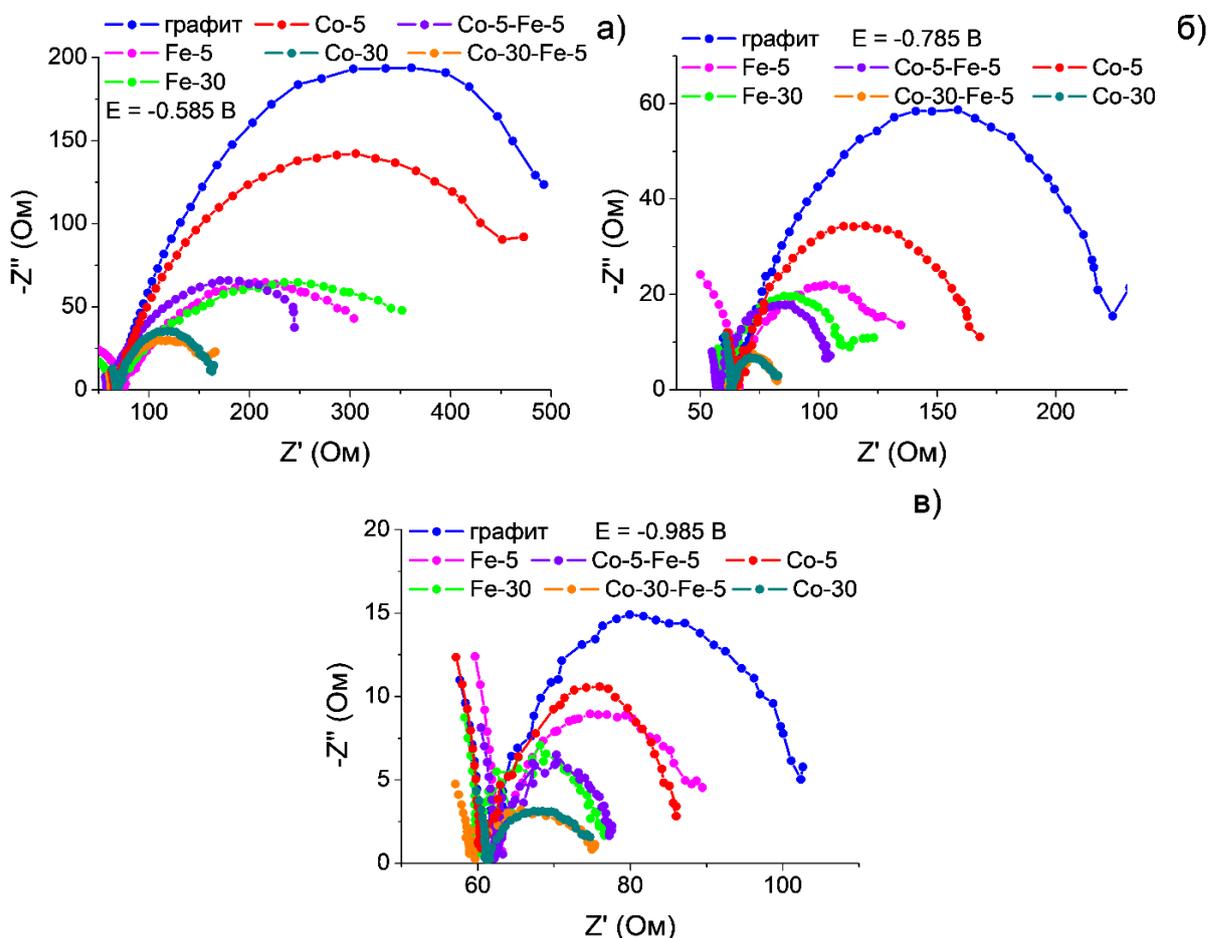
**Таблица 4.4.** Емкость двойного слоя (Cdl) и активная площадь поверхности электрокатализатора (S) для осажденных катализаторов и графита.

Образец	Cdl (мФ/см <sup>2</sup> )	S [см <sup>2</sup> / см <sup>2</sup> (геом)]	Уравнение-результат измерения Cdl
графит	0,54	13,5	$y = 0,54 \cdot x + 26; R^2 = 0,993$
Co-5	0,575	14,36	$y = 0,575 \cdot x + 4,9; R^2 = 0,998$
Co-30	0,61	15,25	$y = 0,61 \cdot x + 23,4; R^2 = 0,995$
Fe-5	1,14	28,50	$y = 1,14 \cdot x + 56,6; R^2 = 0,987$
Fe-30	1,15	28,75	$y = 1,15 \cdot x + 111; R^2 = 0,987$
Fe-5-Co-5	0,775	19,36	$y = 0,775 \cdot x + 30,5; R^2 = 0,989$
Fe-5-Co-30	0,85	21,25	$y = 0,85 \cdot x + 57,6; R^2 = 0,980$

Емкость двойного слоя пропорциональна активной площади поверхности электрокатализатора, и по данным таблицы 4.4 наибольшей площадью обладают катализаторы на основе Fe. Наименьшее значение показали катализаторы на основе кобальта, величина их поверхности сопоставима с поверхностью графитовой подложки. Наибольшее значение Cdl означает, что данные образцы имеют больше каталитических центров, но эти каталитические центры могут быть селективны не только для исследуемой реакции получения аммиака, но и для побочных реакций тоже (реакция получения водорода или нитрита, выделения азота и другие) [225].

### 4.3.2. Исследование осажденных катализаторов методом импедансной спектроскопии в присутствии нитрат-ионов

Электрохимические процессы на поверхности образцов исследовали методом импедансной спектроскопии. Спектры импеданса всех катализаторов и графита в растворе 1,2 мМ  $\text{NaNO}_3$  в 0,05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приведены на рисунке 4.9. Диаметр полукруга/радиус дуги характеризует сопротивление переноса заряда ( $R_p$ ) как лимитирующую стадию электродного процесса [194]. Наибольшее сопротивление переноса заряда наблюдается для графита. Увеличение количества металла (Co, Fe), осажденного на поверхность графита, приводит к уменьшению сопротивления переноса заряда. Наименьшее значение электрохимического импеданса показали образцы с высоким содержанием кобальта: Co-30 и Fe-5-Co-30, что свидетельствует о наиболее быстром и эффективном процессе переноса электронов во время каталитического процесса электровосстановления  $\text{NO}_3^-$ .



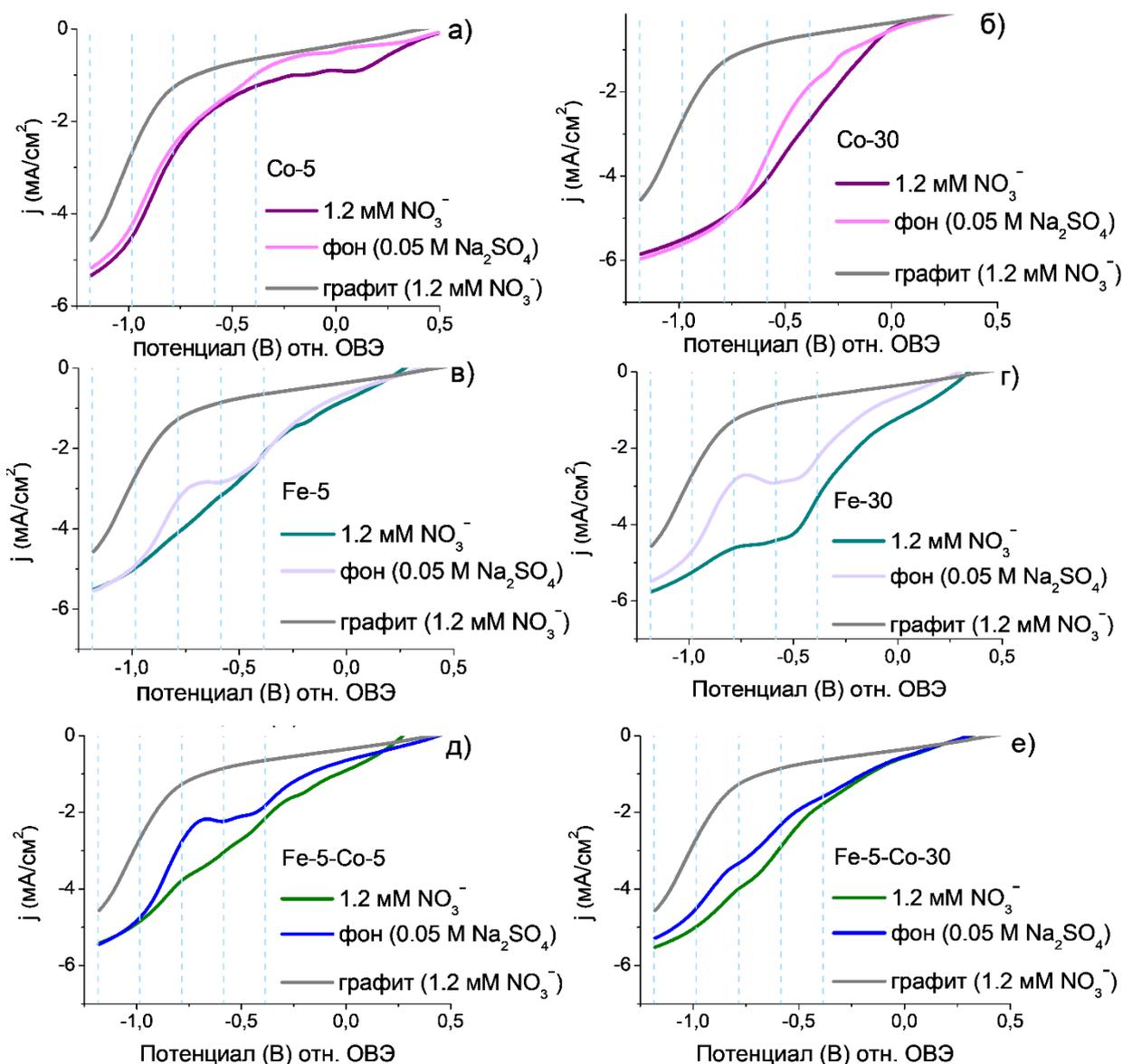
**Рисунок 4.9.** Спектры электрохимического импеданса для графитовой подложки и образцов: а) при  $E = -0,585$  В; б)  $E = -0,785$  В; в)  $E = -0,985$  В, полученные в растворе 1,2 мМ  $\text{NaNO}_3$  в 0,05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Кобальт имеет высокую селективность к восстановлению нитрат-ионов [226], и поэтому скорость электрохимического образования аммиака (производительность по

аммиаку) можно ожидать достаточно высокой. При всех исследованных потенциалах сопротивление переноса заряда убывает в ряду графит > Co-5 > Fe-5 ≈ Fe-30 ≈ Fe-5-Co-5 > Fe-5-Co-30 ≥ Co-30.

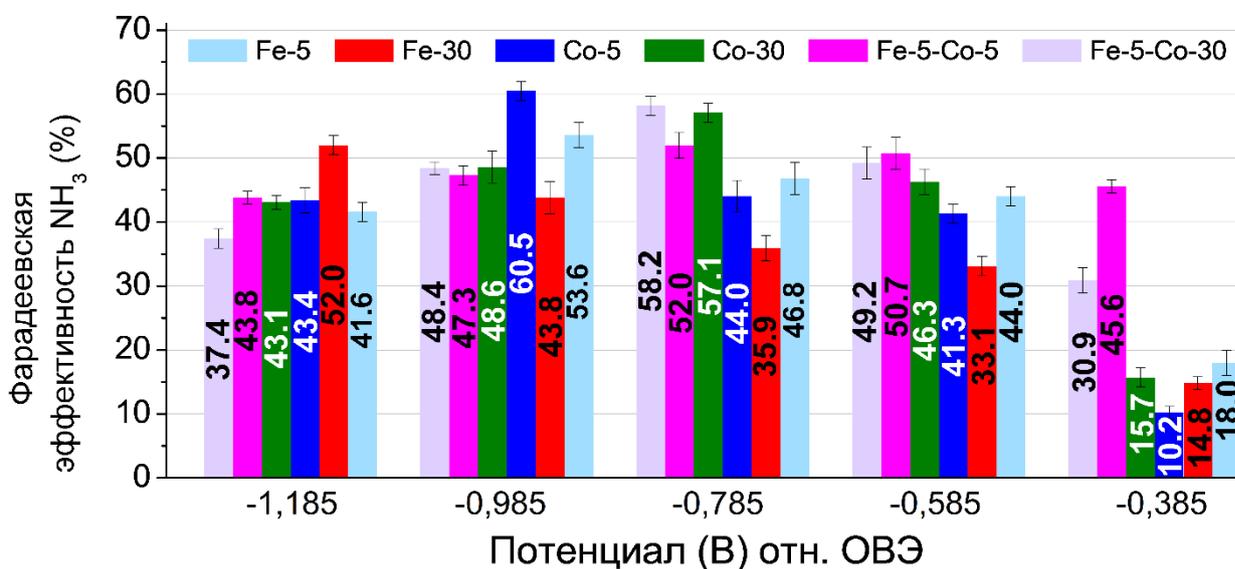
#### 4.3.3. Испытания осажденных моно- и биметаллических катализаторов в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

Линейные вольтамперограммы катализаторов Co-5; Co-30; Fe-5; Fe-30; Fe-5-Co-5; Fe-5-Co-30 и графита в присутствии  $\text{NO}_3^-$  и фонового электролита (0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) приведены на рисунке 4.10.



**Рисунок 4.10.** ЛВА образцов в 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии и в отсутствие 1,2 mM  $\text{NaNO}_3$ : а) Co-5; б) Co-30; в) Fe-5; г) Fe-30; д) Fe-5-Co-5; е) Fe-5-Co-30. Пунктирные линии показывают потенциалы катализаторов, при которых проводили реакцию электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.

На рисунке 4.10 приведены ЛВА графитовой подложки в присутствии нитрата. Плотность тока восстановления для катализаторов, содержащих металлические осадки в присутствии нитрата, увеличивается по сравнению с фоновым электролитом. ЛВА катализаторов имеют пики восстановления, которые соответствуют образованию промежуточных продуктов восстановления [227, 228]. Исследования каталитической активности в реакции получения аммиака проводили в диапазоне потенциалов от  $-0,385$  В до  $-1,185$  В, которые были выбраны в соответствии с ЛВА катализаторов в  $0,05$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с  $1,2$  мМ  $\text{NaNO}_3$  (Рисунок 4.10). Выбранные значения потенциала соответствуют интервалу от области двойного слоя (то есть, нефарадеевской области) до практического начала выделения газообразного водорода. Именно в этом диапазоне катодного потенциала происходят реакции электровосстановления нитрат-ионов в аммиак. Реакции выделения водорода при увеличении катодного потенциала начинают преобладать. Сравнение эффективности катализаторов проводили, рассчитывая количественную характеристику – Фарадеевскую эффективность (эффективность по току) для аммиака. Значения Фарадеевской эффективности приведены на рисунке 4.11. Хроноамперограммы для катализаторов при разных потенциалах, необходимые для расчета количества электричества, приведены в Приложении 9. Время реакции составляло 1 час, количественное определение аммиака проводили спектрофотометрически (см. раздел 2.5).

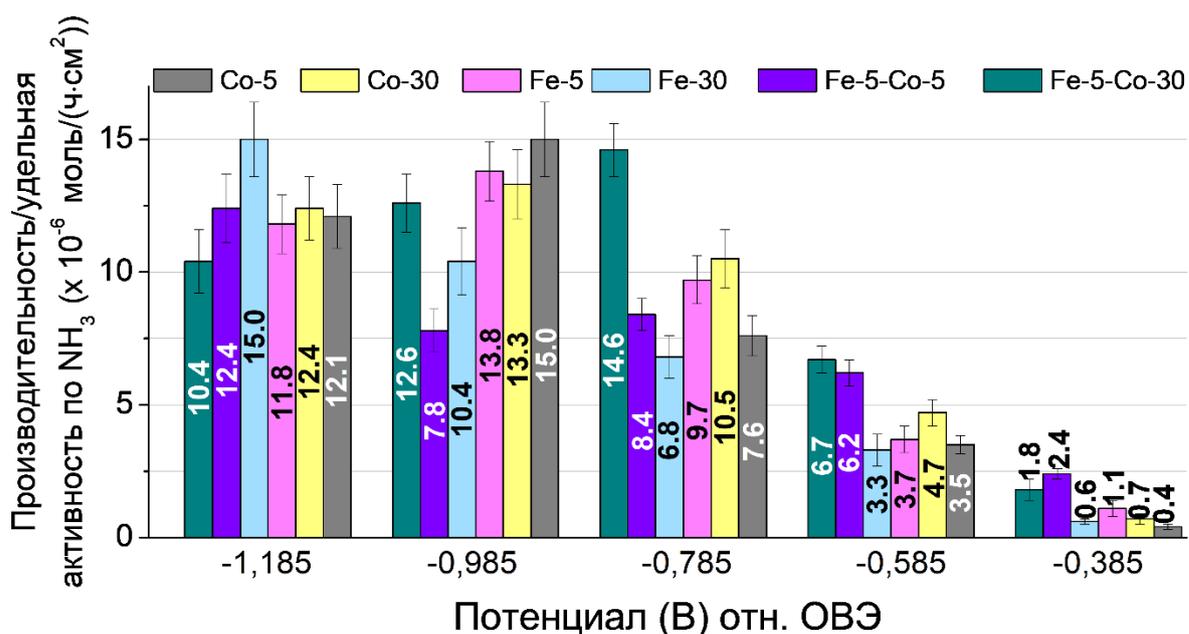


**Рисунок 4.11.** Значения Фарадеевской эффективности в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов для катализаторов Co-5; Co-30; Fe-5; Fe-30; Fe-5-Co-5; Fe-5-Co-30 в растворе  $1,2$  мМ  $\text{NaNO}_3$  в  $0,05$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Лучшую эффективность продемонстрировал образец Co-5 (60,5%) при  $E = -0,985$  В, но она сильно зависит от потенциала. Сдвиг потенциала на  $0,2$  В в катодную или анодную сторону снижает эффективность более, чем на 15% (44% и 43,4%). В широком диапазоне

потенциалов стабильнее проявляют себя Fe-5-Co-5 и Fe-5-Co-30, для которых Фарадеевская эффективность имеет высокое значение (от 45,6% до 52% и от 30,9% до 58,2%, соответственно), и изменение эффективности происходит плавно. Максимальное значение эффективности достигается при  $E = -0,785$  В.

Высокую активность проявляет  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [229], причем присутствие железа в форме  $\text{Fe}^{3+}$  в катализаторе позволяет активизировать ранние стадии реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов, а присутствие  $\text{Fe}^{2+}$  - промежуточные стадии [230-232]. Согласно результатам, приведенным в таблице 4.2, по сравнению с Fe-5 в катализаторе Fe-5-Co-30 содержание  $\text{Fe}^{2+}$  возрастает, а  $\text{Fe}^{3+}$  уменьшается. Это может менять соотношение вклада начальных и промежуточных стадий, что в конечном итоге приводит к увеличению скорости образования аммиака на биметаллическом катализаторе. Значения производительности / удельной активности аммиака для всех электроосажденных катализаторов в интервале потенциалов (-1,185 В) – (-0,385 В) приведены на рисунке 4.12.



**Рисунок 4.12.** Значения производительности / удельной активности по аммиаку для исследованных образцов: Co-5; Co-30; Fe-5; Fe-30; Fe-5-Co-5; Fe-5-Co-30 при  $\text{C}(\text{NO}_3^-) = 1,2$  мМ в 0,05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в диапазоне потенциалов от -0,385 до -1,185 В.

Фарадеевская эффективность для катализатора Fe-5 при всех потенциалах выше, чем для Fe-30 (Рисунок 4.11). Максимально достигнутая эффективность первого составляет 53,6% при  $E = -0,985$  В, для Fe-30 максимальное значение 52,0% при  $E = -1,185$  В, то есть в области более катодного потенциала, где, согласно ЛВА (Рисунок 4.10в, г), происходит активный процесс выделения водорода. Для синтеза биметаллических катализаторов время

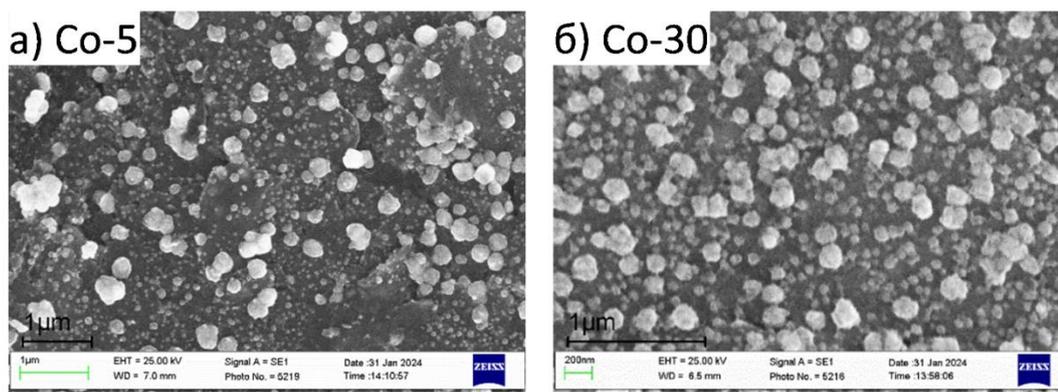
осаждения железа выбрано 5 минут. Увеличение времени осаждения кобальта приводит к достижению  $FE_{\text{макс}}(\text{Co-5})$  при  $E = -0,985 \text{ В}$ , а  $FE_{\text{макс}}(\text{Co-30})$  при  $E = -0,785 \text{ В}$ , что дает преимущество при проведении реакции. По этой причине, а также из-за более плотного покрытия (рисунок 4.1г) для биметаллического катализатора в качестве слоя, нанесенного на графит, был выбран Co-30.

В работе [233] показано, что допирование железом  $\text{Co}_3\text{O}_4$  способствует адсорбции нитрат-ионов и максимальные Фарадеевская эффективность и скорости образования аммиака наблюдаются при  $E = -0,7 \text{ В}$  (СВЭ). Для Co-5 и Fe-30 максимум эффективности наблюдается при более катодных значениях потенциала (Рисунок 4.10). Согласно [234], при сдвиге потенциала реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрата в катодную сторону на катализаторах на основе железа возрастает вклад побочной реакции получения водорода. Таким образом, биметаллический катализатор является наиболее активным.

Наилучший количественный результат достигнут для катализаторов Co-5, Co-30 и Fe-5-Co-30. Биметаллический катализатор Fe-5-Co-30 показал самую высокую производительность по аммиаку ( $14,6 \text{ мкмоль}/(\text{ч} \times \text{см}^2)$ ) при  $E = -0,785 \text{ В}$  (Рисунок 4.12), и зависимость от потенциала имеет выраженный максимум. При уменьшении потенциала производительность электрокатализатора по аммиаку падает из-за преобладания побочных реакций выделения продуктов неполного восстановления нитрат-ионов (в основном азота, но также и нитрит-ионов). Увеличение потенциала способствует реакции полного превращения нитрат-ионов в аммиак, но при этом увеличивается вклад процесса выделения водорода. Таким образом, для Fe-5-Co-30 оптимальные условия имеют очень узкий диапазон потенциалов проведения реакции.

#### **4.3.4. Морфология осажденных на графит кобальтовых катализаторов в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов**

При выборе катализатора необходимо учитывать не только его селективность и активность, но и стабильность. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована поверхность катализаторов Co-5 и Co-30 после 1 цикла процесса электрохимического получения аммиака из нитрат-ионов (Рисунок 4.13).

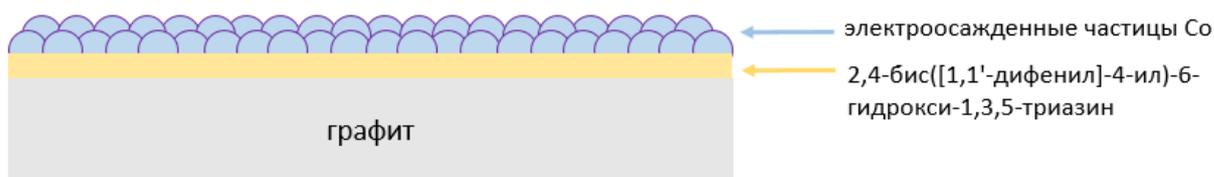


**Рисунок 4.13.** СЭМ изображения поверхности образцов: а) Co-5 и б) Co-30 после 1 цикла испытаний в течение 1 часа.

По сравнению с исходными образцами после испытания заметно изменение морфологии и плотности осадков: количество частиц сокращается и их размер также уменьшается (Рисунок 4.1а и Рисунок 4.13а; Рисунок 4.1в и Рисунок 4.13б).

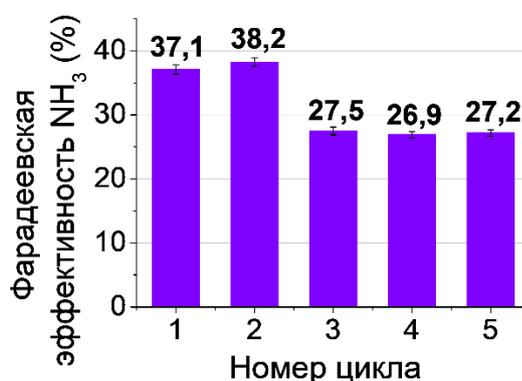
#### **4.3.5. Эффективность гибридного Co@TZ/C катализатора в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов**

Поверхность электросажденного на графит кобальта быстро теряет активную фазу. С целью увеличения стабильности изученного кобальтового катализатора поверхность графита модифицировали нанесением пленки производного триазина (2,4-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазин (TZ)) и затем электрохимическим путем осаждали кобальт в течение 5 мин при  $E = -0,75$  В (отн. Ag/AgCl). Полученный гибридный катализатор был обозначен как Co@TZ/C (Рисунок 4.14). Производные триазиновых соединений имеют систему сопряженных связей и плоскую структуру, которая способствуют их хорошей адгезии к поверхности графита и образованию пленки [170]. Циклические структуры триазина обладают сильными электроноакцепторными свойствами, которые способствуют дополнительному возрастанию взаимодействия молекул триазина с графитовой подложкой за счет переноса заряда с графита на триазин [235]. Триазиновые циклы «захватывают» атомы кобальта с помощью неподелённых электронных пар азота в триазиновых кольцах, таким образом удерживая атомы металла-катализатора на поверхности электрода. Производное триазина не имеет собственной каталитической активности ( $FE = 1,5$  % при  $E = -0,585$  В) в реакции восстановления нитрат-ионов [170].



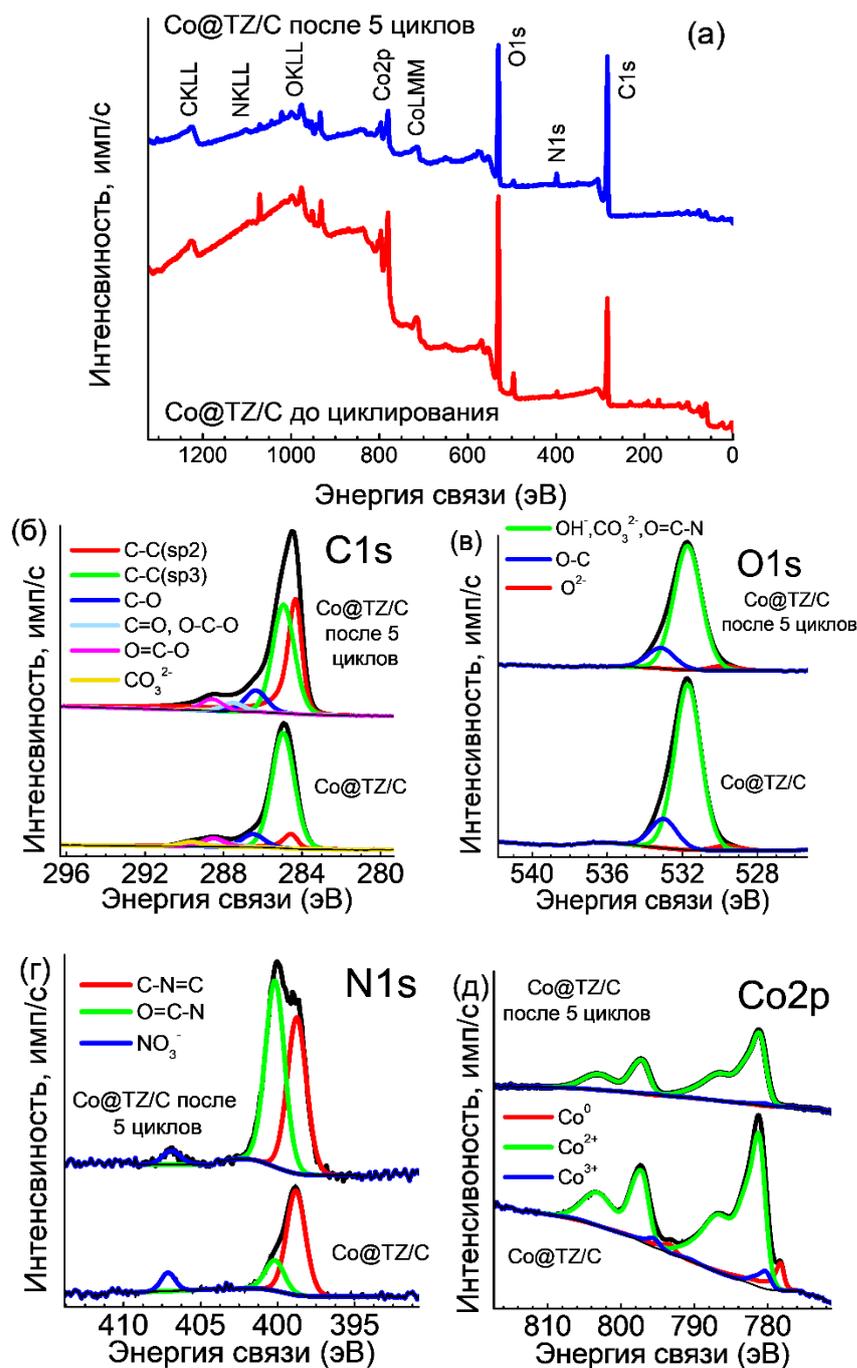
**Рисунок 4.14.** Схема последовательного покрытия графита производным триазина и наночастицами кобальта (образец Co@TZ/C).

Сравнение данных Фарадеевской эффективности для каждого цикла реакции показывает, что сначала происходит уменьшение эффективности (Рисунок 4.15), которое затем остается постоянным в пределах ошибки опыта еще в течение 3 циклов. Таким образом, общее время тестирования катализатора составляло 5 часов.



**Рисунок 4.15.** Значение Фарадеевской эффективности в 1,2 мМ NaNO<sub>3</sub> в 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для Co@TZ/C гибридного катализатора ( $t_{\text{цикла}} = 1$  час;  $E = -0,585$  В).

Первые 2 цикла демонстрировали более высокую эффективность, далее поверхность стабилизировалась (обсуждение в разделе 4.3.6). После снижения Фарадеевской эффективности в 3-ем цикле, она имеет стабильное значение около 27%. Изменение в составе поверхности до и после многократного циклирования исследовали с помощью метода РФЭС (Рисунок 4.16). Обзорные спектры (Рисунок 4.16а) показывают присутствие кобальта, кислорода, углерода и азота. Данные РФЭС показали, что осадок кобальта содержит Co<sup>2+</sup> больше, чем Co<sup>3+</sup> в 15 раз до проведения реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов и в 35 раз больше после 5 циклов проведения реакции (Таблица 4.5), что говорит о присутствии оксида CoO в преобладающем количестве.



**Рисунок 4.16.** РФЭС спектры для Co@TZ/C: а) обзорный спектр и спектры с высоким разрешением: б) C 1s; в) O 1s; г) N 1s; д) Co 2p.

Начальное содержание  $\text{Co}^{2+}$  (в форме  $\text{CoO}$ ) выше, чем  $\text{Co}^{3+}$  (в форме  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). После 5 циклов содержание  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  становится меньше, причем содержание  $\text{Co}^{3+}$  уменьшается в большей степени. Согласно литературным данным [224, 225], кобальт проявляет наивысшую каталитическую активность в степени окисления  $\text{Co}^{3+}$ . Это связано не только с валентным состоянием, но и с большим количеством дислокаций и дефектов в структуре.

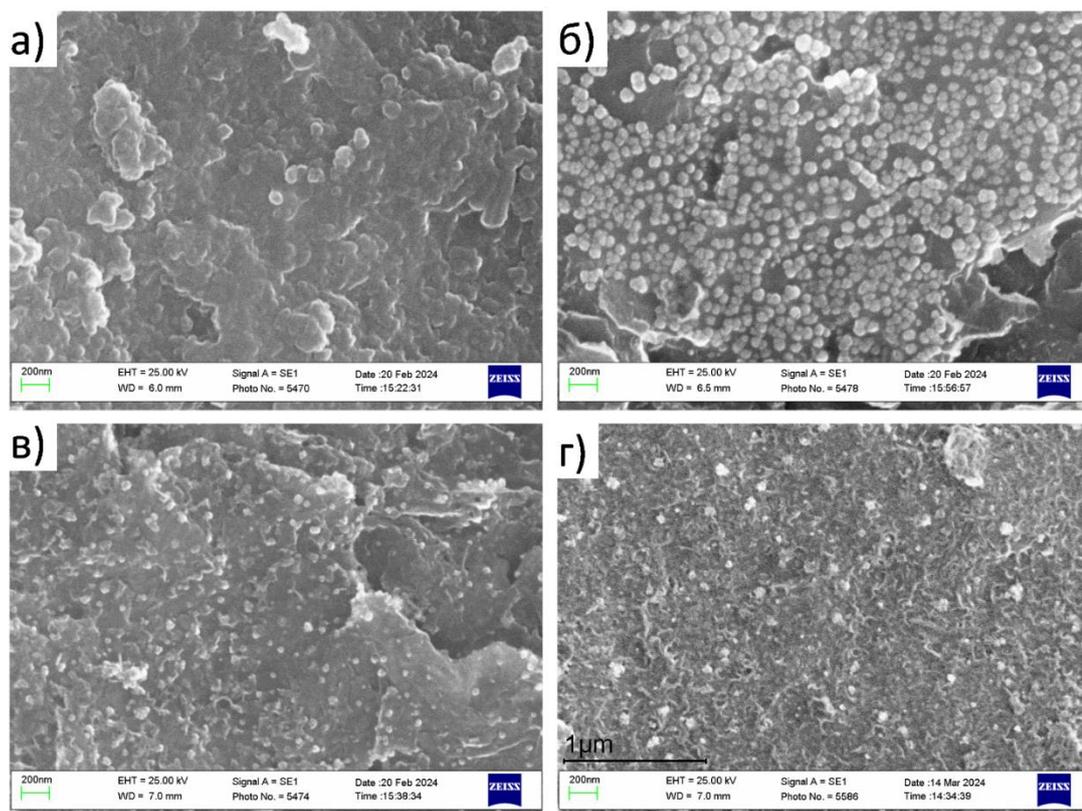
**Таблица 4.5.** Энергии связи, доли компонент (ат. %) в РФЭС спектрах и соответствующие им типы связей исходного Co@TZ/C и после пяти циклов реакции.

Спектр	Энергии связи, эВ	Доля, ат. %		Тип связи
		До NO <sub>3</sub> RR	После NO <sub>3</sub> RR (5 циклов)	
Co 2p <sub>3/2</sub>	778,2	0,8	0,0	Co <sup>0</sup>
	781,2–781,3	9,0	3,5	Co <sup>2+</sup>
	780,3	0,6	0,1	Co <sup>3+</sup>
O 1s	529,6–529,8	0,8	0,7	O <sup>2-</sup>
	531,7	27,4	17,6	OH <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , O=C-N
	533,0–533,1	4,9	2,9	O-C
N 1s	398,7–398,8	1,1	1,3	C-N=C
	400,2	0,3	1,6	O=C-N
	406,9–407,1	0,1	0,1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
C 1s	284,3–284,5	4,7	29,5	C-C (sp <sup>2</sup> )
	284,9–285,0	40,2	30,5	C-C,H (sp <sup>3</sup> )
	286,4–286,5	4,6	6,0	C-O
	287,5	1,0	2,3	C=O, O-C-O
	288,5–288,6	2,9	3,2	O=C-O, O=C-N
	289,6–289,8	1,6	0,7	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

Уменьшение количества Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> приводит к снижению значения Фарадеевской эффективности, поскольку оставшийся в большем количестве CoO обладает значительно более низкой каталитической активностью в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов [236-238]. После пяти циклов почти в 6 раз возрастает доля связей C-C (sp<sup>2</sup>), что хорошо коррелирует с результатами СЭМ. Сам графит обладает некоторой небольшой каталитической активностью в реакции электрохимического получения аммиака из нитрат-ионов (FE<sub>макс</sub> = 5,4 % при -0,585 В). При тестировании катализатора Co@TZ/C активность графита существенно уменьшается (до 1,5%) после покрытия производным триазина [170]. Фарадеевская эффективность для катализатора Co@TZ/C при E = -0,585 В в первом цикле сопоставима с соответствующими значениями для Co-5 и Co-30 при этом же потенциале, но ниже, чем для биметаллических катализаторов (Рисунки 4.11 и 4.15).

#### 4.3.6. Стабильность $\text{Co@TZ/C}$ гибридного катализатора в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

С помощью метода СЭМ исследовали стабильность поверхности до и после многократных испытаний в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов (1 цикл испытаний: 1 час при  $E = -0,585 \text{ В}$ ). Электроосаждение  $\text{Co}$  проводили в течение 5 мин при  $E = -0,75 \text{ В}$  (отн.  $\text{Ag/AgCl}$ ).



**Рисунок 4.17.** СЭМ изображения: а) поверхности графита с нанесенным производным триазина ( $\text{TZ/C}$ ); и  $\text{Co@TZ/C}$  гибридного катализатора ( $t = 5 \text{ мин}$ ;  $E = -0,75 \text{ В}$  отн.  $\text{Ag/AgCl}$ ): б) после осаждения  $\text{Co}$  и перед проведением электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов; в) после проведения 2 циклов реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов; г) после проведения 5 циклов реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.

Размеры частиц нанесенного кобальта для исходного образца  $\text{Co@TZ/C}$  составили  $\sim 60 \text{ нм}$ , и частицы равномерно покрывали поверхность катализатора (Рисунок 4.17б). После проведения 2-х циклов реакции восстановления нитрат-ионов до аммиака количество частиц заметно сокращается (Рисунок 4.17в), но после 2-го цикла их количество почти не изменяется. Число частиц после второго и пятого циклов сопоставимо (Рисунок 4.17в, г). На основании данных СЭМ и результатов проведения реакции электрокаталитического

получения аммиака из нитрат-ионов в течение 5 циклов можно заключить, что производное триазины позволяет увеличить стабильность катализатора.

Синтезированные катализаторы, содержащие наночастицы Co- и Fe, проявляют электрокаталитическую активность в реакции получения аммиака из нитрат-ионов благодаря наличию на поверхности активных в этой реакции оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и высокой активной площади поверхности электрокатализаторов. Повышение стабильности возможно за счет усовершенствования катализатора нанесением промежуточного слоя триазинового производного, которое помогает «удерживать» активные в реакции частицы металлов на поверхности графита.

## Глава 5. Синтез сплавов Co-Si, Co-Fe, Co-Cr и их тестирование в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

*Результаты, представленные в этом разделе отражены в работе [174]<sup>1</sup>.*

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

Массивные сплавы часто используют в качестве катализаторов реакций, они перспективны для проведения электрохимических процессов из-за своей хорошей электро- и теплопроводности. Для исследования реакции восстановления нитрат-ионов были синтезированы кристаллические двухкомпонентные сплавы на основе кобальта, включающие дополнительные элементы – Si, Fe, Cr. Сплавы получали по методике, приведенной в разделе 2.3 экспериментальной части. Состав смеси исходных компонентов сплава (загрузки) приведен в таблице 5.1.

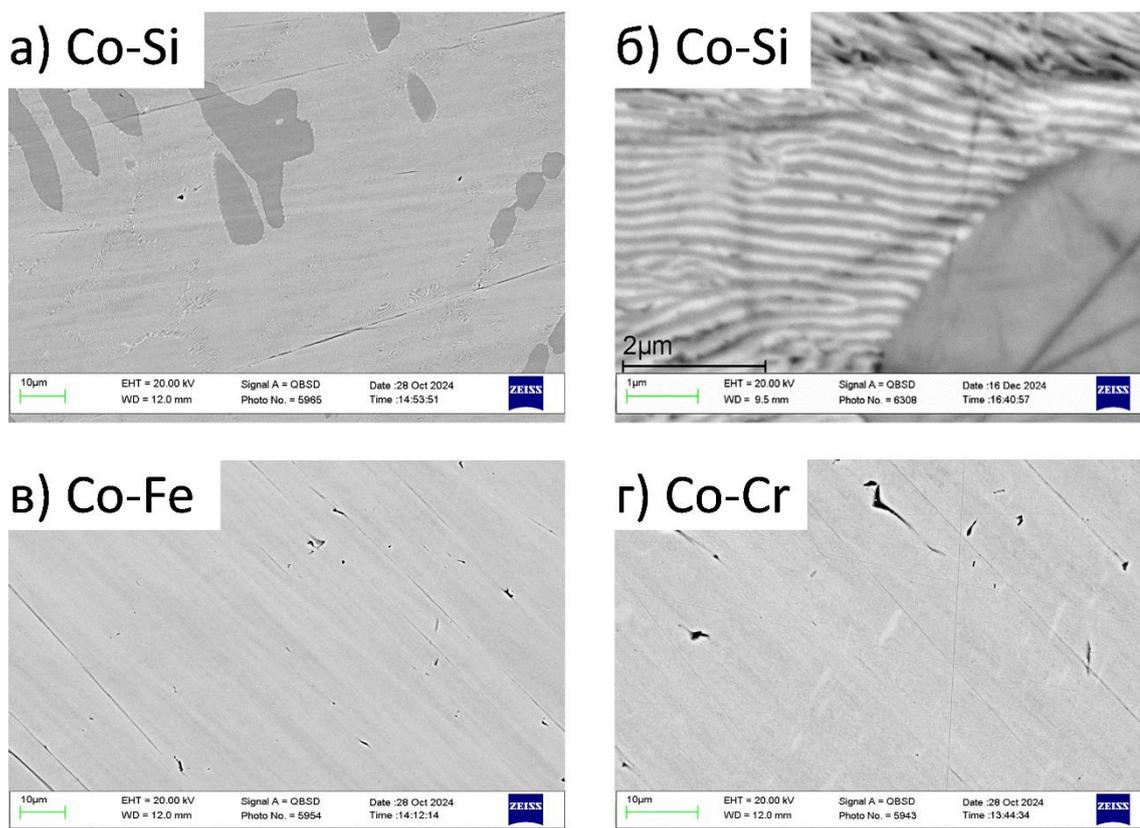
**Таблица 5.1.** Состав смесей для синтеза сплавов.

Обозначения	Состав смеси (загрузки), ат. %			
	Co	Si	Fe	Cr
Co-Si	75	25	-	-
Co-Fe	75	-	25	-
Co-Cr	75	-	-	25
Co	100	-	-	-

Изображения поверхности, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на рисунке 5.1. Для образца Co-Si наблюдается характерная морфология поверхности эвтектического сплава. Сплавы Co-Fe и Co-Cr гомогенные и содержат одну фазу. Результаты рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгенофазового анализа (РФА) приведены в таблице 5.2 и Приложении 11. Рентгенограммы полученных сплавов представлены на рисунке 5.2. Из рисунков 5.1 и 5.2 видно, что Co-Si состоит из двух фаз разного состава, при этом одна из фаз является интерметаллическим соединением (ИМС) состава  $\text{Co}_2\text{Si}$  (темная область на изображениях СЭМ).

<sup>1</sup> При написании данного раздела работы использованы следующие, выполненные автором в соавторстве, публикации, в которых согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

**Kuznetsova I.I., Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Nesterenko S.N., Murashova E.V., Kustov L.M.** 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 // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2025. – Vol. 26. – № 4. – P. 1650 (1-16). Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статью составляет 50%.



**Рисунок 5.1.** Морфология поверхности электрокатализатора (СЭМ-изображения): а) Co-Si; б) Co-Si (увеличенный фрагмент); в) Co-Fe; г) Co-Cr.

**Таблица 5.2.** Содержание элементов (ат. %) в сплавах и фазовый состав сплавов.

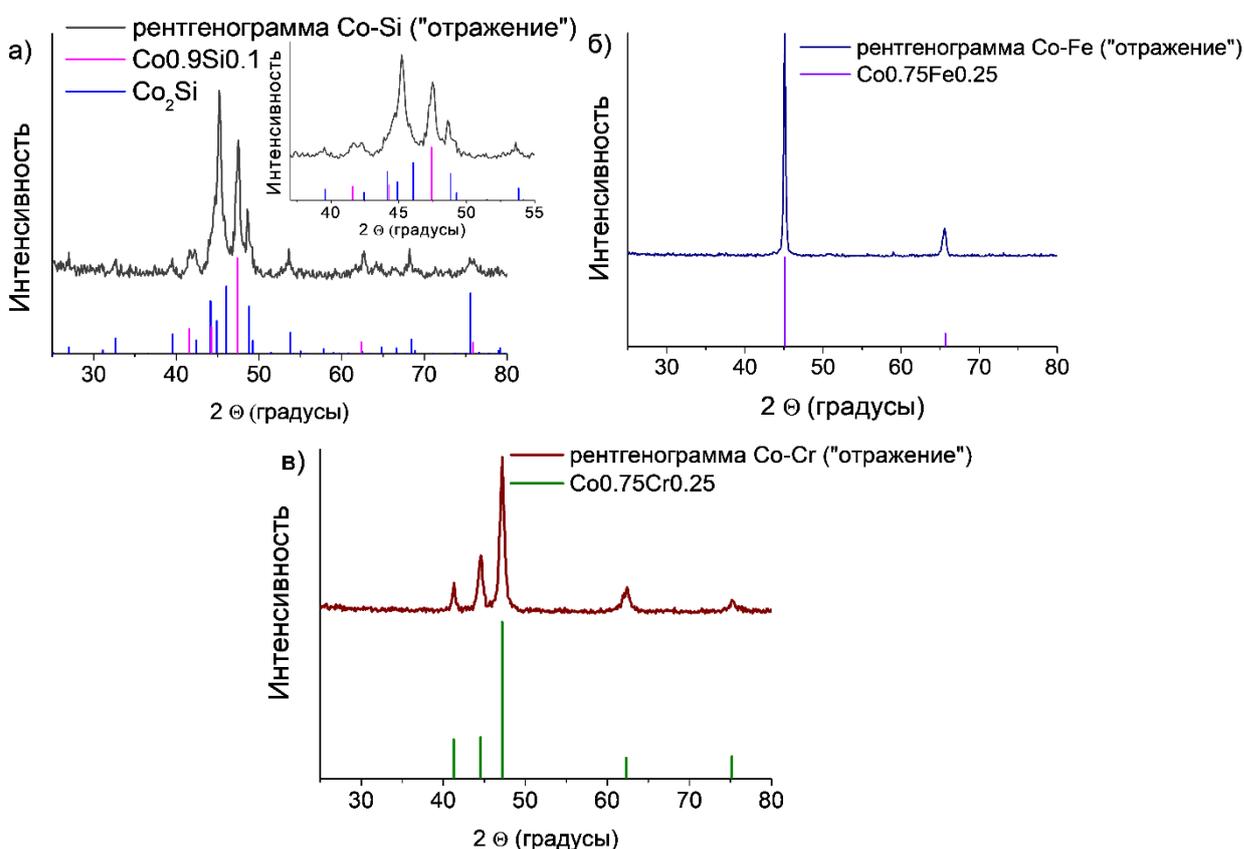
Образец	Содержание элементов в сплаве, ат. % (PCMA)*				Состав сплавов
	Co	Si	Fe	Cr	
Co-Si	67,5±0,1	32,6±0,1	-	-	Интерметаллическое соединение - $\text{Co}_2\text{Si}$
	74,5±0,2*	25,5±0,2*	-	-	Твердый раствор на основе гексагонального Co
Co-Fe	69,4±0,1	-	30,6±0,1	-	Твердый раствор состава $\text{Co}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}$
Co-Cr	74,7±0,5	-	-	25,3±0,5	Твердый раствор состава $\text{Co}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$

\* в тексте содержатся уточнения к данным элементного состава

Для второй фазы (светлая область на изображениях СЭМ) приведен элементный состав -  $\text{Co}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ , это твердый раствор на основе ГПУ кобальта с более низким содержанием кремния по сравнению с первой фазой  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Эвтектический сплав имеет определенную структуру с чередованием двух фаз: ИМС и твердый раствор (на рисунке 5.1 показано чередование светлых и темных областей), при этом диаметр электронного зонда

в применяемом методе РСМА на образце не менее 0,1-0,5 мкм. Фаза твердого раствора  $\text{Co}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$  представлена полосами с шириной, сопоставимой с диаметром электронного зонда, поэтому состав данной фазы неточный, погрешность в измерение вносит первая фаза  $\text{Co}_2\text{Si}$ . ИМС фаза в структуре сплава имеет большие области гомогенности, а также представлена в виде темных полос, чередующихся со светлыми, и в данном случае метод РСМА позволяет достоверно определить состав на темных областях.

Фазовый состав определяли методом РФА (фазовые составы образцов указаны в таблице 5.2). Исследования проводили в двух геометриях: «отражение» и «пропускание». В первом случае присутствуют более четкие и интенсивные отражения, благодаря которым можно идентифицировать качественный фазовый состав. Данные, полученные в другой геометрии, подтверждают положение рефлексов на рентгенограмме в геометрии «отражение» (Приложение 11).



**Рисунок 5.2.** Рентгенограммы образцов сплавов: а) Co-Si (эвтектический сплав); б) Co-Fe (твердый раствор); в) Co-Cr (твердый раствор).

Данные РФА согласуются с результатами РСМА: образец Co-Si содержит две фазы: интерметаллическое соединение  $\text{Co}_2\text{Si}$  и твердый раствор на основе гексагонального кобальта (фаза  $\text{Co}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ ). Сплав Co-Fe сплав твердый раствор, содержащий одну фазу на

основе ОЦК железа, а сплав Co-Cr твердый раствор, содержащий одну фазу на основе ГПУ кобальта.

## 5.2. Электрохимические свойства катализаторов на основе массивных сплавов Co-Si, Co-Fe, Co-Cr

В данном разделе были определены параметры коррозионной устойчивости двухкомпонентных сплавов и проведено сравнение их свойств.

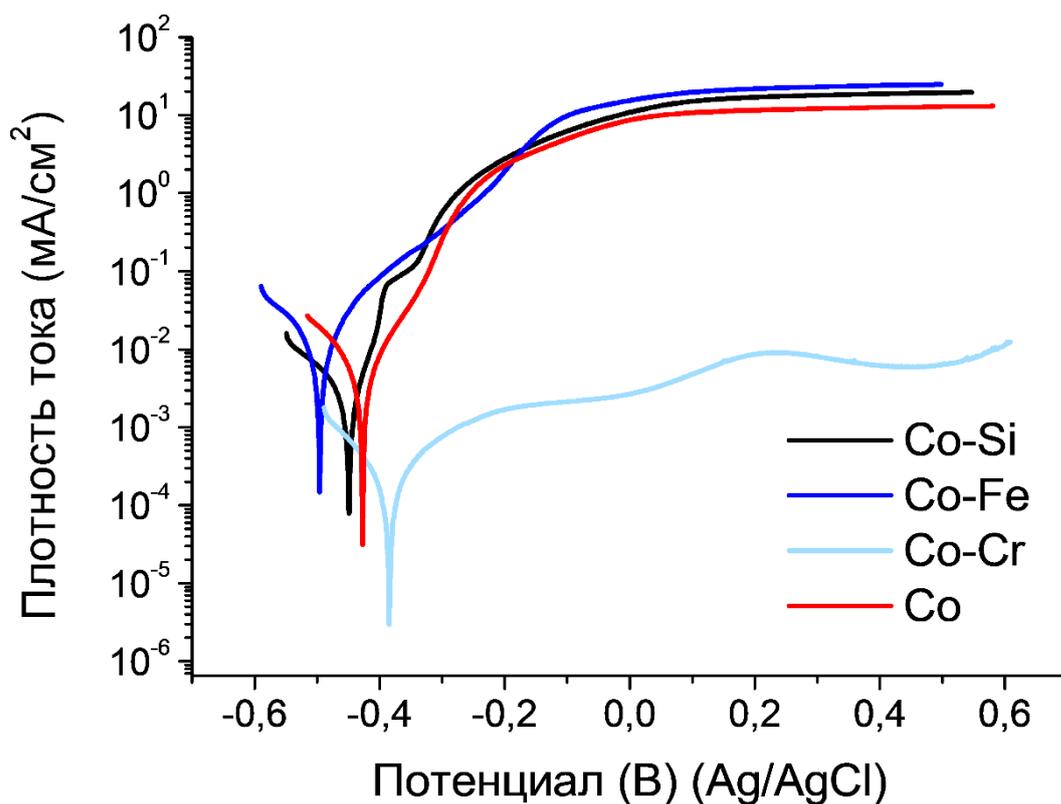
### 5.2.1. Изучение коррозионных процессов на поверхности двухкомпонентных сплавов

Коррозионную устойчивость двухкомпонентных сплавов изучали с помощью линейных поляризационных кривых в растворе Рингера. Метод позволяет определить зависимость между плотностью тока процесса ( $j$ ,  $\text{мА/см}^2$ ) и приложенным потенциалом ( $E$ , В), а также рассчитать скорость коррозии в системе. Электрохимическими параметрами коррозии являются  $R_p$  (сопротивление поляризации),  $b_A$  и  $b_C$  (тафелевский наклон для анодного и катодного процессов),  $j_{\text{корр}}$  (плотность тока коррозии),  $j_{\text{пасс}}$  (плотность тока пассивации) и  $E_{\text{корр}}$  (потенциал коррозии). Результаты измерений представлены в таблице 5.3 и на Рисунке 5.3.

**Таблица 5.3.** Значения потенциалов и токов коррозии двухкомпонентных сплавов и кобальта, где  $E_{\text{корр эксп}}$  и  $E_{\text{корр расч}}$  – потенциалы коррозии,  $R_p$  – поляризационное сопротивление,  $I_{\text{корр}}$  – ток коррозии,  $j_{\text{корр}}$  – плотность тока коррозии.

Образец	$E_{\text{корр эксп}}$ (мВ)	$E_{\text{корр расч}}$ (мВ)	$R_p \times 10^5$ (Ом)	$I_{\text{корр}}$ (А)	$j_{\text{корр}}$ ( $\text{А/см}^2$ )
Co-Si	-450	-450	0,3	$2,9 \times 10^{-7}$	$9,7 \times 10^{-7}$
Co-Fe	-506	-505	0,1	$1,9 \times 10^{-6}$	$8,1 \times 10^{-6}$
Co-Cr	-387	-385	5,2	$1,6 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-8}$
Co	-429	-430	0,1	$9,5 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-6}$

Полученные поляризационные кривые соответствуют типичным кривым для Co-содержащих сплавов [194]. Для целей настоящего исследования наиболее важными показателями процесса являются сопротивление поляризации, потенциал коррозии и плотность тока коррозии (Таблица 5.3). Для массивных и электроосажденных сплавов значения  $R_p$  одного порядка, а величины коррозионных токов очень близки. Так,  $j_{\text{корр}}(\text{Co-5}) = 3,4 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$  и  $j_{\text{корр}}(\text{Fe-5-Co-5}) = 8,9 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$  близки к  $j_{\text{корр}}(\text{Co-Si}) = 9,7 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$ .



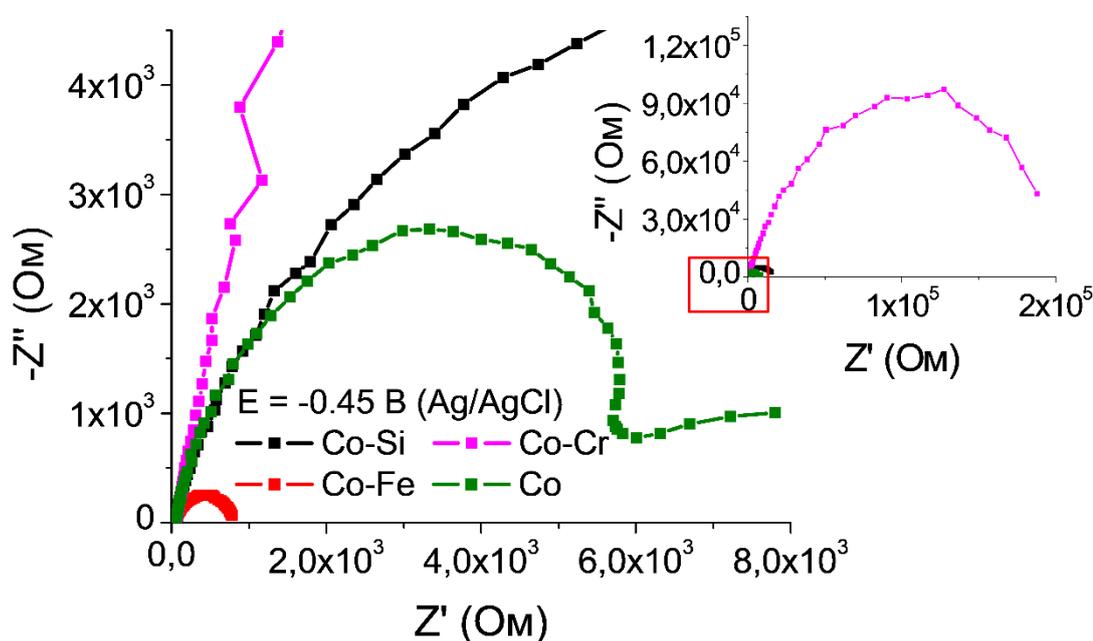
**Рисунок 5.3.** Линейные поляризационные кривые для образцов сплавов и металлического кобальта (раствор Рингера, скорость изменения потенциала 1 мВ/с). Кривые получены в катодной и анодной области.

Для изученных образцов наименьшее значение плотности тока коррозии имеет образец Co-Cr, далее идет постепенное повышение значения в ряду  $\text{Co-Cr} < \text{Co-Si} < \text{Co} < \text{Co-Fe}$ . Все сплавы, кроме Co-Cr, имеют одинаковую протяженную область пассивации. Для хромосодержащего сплава эта область включает небольшое возрастание плотности тока при потенциале больше 0,6 В, что говорит о начале процессе транспассивации (питтинг). Оксидная пленка при повышении потенциала начинает растворяться, и металлы с поверхности анода переходят в раствор электролита.

Сплав Co-Cr проявляет высокую коррозионную стойкость. Это можно объяснить составом сплава. Легирующая добавка хрома используется как ингибитор для защиты от коррозии. Поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) отражает уровень сопротивления пассивных пленок, образующихся на поверхности.  $R_p$  может достигать значений  $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  в материалах с высокой устойчивостью к коррозии [239]. Образец Co-Cr обладает значением  $R_p$ , которое более чем в 10 раз превышает значения для других образцов, а значит стабильность этого образца в растворе Рингера наивысшая.

## 5.2.2. Исследование двухкомпонентных сплавов методом импедансной спектроскопии

Для электрохимических реакций, в том числе коррозии, лимитирующими стадиями является скорость переноса электрона через границу раздела фаз, а также скорость диффузии реагирующих веществ. Спектры электрохимического импеданса материалов важны для понимания процессов, происходящих при электрохимических реакциях и дополнительно изучаются при определении коррозионной стойкости. На рисунке 5.4 представлены спектры импеданса для образцов сплавов и металлического кобальта, полученные в области двойного электрического слоя в растворе Рингера.



**Рисунок 5.4.** Спектры электрохимического импеданса для образцов сплавов и металлического кобальта в растворе Рингера, измеренные при потенциале двойного электрического слоя.

Для сравнения приведен спектр импеданса механически очищенного образца массивного металлического кобальта. Спектры импеданса характеризуют внешние слои поверхности образца и показывают поверхностную активность этих образцов. Существует взаимосвязь между сопротивлением переноса заряда и защитной функцией коррозионного слоя [201]. Радиус дуги на спектрах связан с сопротивлением переноса заряда, где меньший радиус отвечает за более быстрый межфазный перенос электронов. Наибольшее сопротивление переноса заряда демонстрирует образец Co-Cr, далее идет уменьшение в ряду  $\text{Co-Si} > \text{Co} > \text{Co-Fe}$ , что согласуется с результатами измерения поляризационных

кривых. Следовательно, скорость электрохимических процессов существенно выше для Co-Fe.

Несмотря на то, что полученные двухкомпонентные массивные сплавы Co-Si и Co-Fe имеют высокую устойчивость к коррозии, хорошую проводимость и низкое сопротивление переносу заряда (активные переносчики заряда) они имеют ряд недостатков. Одним из основных недостатков является высокая стоимость массивных катализаторов, так как они полностью состоят из металлов, и, следовательно, расходы на изготовление высоки, и их получают высокотемпературной плавкой. Они могут иметь ограниченное количество активных центров на своей поверхности, вследствие ее неразвитости по сравнению с нанесенными катализаторами. Однако, при отравлении катализатора нет необходимости утилизировать и регенерировать полностью объемный металлический сплав, который будет достаточно легко восстановить, путем очистки поверхности, например, шлифованием. Возникает сложность с гибким варьированием состава сплавов, которое необходимо для их применения в различных процессах. Также имеются трудности с обеспечением однородности и стабильности свойств катализатора во всем его объеме при масштабировании производства катализаторов. Массивные сплавы можно заменить аморфными сплавами, так как элементный и количественный состав последних можно легко варьировать в зависимости от требуемых свойств. Осажденные в гальваностатических или потенциостатических условиях катализаторы имеют высокоразвитую поверхность, при этом их получение не требует высокой температуры или давления.

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

Изучение механизма реакции электрокаталитического восстановления нитратов до аммиака на сложных объектах типа наноструктурированной ячейками поверхности аморфного сплава требует детального изучения действия отдельных компонентов. Для сравнения свойств катализаторов с наноструктурами, полученными как путем анодирования (то есть анодным током), так и путем электроосаждения (то есть катодным током), были синтезированы массивные образцы двухкомпонентных составов: Co-Si, Co-Fe и Co-Cr, в которых содержание кобальта было таким же, как и в аморфном сплаве (в общем случае  $> 70$  ат.%). Дополнительные исследования позволяют увидеть перспективы улучшения наноструктурированных катализаторов и возможные подходы к повышению их активности в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.

### 5.3.1. Определение активной площади поверхности электрокатализаторов Co-Si, Co-Fe и Co-Cr

Сравнение каталитически активной поверхности (Таблица 5.4) показывает, что поверхность Co-Cr имеет самую низкую величину. Этот катализатор должен быть наименее эффективным в реакции, так как число активных центров незначительно по сравнению с Co-Fe и Co-Si. Последний сплав имеет почти в 3 раза большую активную площадь поверхности по сравнению с Co-Fe. Можно ожидать, что Co-Si будет наиболее эффективен в реакции восстановления нитрат-ионов. Во-первых, структурные особенности интерметаллидов (наноархитектуры) способствуют увеличению числа активных центров, и, следовательно, становится больше центров адсорбции ионов нитрата из электролита на его поверхности. Во-вторых, этот сплав помимо интерметаллида  $\text{Co}_2\text{Si}$  содержит фазу, обогащенную гексагональным кобальтом (см. раздел 5.1), а как показано ранее (Глава 4) электроосажденные катализаторы, содержащие кобальт, показывают наиболее высокую FE до 60,5%. Наличие двух фаз с разными механическими и химическими свойствами также способствует появлению в структуре большего числа дефектов по сравнению с гомогенным твердым раствором.

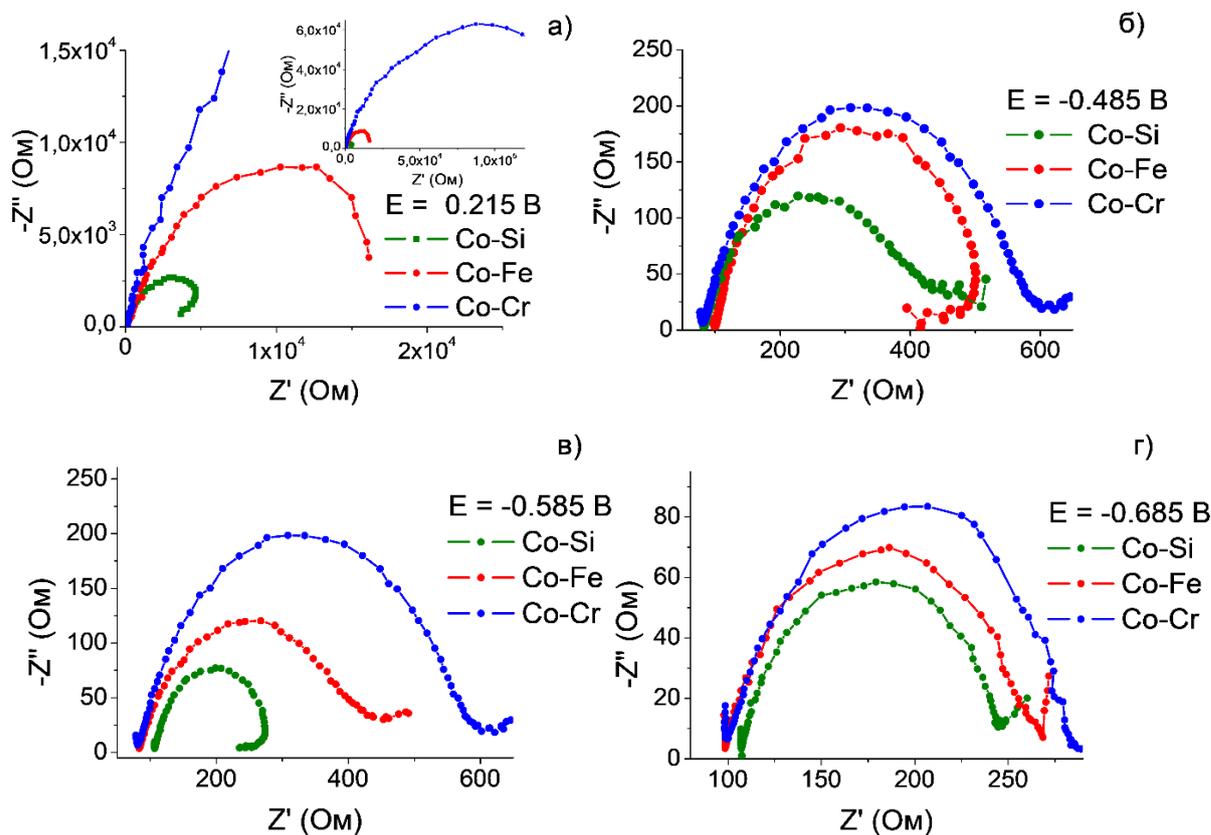
**Таблица 5.4.** Емкость двойного слоя ( $C_{dl}$ ) и активная площадь поверхности электрокатализатора ( $S$ ) (рисунки в Приложении 12).

Образец	$C_{dl}$ (мФ/см <sup>2</sup> )	$S$ [см <sup>2</sup> / см <sup>2</sup> (геом)]	Уравнение-результат измерения $C_{dl}$
Co-Si	0,29	7,25	$y = 0,29 \cdot x + 13,9; R^2 = 0,999$
Co-Fe	0,11	2,75	$y = 0,11 \cdot x + 2,2; R^2 = 0,999$
Co-Cr	0,03	0,75	$y = 0,03 \cdot x + 0,4; R^2 = 0,993$

### 5.3.2. Исследование двухкомпонентных сплавов методом импедансной спектроскопии в присутствии нитрат-ионов

Сравнение процессов переноса заряда (Рисунок 5.5) при потенциале двойного слоя ( $E = 0,215$  В), потенциалах начала реакции восстановления нитрат-ионов ( $E = -0,485$  В и  $E = -0,585$  В) и потенциале активного выделения водорода ( $E = -0,685$  В) показывает, что сплав Co-Cr имеет наиболее высокое сопротивление при всех потенциалах, которое уменьшается при более катодных значениях потенциала. Радиус дуги на графиках спектров импеданса для Co-Si наименьший при всех потенциалах. Это связано с большим числом активных центров, которые участвуют в переносе заряда с поверхности электрокатализатора к нитрат-ионам в растворе. При катодном потенциале  $E = -0,685$  В

радиусы дуг всех катализаторов заметно уменьшаются по сравнению с  $E = 0,215$  В и становятся почти одинаковыми (Рисунок 5.5г). Следовательно, активность катализаторов в реакции получения аммиака будет снижаться после достижения значения  $E = -0,685$  В за счет увеличения вклада побочной реакции выделения водорода. По значению сопротивления переноса заряда сплавы при всех потенциалах располагаются в ряду  $\text{Co-Cr} > \text{Co-Fe} > \text{Co-Si}$ .

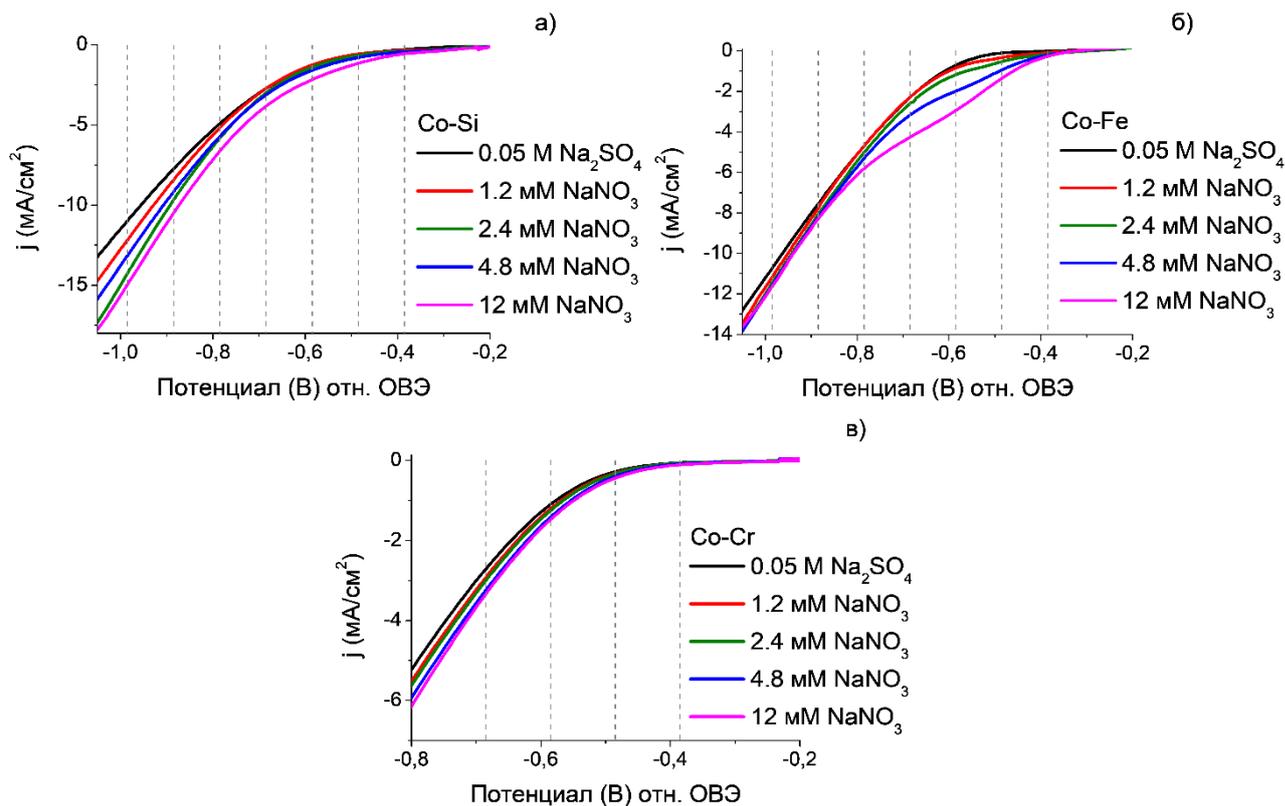


**Рисунок 5.5.** Спектры электрохимического импеданса для образцов Co-Si, Co-Fe, Co-Cr при различных потенциалах: а)  $E_{\text{дв.сл.}} = 0,215$  В; б)  $E = -0,485$  В; в)  $E = -0,585$  В; г)  $E = -0,685$  В, полученные в растворе 12 мМ  $\text{NaNO}_3$  в 0,05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 5.3.3. Испытания катализаторов на основе сплавов Co-Si, Co-Fe, Co-Cr в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов

Выбор потенциала и концентрации нитрат-ионов для реакции восстановления проведен на основании ЛВА электродов в растворе 0,05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии и в отсутствие нитрат-ионов. Как видно на рисунках 5.6 а-в, увеличение концентрации нитрат-ионов от 1,2 мМ до 12 мМ не приводит к сильному возрастанию плотности катодного тока. Дальнейшее увеличение концентрации нитрат-ионов не являлось целесообразным, поскольку при высоких концентрациях начинают преобладать продукты неполного восстановления. Заметная полуволна восстановления нитрат-ионов наблюдается при

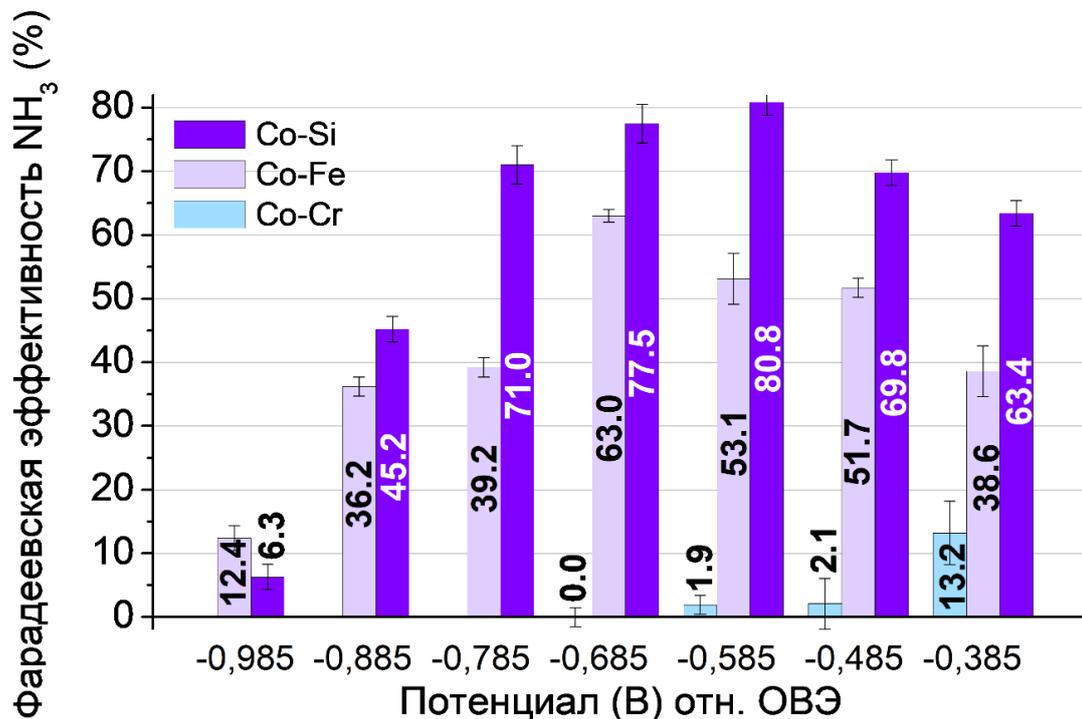
потенциалах  $-0,5 - -0,8$  В для сплава Co-Fe (Рисунок 5.6б) для концентрации более 4,8 мМ. В литературе описано влияние железа и его оксидов ( $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) на активность биметаллических электродов-катализаторов [240], и как правило считается, что оксиды железа повышают адсорбцию нитрат-ионов на поверхности, а полуволна восстановления связана с каталитической активностью железа и его оксидов на начальных стадиях процесса восстановления с образованием промежуточных продуктов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_x$  и др.) [164]. При катодных потенциалах  $E = -0,9 - -1,0$  В плотности тока совпадают из-за реакции выделения водорода, которая при этих потенциалах становится доминирующей.



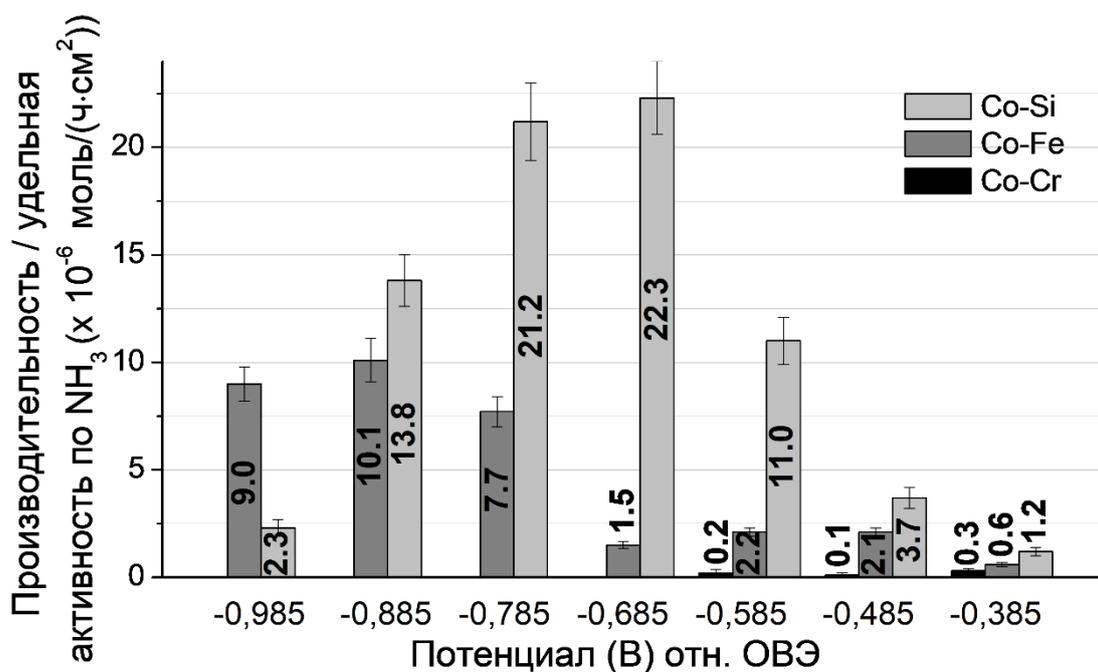
**Рисунок 5.6.** ЛВА в 0,05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии и в отсутствие нитрат-ионов в диапазоне концентраций 1,2 –12 мМ: а) Co-Si; б) Co-Fe; в) Co-Cr. Пунктирные линии показывают потенциалы, значения которых были выбраны для проведения электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов.

Фарадеевская эффективность катализатора Co-Si (Рисунок 5.7, Приложение 13) в исследованном диапазоне потенциалов имеет самое высокое среди двухкомпонентных массивных сплавов значение 80,8% при  $E = -0,585$  В. По-видимому, вклад в такой высокий показатель вносит присутствие двух фаз в составе образца, различных по свойствам. Гомогенный твердый раствор образца Co-Fe имеет высокие значения FE (63,0 % при  $E = -0,685$  В), но тем не менее ниже, чем для Co-Si. Для Co-Fe катализатора также видно тенденцию к смещению потенциала в более катодную область, где наблюдалась максимальная эффективность катализаторов, так же, как и при добавлении железа к

электроосажденным катализаторам (Рисунок 4.11 в разделе 4.3.3). Фарадеевская эффективность по аммиаку для Co-Si и Co-Fe резко падает при потенциале  $-0,985$  В, где преобладает побочный процесс с активным выделением водорода.



**Рисунок 5.7** Значения Фарадеевской эффективности в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрата-ионов для образцов катализаторов Co-Si; Co-Fe; Co-Cr.

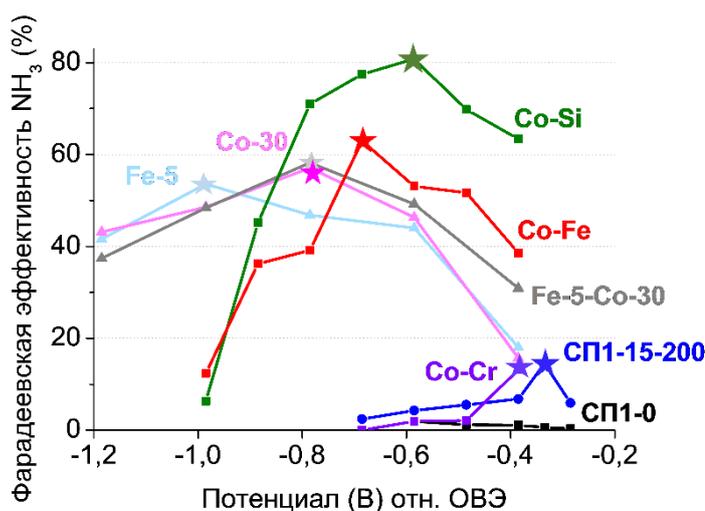


**Рисунок 5.8.** Производительность / удельная активность по аммиаку для образцов катализаторов Co-Si; Co-Fe; Co-Cr.

Наибольшая производительность / удельная активность по аммиаку наблюдалась для Co-Si при потенциалах  $-0,685$  В и  $-0,785$  В. Присутствие хрома оказывает определенное ингибирующее действие на активность катализатора (Рисунок 5.7). В исследованном аморфном сплаве Co-Si-Fe-Cr (Глава 3) хром являлся легирующей добавкой (5 ат. %) для улучшения механических характеристик и повышения его коррозионной устойчивости. Поверхность с естественным оксидом включает оксидные формы всех компонентов, в том числе оксида  $Cr_2O_3$ , имеющего низкую эффективность в реакции электровосстановления нитрат-ионов до аммиака и максимальная FE (СП1-0) = 1,9%. Для аморфного сплава с модифицированной наноструктурой поверхности лучшее значение FE = 14,5% при  $E = -0,335$  В достигается, по-видимому, за счет обогащения стенок наночастиц оксидом CoO (Таблица 3.2), который, согласно литературным данным [238], проявляет некоторую каталитическую активность в реакции и ускоряет стадию адсорбции нитрат-ионов. Максимальная эффективность по току двухкомпонентного массивного катализатора Co-Cr существенно ниже по сравнению с другими двухкомпонентными сплавами и достигает всего 13,2% при  $E = -0,385$  В. Это является самым низким показателем максимальной FE из всей серии бинарных сплавов. Оксид хрома ингибирует электровосстановление нитрат-ионов, как для аморфного образца сплава Co-Si-Fe-Cr с естественным оксидом, так для двухкомпонентного массивного Co-Cr сплава. При этом хром может ингибировать реакцию и в форме оксида Cr(III) и в металлическом состоянии Cr(0) [241].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены и рассмотрены три типа электрокатализаторов на основе кобальта. Первый катализатор на основе многокомпонентного аморфного сплава (Co-Si-Fe-Cr) с модифицированной наноструктурами поверхностью при анодировании. Выбор такого сложного объекта был связан с присутствием в составе катализатора менее дорогого прекурсора как Si, который способствует аморфизации сплава, и со способностью к образованию оксидных наноструктур – гексагональных наночастиц, которые можно получить только для аморфного сплава и в гидрофобной ионной жидкости в результате длительного сложного скрининга различных условий анодирования. Вторая группа катализаторов, содержащая моно- и биметаллические слои наночастиц (Co-Fe), полученные электроосаждением из водных растворов солей на графитовую подложку. И третья группа двухкомпонентных массивных катализаторов (Co-Fe, Co-Cr, Co-Si), полученная сплавлением, для сравнения катализаторов и определения влияния компонентов на эффективность электрокатализатора, для которой модифицирования наноструктурами не проводилось.



**Рисунок 5.9.** Сравнение значений Фарадеевской эффективности в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов для электрокатализаторов трех типов: наноструктуры, полученные анодированием; электроосажденные на графит и массивные двухкомпонентные сплавы.

На сводном графике (Рисунок 5.9) представлены результаты сравнения Фарадеевской эффективности всех видов катализаторов. Почти для всех катализаторов характерна «вулканообразная» зависимость от потенциала проведения реакции  $\text{NO}_3\text{RR}$ . Наибольшие значения показывают катализаторы из массивных сплавов, но интервал потенциалов их высокой эффективности является самым узким (от -0,5 до -0,8 В). Электроосажденные

катализаторы показывают высокую эффективность в более широком диапазоне потенциалов (от -0,6 до -1,2 В). Для катализатора с наночайками максимум эффективности лежит при наименее отрицательном отрицательном значении (-0,335 В), что наиболее выгодно с точки зрения уменьшения перенапряжения рабочего электрода, даже несмотря на то, что катализатор на основе аморфного сплава наименее эффективен. Полученные результаты согласуются с известными данными, представленными в литературном обзоре (разделы 1.4.3-1.4.5).

На основании проведенного исследования можно сформулировать **основные выводы и результаты работы:**

1. Экспериментально найдены условия получения гексагональных наноструктур на поверхности образцов аморфного сплава с использованием ионной жидкости  $\text{BmimNTf}_2$  при анодировании, а именно определены значения плотностей тока и интервал времени анодирования.
2. Полученные оксидные наноструктуры при плотности тока 12,5–17,5  $\text{mA/cm}^2$  и времени анодирования 80-300 с способствуют увеличению коррозионной устойчивости по сравнению с образцом с механически очищенной поверхностью и уменьшению сопротивления процессов переноса заряда по сравнению сплавом с естественным оксидом.
3. Наноструктурированные катализаторы испытаны в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов, и показано, что наличие оксидных наноструктур, содержащих  $\text{CoO}$ , повышает эффективность катализатора (Фарадеевскую эффективность в 7 раз и производительность катализатора по аммиаку / удельную активность в 11 раз).
4. Впервые синтезирован гибридный катализатор, содержащий триазиновое производное и осажденные наночастицы кобальта, где наличие триазинового производного значительно увеличивает стабильность в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрата (не менее 5 циклов использования).
5. Установлено, что осажденные моно- и биметаллические катализаторы на основе наночастиц кобальта и железа показывают высокую каталитическую активность в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрата, при этом для  $\text{Co-5}$  Фарадеевская эффективность и производительность / удельная активность по аммиаку достигает значений 60,5 % и 15,0  $\text{mMol}/(\text{ч}\times\text{cm}^2)$  при потенциале -0,985 В отн. ОВЭ, для  $\text{Fe-5-Co-30}$  58,2 % и 14,6  $\text{mMol}/(\text{ч}\times\text{cm}^2)$  при -0,785 В отн. ОВЭ, соответственно.
6. Показано, что двухкомпонентные массивные сплавы состава  $\text{Co-X}$  ( $\text{X} = \text{Fe}, \text{Si}$ ) являются высокоэффективными катализаторами в реакции электрокаталитического получения аммиака из нитрат-ионов, при этом для  $\text{Co-Si}$  Фарадеевская эффективность

достигает значения 80,8 %, и производительность / удельная активность по аммиаку составляла 22,3 мкмоль/(ч×см<sup>2</sup>) при потенциале −0,585 В отн. ОВЭ.

### **Перспективы дальнейшей разработки**

Обнаруженный результат влияния наноструктур на повышение эффективности аморфного сплава предполагает дальнейшее изучение и проверку каталитической активности электрокатализаторов со средней эффективностью (FE = 40-60%). Впервые полученный гибридный Co@TZ/C катализатор, проявивший хорошую стабильность в NO<sub>3</sub>RR, показывает направление дальнейшего исследования и применения триазиновых соединений в синтезе осажденных катализаторов. Гибридные катализаторы перспективны не только для увеличения стабильности материала, но и для повышения эффективности как NO<sub>3</sub>RR, так и других электрокаталитических реакции: получения "зеленого" водорода или карбамида.

Интерметаллиды могут являться основным компонентом высокоэффективных электрокатализаторов для NO<sub>3</sub>RR. Данная работа может послужить отправной точкой для будущих исследований реакций электрокаталитической конверсии в производстве аммиака с использованием интерметаллидов на основе неблагородных металлов. Результаты этого исследования легли в основу заявки на грант РФФИ, которая была поддержана (грант 25-29-00488), и работа будет продолжена в 2025-26 гг.

Также для будущих исследований необходимы компьютерные расчеты, которые помогут оценить влияние компонентов с использованием метода DFT (теории функционала плотности) и помочь в определении ключевой роли компонентов в механизме восстановления.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

<i>Материалы</i>	
ИЖ	Ионная жидкость
BmimNTf <sub>2</sub>	1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имид
TZ	2,4-бис([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазин
<i>Методы</i>	
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
РСМА	Рентгеноспектральный микроанализ
РФА	Рентгенофазовый анализ
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ЛВА	Линейная вольтамперометрия
ЦВА	Циклическая вольтамперометрия
<i>Электроды</i>	
ЭС	Электрод сравнения
ВЭ	Вспомогательный электрод
РЭ	Рабочий электрод
СВЭ	Стандартный водородный электрод
ОВЭ	Обратимый водородный электрод
<i>Реакции</i>	
NRR	Реакция электрокаталитического восстановления азота до аммиака
NO <sub>3</sub> RR	Реакция электрокаталитического восстановления нитратов до аммиака
NO <sub>2</sub> RR	Реакция электрокаталитического восстановления нитритов до аммиака
<i>Другие</i>	
FE	Фарадеевская эффективность

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

*Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ в части микроволнового синтеза и анализа методом РФЭС.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yavari K., Eftekhari-Sis B., Akbari, A. Synthesis and application of silver and cobalt nanoparticles immobilized on ionic liquid-functionalized halloysite nanotubes in the reduction of 4-nitrophenol in aqueous solution // *Nano*. – 2021. – Vol. 16. – № 8. – P. 2150089.
2. Seitkalieva M. M., Samoylenko D. E., Lotsman K. A., Rodygin K. S., Ananikov, V. P. Metal nanoparticles in ionic liquids: Synthesis and catalytic applications. *Coordination // Chemistry Reviews*. – 2021. – Vol. 445. – P. 213982.
3. Sharapa D.I., Doronkin D.E., Studt F., Grunwaldt J.D., Behrens S. Moving frontiers in transition metal catalysis: synthesis, characterization and modeling // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31. – № 26. – P. 1807381.
4. Bai L., Wang X., Chen Q., Ye Y., Zheng H., Guo J., Yin Y., Gao C. Explaining the size dependence in platinum-nanoparticle-catalyzed hydrogenation reactions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – № 50. – P. 15656-15661.
5. Ishida T., Murayama T., Taketoshi A., Haruta M. Importance of size and contact structure of gold nanoparticles for the genesis of unique catalytic processes // *Chemical reviews*. – 2019. – Vol. 120. – № 2. – P. 464-525.
6. Kumbhakar P., Gowda C. C., Mahapatra P. L., Mukherjee M., Malviya K. D., Chaker M., Chandra A., Lahiri B., Ajayan P.M., Jariwala D., Singh A., Tiwary C.S. Emerging 2D metal oxides and their applications // *Materials Today*. – 2021. – Vol. 45. – P. 142-168.
7. Khan K., Tareen A. K., Aslam M., Wang R., Zhang Y., Mahmood A., Ouyang Z., Zhang H., Guo Z. Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – Vol. 8. – № 2. – P. 387-440.
8. Singh A. K., Mathew K., Zhuang H. L., Hennig, R. G. Computational screening of 2D materials for photocatalysis // *The journal of physical chemistry letters*. – 2015. – Vol. 6. – № 6. – P. 1087-1098.
9. Ko S.H. Low temperature thermal engineering of nanoparticle ink for flexible electronics applications // *Semiconductor Science and Technology*. – 2016. – Vol. 31. – № 7. – P. 073003.
10. Manjum M., Serizawa N., Ispas A., Bund A., Katayama Y. Electrochemical preparation of cobalt-samarium nanoparticles in an aprotic ionic liquid // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2020. – Vol. 167. – № 4. – P. 042505.
11. Kleijn S.E.F., Lai S.C.S., Koper M.T.M., Unwin P.R. Electrochemistry of nanoparticles // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – № 14. – P. 3558-3586.
12. Chacón G., Dupont J. Arene hydrogenation by metal nanoparticles in ionic liquids // *ChemCatChem*. – 2019. – Vol. 11. – № 1. – P. 333-341.

13. Doherty S., Knight J.G., Backhouse T., Summers R.J., Abood E., Simpson W., Paget W., Bourne R.A., Chamberlain T.W., Stones R., Lovelock K.R.J., Seymour J.M., Isaacs M.A., Hardacre C., Daly H., Rees N.H. Highly selective and solvent-dependent reduction of nitrobenzene to N-phenylhydroxylamine, azoxybenzene, and aniline catalyzed by phosphino-modified polymer immobilized ionic liquid-stabilized AuNPs // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9. – № 6. – P. 4777-4791.
14. Campbell F.W., Compton R.G. The use of nanoparticles in electroanalysis: an updated review // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2010. – Vol. 396. – P. 241-259.
15. Anker J.N., Hall W.P., Lyandres O., Shah N.C., Zhao J., Van Duyne R.P. Biosensing with plasmonic nanosensors // *Nature materials*. – 2008. – Vol. 7. – № 6. – P. 442-453.
16. Shanmugam V., Selvakumar S., Yeh C.-S. Near-infrared light-responsive nanomaterials in cancer therapeutics // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43. – № 17. – P. 6254-6287.
17. Meischein M., Fork M., Ludwig A. On the effects of diluted and mixed ionic liquids as liquid substrates for the sputter synthesis of nanoparticles // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 525.
18. An K., Somorjai G.A. Size and shape control of metal nanoparticles for reaction selectivity in catalysis // *ChemCatChem*. – 2012. – Vol. 4. – № 10. – P. 1512-1524
19. Sant S.B. Nanoparticles: From Theory to Applications, Günter Schmid. Book Review // *Materials and Manufacturing Processes*. - 2012. - № 27. - P. 1462–1463.
20. Zhang S., Nguyen L., Liang J.X., Shan J., Liu J.J., Frenkel A.I., Patlolla A., Huang W., Li J., Tao F.F. Catalysis on singly dispersed bimetallic sites // *Nature communications*. – 2015. – Vol. 6. – № 1. – P. 7938.
21. Park H., Kim K., Jeong K., Kang J. S., Cho H. H. Thirumalraj B., Sung Y.-E., Han N.H., Kim J.-H., Dunand D.C., Choe H. Integrated porous cobalt oxide/cobalt anode with micro- and nano-pores for lithium ion battery // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 525. – P. 146592.
22. Proch S., Wirth M., White H.S., Anderson S.L. Strong effects of cluster size and air exposure on oxygen reduction and carbon oxidation electrocatalysis by size-selected Pt<sub>n</sub> (n ≤ 11) on glassy carbon electrodes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 8. – P. 3073-3086.
23. Seitkalieva M. M., Samoylenko D. E., Lotsman K. A., Rodygin K. S., Ananikov V. P. Metal nanoparticles in ionic liquids: Synthesis and catalytic applications // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2021. – Vol. 445. – P. 213982.
24. Ma Z., Yu J., Dai S. Preparation of inorganic materials using ionic liquids // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22. – № 2. – P. 261-285.

25. Chen K., Xu B., Shen L., Shen D., Li M., Guo L. H. Functions and performance of ionic liquids in enhancing electrocatalytic hydrogen evolution reactions: a comprehensive review // *RSC advances*. – 2022. – Vol. 12. – № 30. – P. 19452-19469.
26. Тарасова Н. П., Сметанников Ю. В., Занин А. А. Ионные жидкости в синтезе нанобъектов // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79. – № 6. – С. 516-531.
27. Seitkalieva M.M., Vavina A.V., Posvyatenko A.V., Egorova K.S., Kashin A.S., Gordeev E.G., Strukova E.N., Romashov L.V., Ananikov V.P. Biomass-derived ionic liquids based on a 5-HMF platform chemical: Synthesis, characterization, biological activity, and tunable interactions at the molecular level // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – № 9. – P. 3552-3570.
28. Seitkalieva M.M., Kashin A.S., Egorova K.S., Ananikov V.P. Micro-scale processes occurring in ionic liquid–water phases during extraction // *Separation and Purification Technology*. – 2018. – Vol. 196. – P. 318-326.
29. Khusnuriyalova A. F., Caporali M., Hey-Hawkins E., Sinyashin O. G., Yakhvarov D. G. (2021). Preparation of cobalt nanoparticles // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 2021. – № 30. – P. 3023-3047.
30. Ganesh M., Ramakrishna J. Synthetic Organic Transformations of Transition-Metal Nanoparticles as Propitious Catalysts: A Review // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 9. – № 10. – P. 1341-1376.
31. Bartlewicz O., Dałek I., Szyman' ska A., Maciejewski H. Heterogeneous catalysis with the participation of ionic liquids // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10. – № 11. – P. 1227.
32. Petrii O. A. Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 84. – № 2. – P. 159.
33. Jiang J., Zhang L. Nanostructured Platinum-iridium Alloy Microelectrode for Ammonia Determination // *Electroanalysis*. – 2017. – Vol. 29. – № 9. – P. 2019-2026.
34. Łuczak J., Paszkiewicz M., Krukowska A., Malankowska A., Zaleska-Medynska A. Ionic liquids for nano- and microstructures preparation. Part 2: Application in synthesis // *Advances in colloid and interface science*. – 2016. – Vol. 227. – P. 1-52.
35. Welton T. Ionic liquids: a brief history // *Biophysical reviews*. – 2018. – Vol. 10. – № 3. – P. 691-706.
36. Mai N. L., Ahn K., Koo Y. M. Methods for recovery of ionic liquids—A review // *Process Biochemistry*. – 2014. – Vol. 49. – № 5. – P. 872-881.
37. Moniruzzaman M., Goto M. Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced enzymatic delignification // *Application of ionic liquids in Biotechnology*. – 2019. – P. 61-77.

38. Wang X., Chi Y., Mu T. A review on the transport properties of ionic liquids // *Journal of Molecular Liquids*. – 2014. – Vol. 193. – P. 262-266.
39. Delcheva I., Ralston J., Beattie D. A., Krasowska M. Static and dynamic wetting behaviour of ionic liquids // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 222. – P. 162-171.
40. Frost D. S., Nofen E. M., Dai L. L. Particle self-assembly at ionic liquid-based interfaces // *Advances in colloid and interface science*. – 2014. – Vol. 206. – P. 92-105.
41. Bubalo M. C., Radošević K., Redovniković I. R., Halambek J., Srček, V. G. A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids // *Ecotoxicology and environmental safety*. – 2014. – Vol. 99. – P. 1-12.
42. da Costa Lopes A. M., João K. G., Morais A. R. C., Bogel-Łukasik E., Bogel-Łukasik R. Ionic liquids as a tool for lignocellulosic biomass fractionation // *Sustainable Chemical Processes*. – 2013. – Vol. 1. – P. 1-31.
43. Zhu M. *Metal Nanocluster Chemistry: Ligand-Protected Metal Nanoclusters With Atomic Precision*. - Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2023. - 384 p.
44. Weingärtner H. Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – № 4. – P. 654-670.
45. Hayes R., Warr G. G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids // *Chemical reviews*. – 2015. – Vol. 115. – № 13. – P. 6357-6426.
46. Tolesa L. D., Gupta B. S., Lee M. J. Degradation of lignin with aqueous ammonium-based ionic liquid solutions under milder conditions // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 43. – № 8. – P. 3357-3365.
47. Wang, Y., Wei, L., Li, K., Ma, Y., Ma, N., Ding, S., Wang, L., Zhao, D., Yan, B., Wan, W., Zhang Q., Wang X., Wang J., Li H. Lignin dissolution in dialkylimidazolium-based ionic liquid–water mixtures // *Bioresource technology*. – 2014. – Vol. 170. – P. 499-505.
48. Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Kustov L.M. Electrochemical synthesis of unique nanomaterials in ionic liquids // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – № 12. – P. 3270.
49. Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Zakharov A.N., Kustov L.M. Advances in application of ionic liquids: fabrication of surface nanoscale oxide structures by anodization of metals and alloys // *Surfaces and Interfaces*. – 2022. – Vol. 34. – P. 102345.
50. Lebedeva O.K., Kudryavtsev I.K., Kultin D.Yu., Dzhungurova G.E., Kalmykov K.B., Kustov L.M. Self-organized hexagonal nanostructures on nickel and steel formed by anodization in 1-Butyl-3-methylimidazolium bis (triflate) imide ionic liquid // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – № 36. – P. 21293-21298.

51. Yin H., Han C., Liu Q., Wu F., Zhang F., Tang Y. Recent advances and perspectives on the polymer electrolytes for sodium/potassium-ion batteries // *Small*. – 2021. – Vol. 17. – № 31. – P. 2006627.
52. Kianfar E. Ethylene to propylene conversion over Ni-W/ZSM-5 catalyst // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2019. – Vol. 92. – P. 1094-1101.
53. Kianfar, E., Shirshahi, M., Kianfar, F., Kianfar, F. Simultaneous prediction of the density, viscosity and electrical conductivity of pyridinium-based hydrophobic ionic liquids using artificial neural network // *Silicon*. – 2018. – Vol. 10. – № 6. – P. 2617-2625.
54. Kianfar E., Azimikia R., Faghieh S. M. Simple and strong dative attachment of  $\alpha$ -diimine nickel (II) catalysts on supports for ethylene polymerization with controlled morphology // *Catalysis Letters*. – 2020. – Vol. 150. – P. 2322-2330.
55. Роот Н.В., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Кудрявцев И.К., Лебедева, О.К. Влияние условий анодирования на морфологию наноксида титана // *Журнал физической химии*. – 2017. – Т. 91. – № 2. – С. 213-216.
56. Лебедева О. К., Культин Д. Ю., Роот Н. В., Кустов Л. М., Дунаев С. Ф., Казанский В.Б. Синтез наноструктур оксида титана (IV) на поверхности металлического титана в ионных жидкостях: роль добавок воды // *Доклады Академии наук*. – 2018. – Т. 479. – № 4. – С. 399-403.
57. Campbell P. S., Santini C. C., Bouchu D., Fenet B., Philippot K., Chaudret B., Pádua A.H., Chauvin Y. A novel stabilisation model for ruthenium nanoparticles in imidazolium ionic liquids: in situ spectroscopic and labelling evidence // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12. – № 16. – P. 4217-4223.
58. Salas G., Podgoršek A., Campbell P. S., Santini C. C., Pádua A. A., Gomes M. F. C., ... Philippot K., Chaudret B., Turmine M. Ruthenium nanoparticles in ionic liquids: structural and stability effects of polar solutes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13. – № 30. – P. 13527-13536.
59. Rubim J. C., Trindade F. A., Gelesky M. A., Aroca R. F., Dupont, J. Surface-enhanced vibrational spectroscopy of tetrafluoroborate 1-n-butyl-3-methylimidazolium (BMIBF<sub>4</sub>) ionic liquid on silver surfaces // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – № 49. – P. 19670-19675.
60. Mohammed K. J., Hadrawi S. K., Kianfar E. Synthesis and modification of nanoparticles with ionic liquids: a review // *BioNanoScience*. – 2023. – Vol. 13. – № 2. – P. 760-783.
61. Sengar M., Saxena S., Satsangee S., Jain R. Silver nanoparticles decorated functionalized multiwalled carbon nanotubes modified screen printed sensor for the voltammetric determination of butorphanol // *J. Appl. Organomet. Chem*. – 2021. – Vol. 1. – P. 95-108.

62. Islam M. J., Kumer A., Paul S., Sarker, M. N. The activity of alkyl groups in morpholinium cation on chemical reactivity, and biological properties of morpholinium tetrafluoroborate ionic liquid using the DFT method // *Chemical Methodologies*. – 2020. – Vol. 4. – № 2. – P. 115-219.
63. Wegner S., Janiak C. Metal nanoparticles in ionic liquids // *Topics in Current Chemistry*. – 2017. – Vol. 375. – P. 1-32.
64. Bokov D., Jalil A. T., Chupradit S., Suksatan W., Ansari M. J., Shewael I. H., Valiev G. H., Kianfar, E. Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application // *Advances in materials science and engineering*. – 2021. – Vol. 2021. – № 1. – P. 5102014.
65. John W. E., Ayi A. A., Anyama C., Ashishie P. B., Inah, B. E. On the use of methylimidazolium acetate ionic liquids as solvent and stabilizer in the synthesis of cobalt nanoparticles by chemical reduction method // *Advanced Journal of Chemistry-Section A*. – 2019. – Vol. 2. – № 2. – P. 175-183.
66. Schmolke L., Gregori B. J., Giesen B., Schmitz A., Barthel J., Staiger L., Fischer R.A., Wangelin A.J., Janiak C. Bimetallic Co/Al nanoparticles in an ionic liquid: synthesis and application in alkyne hydrogenation // *New journal of chemistry*. – 2019. – Vol. 43. – № 42. – P. 16583-16594.
67. Chen F., Topf C., Radnik J., Kreyenschulte C., Lund H., Schneider M., Surkus A.-E., He L., Junge K., Beller M. Stable and Inert Cobalt Catalysts for Highly Selective and Practical Hydrogenation of C-N and C-O Bonds // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 28. – P. 8781-8788.
68. Buschelberger P., Reyes-Rodriguez E., Schottle C., Treptow J., Feldmann C., Jacobi von Wangelin A., Wolf, R. Recyclable cobalt (0) nanoparticle catalysts for hydrogenations // *Catalysis Science and Technology*. – 2018. – Vol. 8. – P. 2648–2653.
69. Bashirzadeh M., Behbahani F. K. Green synthesis of quinoxaline derivatives at room temperature in ethylene glycol with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst // *European Chemical Bulletin*. – 2020. – Vol. 9. – № 1. – P. 33-37.
70. Mikhailov O. V., Chachkov D. V. Molecular structure models of Al<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>V<sub>3</sub> clusters according to DFT quantum-chemical calculations // *European Chemical Bulletin*. – 2020. – Vol. 9. – № 2. – P. 62-68.
71. Shang Y., Dehkordi R. B., Chupradit S., Toghraie D., Sevbitov A., Hekmatifar M., Sabetvand, R. The computational study of microchannel thickness effects on H<sub>2</sub>O/CuO nanofluid flow with molecular dynamics simulations // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – Vol. 345. – P. 118240.

72. Chen G., Yang C., Prasad P. N. Nanophotonics and nanochemistry: controlling the excitation dynamics for frequency up-and down-conversion in lanthanide-doped nanoparticles // *Accounts of chemical research*. – 2013. – Vol. 46. – № 7. – P. 1474-1486.
73. Xu R., Du L., Adekoya D., Zhang G., Zhang S., Sun S., Lei Y. Well-defined nanostructures for electrochemical energy conversion and storage // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – Vol. 11. – № 15. – P. 2001537.
74. Li Y., Tan B., Wu, Y. Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capability // *Nano letters*. – 2008. – Vol. 8. – № 1. – P. 265-270.
75. Yao Y., Zhang J., Huang T., Mao H., Yu A. Porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflakes as anode material for lithium ion batteries // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2013. – Vol. 8. – № 3. – P. 3302-3309.
76. Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Kalmykov K.B., Snytko V.S., Kuznetsova I.O., Orekhov A.S., Zakharov A.N., Kustov L.M. Nanorolls Decorated with Nanotubes as a Novel Type of Nanostructures: Fast Anodic Oxidation of Amorphous Fe–Cr–B Alloy in Hydrophobic Ionic Liquid // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – № 1. – P. 2025-2032.
77. Zhang Y., Wu Y., Chu Y., Li L., Yu Q., Zhu Y., Liu G., Hou Q., Zeng R., Zhao L. Self-assembled  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructure with controllable morphology towards high performance anode for lithium ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 188. – P. 909-916.
78. Xiong L., Teng Y., Wu Y., Wang J., He Z. Large-scale synthesis of aligned  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowalls on nickel foam and their electrochemical performance for Li-ion batteries // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – № 10. – P. 15561-15568.
79. Jones D. A. Principles and prevention // *Corrosion*. – 1996. – Vol. 2. – P. 168.
80. Pateli I. M., Abbott A. P., Jenkin G. R., Hartley, J. M. Electrochemical oxidation as alternative for dissolution of metal oxides in deep eutectic solvents // *Green Chemistry*. – 2020. – Vol. 22. – № 23. – P. 8360-8368.
81. Sánchez-García G., Da Silva E., Fernández-Domene R. M., Cháfer A., González-Alfaro V., Solsona B., Sánchez-Tovar R.  $\text{TiO}_2$  nanostructures synthesized by electrochemical anodization in green protic ionic liquids for photoelectrochemical applications // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – № 16. – P. 26900-26909.
82. Lebedeva O.K., Jungurova G.E., Kultin D.Yu., Kustov L.M., Zakharov A.N., Kalmikov K.B., Chernikova E.A., Krasovskiy V.G. Ionic liquids based on the imidazolium cation in platinum and titanium electropolishing // *Green chemistry*. – 2011. – Vol. 13. – № 4. – P. 1004-1008.
83. Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Kudryavtsev I.K., Root N.V., Kustov L.M. The role of initial hexagonal self-ordering in anodic nanotube growth in ionic liquid // *Electrochemistry Communications*. – 2017. – Vol. 75. – P. 78-81.

84. Saverina E.A., Zinchenko D.Y., Farafonova S.D., Galushko A.S., Novikov A.A., Gorbachevskii M.V., Ananikov V.P., Egorov M.P., Jouikov V.V., Syroeshkin M.A. Porous Silicon Preparation by Electrochemical Etching in Ionic Liquids // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – P. 10259–10264.
85. Da Silva E., Sánchez-García G., Pérez-Calvo A., Fernández-Domene R. M., Solsona B., Sánchez-Tovar R. Anodizing Tungsten Foil with Ionic Liquids for Enhanced Photoelectrochemical Applications // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – № 6. – P. 1243.
86. Starykevich M., Lisenkov A. D., Salak A. N., Ferreira M. G., Zheludkevich M. L. Electrodeposition of zinc nanorods from ionic liquid into porous anodic alumina // *ChemElectroChem*. – 2014. – Vol. 1. – № 9. – P. 1484-1487.
87. Калмыков К. Б., Дмитриева Н. Е., Лебедева О. К., Роот Н. В., Культин Д. Ю., Кустов, Л. М. Формирование регулярной ячеистой структуры на поверхности сплава  $Zr_{67}Ni_{30}Si_3$  при электрохимической полировке в ионных жидкостях // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2016. – № 12. – С. 2801-2804.
88. Lebedeva O., Snytko V., Kuznetsova I., Kalmykov K., Kultin D., Root N., Philippova S., Dunaev S., Zakharov A., Kustov, L. Impact of Pretreatment of Metal Glass  $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$  on Anodization in 1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid // *Metals*. – 2020. – Vol. 10. – № 5. – P. 583.
89. Wang R., Li F., Ji J., Wang F.  $CoMoO_4$  enhanced anodized cobalt oxide nanotube as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 579. – P. 152128.
90. Lee C. Y., Lee K., Schmuki P. Anodic formation of self-organized cobalt oxide nanoporous layers // *Angewandte Chemie*. – 2013. – Vol. 125. – № 7. – P. 2131.
91. Li D., Ding L. X., Wang S., Cai D., Wang H. Ultrathin and highly-ordered  $CoO$  nanosheet arrays for lithium-ion batteries with high cycle stability and rate capability // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2. – № 16. – P. 5625-5630.
92. Verma C., Ebenso E. E., Quraishi M. A. Transition metal nanoparticles in ionic liquids: Synthesis and stabilization // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 276. – P. 826-849.
93. Ma X., Ma Y., Nolan A. M., Bai J., Xu W., Mo Y., Chen H. Understanding the Polymorphism of Cobalt Nanoparticles Formed in Electrodeposition— An In Situ XRD Study // *ACS Materials Letters*. – 2023. – Vol. 5. – № 4. – P. 979-984.
94. Abedin S.Z.E., Polleth M., Meiss S.A., Janek J., Endres, F. Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials // *Green chemistry*. – 2007. – Vol. 9. – № 6. – P. 549-553.

95. Gu C. D., You Y. H., Yu Y. L., Qu S. X., Tu, J. P. Microstructure, nanoindentation, and electrochemical properties of the nanocrystalline nickel film electrodeposited from choline chloride–ethylene glycol // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – № 21-22. – P. 4928-4933.
96. Kianfar E., Mahler A. Zeolites: properties, applications, modification and selectivity // *Zeolites: advances in research and applications*. – 2020. – Vol. 1. – P. 1-23.
97. Abouserie A., El-Nagar G. A., Heyne B., Günter C., Schilde U., Mayer M. T., Sasho Stojkovicj S., Roth Ch., Taubert A. Facile synthesis of hierarchical CuS and CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> structures from an ionic liquid precursor for electrocatalysis applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – № 47. – P. 52560-52570.
98. Kianfar E., Pirouzfard V., Sakhaeinia H. An experimental study on absorption/stripping CO<sub>2</sub> using Mono-ethanol amine hollow fiber membrane contactor // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2017. – Vol. 80. – P. 954-962.
99. Raya I., Kzar H. H., Mahmoud Z. H., Al Ayub Ahmed A., Ibatova A. Z., Kianfar, E. A review of gas sensors based on carbon nanomaterial // *Carbon Letters*. – 2021. – P. 1-26.
100. Serrà A.; Gómez E.; Vallés E. Facile electrochemical synthesis, using microemulsions with ionic liquid, of highly mesoporous CoPt nanorods with enhanced electrocatalytic performance for clean energy // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – №. 25. – P. 8062-8070.
101. Morcos B., Lecante P., Morel R., Haumesser P. H., Santini, C. Magnetic, structural, and chemical properties of cobalt nanoparticles synthesized in ionic liquids // *Langmuir*. – 2018. – Vol. 34. – №. 24. – P. 7086-7095.
102. Sotnichuk S. V., Skryabina O. V., Shishkin A. G., Golovchanskiy I. A., Bakurskiy S. V., Stolyarov V. S., Napolskii K. S. Controlled electrodeposition of cobalt nanowires using iR compensation and their electron transport properties // *Nanotechnology*. – 2024. – Vol. 35. – № 46. – P. 465001.
103. Foster S. L., Bakovic S. I. P., Duda R. D., Maheshwari S., Milton R. D., Minteer S. D., Janik M.J., Renner J.N., Greenlee L. F. Catalysts for nitrogen reduction to ammonia // *Nature Catalysis*. – 2018. – Vol. 1. – № 7. – P. 490-500.
104. van Langevelde P. H., Katsounaros I., Koper M. T. M. Electrocatalytic nitrate reduction for sustainable ammonia production // *Joule*. – 2021. – Vol. 5. – № 2. – P. 290-294.
105. Kitano M., Inoue Y., Yamazaki Y., Hayashi F., Kanbara S., Matsuishi S., Yokoyama T., Kim S.-W., Hara M., Hosono H. Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store // *Nature chemistry*. – 2012. – Vol. 4. – № 11. – P. 934-940.

106. Martín A. J., Shinagawa T., Pérez-Ramírez J. Electrocatalytic reduction of nitrogen: from Haber-Bosch to ammonia artificial leaf // *Chemistry*. – 2019. – Vol. 5. – № 2. – P. 263-283.
107. Ma B., Zhao H., Li T., Liu Q., Luo Y., Li C., Lu S., Asiri A.M., Dongwei MaSun, X. Iron-group electrocatalysts for ambient nitrogen reduction reaction in aqueous media // *Nano Research*. – 2021. – Vol. 14. – P. 555-569.
108. Wan Y., Xu J., Lv R. Heterogeneous electrocatalysts design for nitrogen reduction reaction under ambient conditions // *Materials Today*. – 2019. – Vol. 27. – P. 69-90.
109. Cui X., Tang C., Zhang Q. A review of electrocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia under ambient conditions // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – Vol. 8. – № 22. – P. 1800369.
110. Song Y., Johnson D., Peng R., Hensley D. K., Bonnesen P. V., Liang L., Huang J., Yang F., Zhang F., Qiao R., Baddorf A.P., Tschaplinski T.J., Engle N.L., Hatzell M.C., Wu Z., Cullen D.A., Meyer H.M. III, Sumpter B.G., Rondinone A. J. Song Y. A physical catalyst for the electrolysis of nitrogen to ammonia // *Science advances*. – 2018. – Vol. 4. – № 4. – P. e1700336.
111. Zhang H., Fang K., Yang J., Chen H., Ning J., Wang H., Hu Y. Strategies and applications of electrocatalytic nitrate reduction towards ammonia // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2024. – Vol. 506. – P. 215723.
112. Liu Q., Wen G., Zhao D., Xie L., Sun S., Zhang L., Luo Y., Alshehri A.A., Hamdy M.S., Kong Q. Nitrite reduction over Ag nanoarray electrocatalyst for ammonia synthesis // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – Vol. 623. – P. 513-519.
113. Choueiri R. M., Tatarchuk S. W., Klinkova A., Chen L. D. Mechanism of ammonia oxidation to dinitrogen, nitrite, and nitrate on  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> from first-principles simulations // *Electrochemical Science Advances*. – 2022. – Vol. 2. – № 6. – P. e2100142.
114. Richards D. Understanding Electrocatalytic Nitrate Reduction Catalyst Performance in Ideal and Practical Conditions: дис. PhD Chemical Engineering наук: Michigan, 2022. - 258 p.
115. Rosca V., Duca M., de Groot M. T., Koper, M. T. Nitrogen cycle electrocatalysis // *Chemical Reviews*. – 2009. – Vol. 109. – № 6. – P. 2209-2244.
116. Chen, J. G., Crooks, R. M., Seefeldt, L. C., Bren, K. L., Bullock, R. M., Darensbourg, M. Y., Holland P.L., Hoffman B., Janik M.J., Jones A.K., Kanatzidis M.G., King P., Lancaster K.M., Lyman S.V., Pfromm P., Schneider W.F., Schrock R. R. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations // *Science*. – 2018. – Vol. 360. – № 6391. – P. eaar6611.
117. Long J., Chen S., Zhang Y., Guo C., Fu X., Deng D., Xiao J. Direct electrochemical ammonia synthesis from nitric oxide // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – № 24. – P. 9711-9718.
118. Zhou F., Sun C. Nitrate-to-Ammonia Conversion on Ru/Ni Hydroxide Hybrid through Zinc-Nitrate Fuel Cell // *Small*. – 2022. – Vol. 18. – № 21. – P. 2200436.

119. Menció A., Mas-Pla J., Otero N., Regàs O., Boy-Roura M., Puig R., Bach J., Domènech C., Zamorano M., Brusi D., Folch A. Nitrate pollution of groundwater; all right..., but nothing else? // *Science of the total environment*. – 2016. – Vol. 539. – P. 241-251.
120. Yang Y. Y., Toor G. S. Sources and mechanisms of nitrate and orthophosphate transport in urban stormwater runoff from residential catchments // *Water research*. – 2017. – Vol. 112. – P. 176-184.
121. Garcia-Segura S., Lanzarini-Lopes M., Hristovski K., Westerhoff, P. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 236. – P. 546-568.
122. Wang Y., Yu Y., Jia R., Zhang C., Zhang, B. Electrochemical synthesis of nitric acid from air and ammonia through waste utilization // *National Science Review*. – 2019. – Vol. 6. – № 4. – P. 730-738.
123. Hao D., Chen Z. G., Figiela M., Stepniak I., Wei W., Ni B. J. Emerging alternative for artificial ammonia synthesis through catalytic nitrate reduction // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Vol. 77. – P. 163-168.
124. Hasan I. M. U., Xu N., Liu Y., Nawaz M. Z., Feng H., Qiao J. Noble and Non-Noble Metal Based Catalysts for Electrochemical Nitrate Reduction to Ammonia: Activity, Selectivity and Stability // *Electrochemical Energy Reviews*. – 2024. – Vol. 7. – №. 1. – P. 36.
125. WHO "Guidelines for Drinking-water Quality" № WHO/FWC/WSH/16.52 // <https://www.who.int/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/nitrate-nitrite-background-document.pdf>. - 2011.
126. Wei J., Li Y., Lin H., Lu X., Zhou C., Li Y. Y. Copper-based electro-catalytic nitrate reduction to ammonia from water: Mechanism, preparation, and research directions // *Environmental Science and Ecotechnology*. – 2023. – Vol. 20. – P. 100383.
127. Wang Z., Richards D., Singh N. Recent discoveries in the reaction mechanism of heterogeneous electrocatalytic nitrate reduction // *Catalysis science & technology*. – 2021. – Vol. 11. – № 3. – P. 705-725.
128. Duca M., Koper M. T. M. Powering denitrification: the perspectives of electrocatalytic nitrate reduction // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – Vol. 5. – №. 12. – T. 9726-9742.
129. Zhang S., Wu J., Zheng M., Jin X., Shen Z., Li Z., Wang Y., Wang Q., Wang X., Wei H., Zhang J., Wang P., Zhang Sh., Yu L., Dong L., Zhu Q., Zhang H., Lu J. Fe/Cu diatomic catalysts for electrochemical nitrate reduction to ammonia // *Nature communications*. – 2023. – Vol. 14. – № 1. – P. 3634.

130. Ding J., Li W., Zhao Q. L., Wang K., Zheng Z., Gao Y. Z. Electroreduction of nitrate in water: Role of cathode and cell configuration // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 271. – P. 252-259.
131. Liu J. X., Richards D., Singh N., Goldsmith B. R. Activity and selectivity trends in electrocatalytic nitrate reduction on transition metals // *Acs Catalysis*. – 2019. – Vol. 9. – № 8. – P. 7052-7064.
132. Lu X., Song H., Cai J., Lu S. Recent development of electrochemical nitrate reduction to ammonia: A mini review // *Electrochemistry Communications*. – 2021. – Vol. 129. – P. 107094.
133. Liu, R., Zhao, H., Zhao, X., He, Z., Lai, Y., Shan, W Bekana D., Li G., Liu, J. Defect sites in ultrathin Pd nanowires facilitate the highly efficient electrochemical hydrodechlorination of pollutants by  $H^*_{ads}$  // *Environmental science & technology*. – 2018. – Vol. 52. – № 17. – P. 9992-10002.
134. Zhang K., Liu Y., Pan Z., Xia Q., Huo X., Esan O. C., Zhang X., An L. Cu-based catalysts for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia: fundamentals and recent advances // *EES catalysis*. – 2024. – Vol. 2. – P. 727-752.
135. De Vooy A. C. A., Van Santen R. A., Van Veen J. A. R. Electrocatalytic reduction of  $NO_3^-$  on palladium/copper electrodes // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – Vol. 154. – № 1-2. – P. 203-215.
136. Chen W., Xu Y., Liu J., Cao H., Li Y., Ren X., Ye Sh., Liu J., Zhang Q. Recent Developments of Ti-based Nanocatalysts for Electrochemical Nitrate-to-Ammonia Conversion // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2023. – Vol. 10. – № 17. – P. 4901-4917.
137. Kempler P. A., Nielander A. C. Reliable reporting of Faradaic efficiencies for electrocatalysis research // *Nature Communications*. – 2023. – Vol. 14. – № 1. – P. 1158.
138. Zhou J., Gao S., Hu G. Recent Progress and Perspectives on Transition Metal-Based Electrocatalysts for Efficient Nitrate Reduction // *Energy & Fuels*. – 2024. – Vol. 38. – № 8. – P. 6701-6722.
139. Wu Q., Zhu W., Ma D., Liang C., Wang Z., Liang H. Screening of transition metal oxides for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia at large currents // *Nano Research*. – 2024. – Vol. 17. – № 5. – P. 3902-3910.
140. Bai L., Franco F., Timoshenko J., Rettenmaier C., Scholten F., Jeon H. S., Yoon A., Rüscher M., Herzog A., Haase F.T., Kühl S., Chee S.W., Bergmann A., Beatriz R. C. Electrocatalytic Nitrate and Nitrite Reduction toward Ammonia Using  $Cu_2O$  Nanocubes: Active Species and Reaction Mechanisms // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Vol. 146. – № 14. – P. 9665-9678.

141. He W., Chandra S., Quast T., Varhade S., Dieckhöfer S., Junqueira J. R., Gao H., Seisel S., Schuhmann W. Enhanced Nitrate-to-Ammonia Efficiency over Linear Assemblies of Copper-Cobalt Nanophases Stabilized by Redox Polymers // *Advanced Materials*. – 2023. – Vol. 35. – № 32. – P. 2303050.
142. Li C., Liu S., Xu Y., Ren T., Guo Y., Wang Z., Li X., Wang L., Wang H. Controllable reconstruction of copper nanowires into nanotubes for efficient electrocatalytic nitrate conversion into ammonia // *Nanoscale*. – 2022. – Vol. 14. – № 34. – P. 12332-12338.
143. Niu Z., Fan S., Li X., Liu Z., Wang J., Duan J., Tadó M.O., Liu S. Facile tailoring of the electronic structure and the d-band center of copper-doped cobaltate for efficient nitrate electrochemical hydrogenation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – Vol. 14. – № 31. – P. 35477-35484.
144. Wang, Y., Xu, A., Wang, Z., Huang, L., Li, J., Li, F., Wicks J., Luo M., Nam D.-H., Tan Ch.-Sh., Yu Ding Y., Wu J., Lum Y., Dinh C.-T., Sinton D., Zheng G., Sargent E. H. Enhanced nitrate-to-ammonia activity on copper–nickel alloys via tuning of intermediate adsorption // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – № 12. – P. 5702-5708.
145. Fu, X., Zhao, X., Hu, X., He, K., Yu, Y., Li, T., Tu Q., Qian X., Yue Q., Wasielewski M.R., Kang Y. Alternative route for electrochemical ammonia synthesis by reduction of nitrate on copper nanosheets // *Applied Materials Today*. – 2020. – Vol. 19. – P. 100620.
146. Fu W., Hu Z., Zheng Y., Su P., Zhang Q., Jiao Y., Zhou M., Tuning mobility of intermediate and electron transfer to enhance electrochemical reduction of nitrate to ammonia on Cu<sub>2</sub>O/Cu interface // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 433. – P. 133680.
147. Song Z., Liu Y., Zhong Y., Guo Q., Zeng J., Geng Z. Efficient electroreduction of nitrate into ammonia at ultralow concentrations via an enrichment effect // *Advanced Materials*. – 2022. – Vol. 34. – № 36. – P. 2204306.
148. Guo Y., Zhang R., Zhang S., Zhao Y., Yang Q., Huang Z., Dong B., Zhi C. Pd doping-weakened intermediate adsorption to promote electrocatalytic nitrate reduction on TiO<sub>2</sub> nanoarrays for ammonia production and energy supply with zinc–nitrate batteries // *Energy & Environmental Science*. – 2021. – Vol. 14. – № 7. – P. 3938-3944.
149. Luo Y., Chen K., Wang G., Zhang G., Zhang N., Chu K. Ce-doped MoS<sub>2-x</sub> nanoflower arrays for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2023. – Vol. 10. – № 5. – P. 1543-1551.
150. Liu M. J., Guo J., Hoffman A. S., Stenlid J. H., Tang M. T., Corson E. R., Stone K. H., Abild-Pedersen F., Bare S. R., Tarpeh W. A. Catalytic performance and near-surface X-ray characterization of titanium hydride electrodes for the electrochemical nitrate reduction reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 2022. – Vol. 144. – № 13. – P. 5739-5744.

151. Jiang Y., Kong D., Huang L., Wu S., Xu P., Ye L., Zhou X., Qian J., Tang H., Ge Y., Guan J., Yang Zh., Nie H. Refining the active phases of silver/nickle-based catalysts achieves a highly-selective reduction of nitrate to ammonium at low overpotential // *Applied Catalysis B: Environment and Energy*. – 2024. – Vol. 356. – P. 124224.
152. Liu X., Duan Y., Cheng X. T., Zhao H. L., Liu Z., Wang Y. Q. Cu/NiO nanorods for efficiently promoting the electrochemical nitrate reduction to ammonia // *Dalton Transactions*. – 2023. – Vol. 52. – № 46. – P. 17470-17476.
153. Jia R., Wang Y., Wang C., Ling Y., Yu Y., Zhang B. Boosting selective nitrate electroreduction to ammonium by constructing oxygen vacancies in TiO<sub>2</sub> // *Acs Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – № 6. – P. 3533-3540.
154. Shen Z., Yu Y., Zhao Z., Zhang S., Xu S., Yang S., Hu Y. Highly distributed amorphous copper catalyst for efficient ammonia electrosynthesis from nitrate // *Journal of Hazardous Materials*. – 2023. – Vol. 445. – P. 130651.
155. Zhao Q., Yan Z., Chen C., Chen J. Spinel: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond // *Chemical reviews*. – 2017. – Vol. 117. – №. 15. – P. 10121-10211.
156. Li K., Chen C., Bian X., Sun T., Jia J. Electrolytic nitrate reduction using Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> rod-like and sheet-like cathodes with the control of (220) facet exposure and Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> ratio // *Electrochimica Acta*. – 2020. – Vol. 362. – P. 137121.
157. Fu W., Du X., Su P., Zhang Q., Zhou M. Synergistic Effect of Co (III) and Co (II) in a 3D Structured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Carbon Felt Electrode for Enhanced Electrochemical Nitrate Reduction Reaction // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – № 24. – P. 28348-28358.
158. Li X., Xing W., Hu T., Luo K., Wang J., Tang W. Recent advances in transition-metal phosphide electrocatalysts: Synthetic approach, improvement strategies and environmental applications // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – Vol. 473. – P. 214811.
159. Yu J., Xi Z., Su J., Li L., Jing P., Xu X., Liu B., Zhang J. Tandem Catalyst for Efficient Electrocatalytic Nitrate Reduction at Low Concentration // *ACS Materials Letters*. – 2024. – Vol. 6. – P. 2591-2598.
160. Su L., Li K., Zhang H., Fan M., Ying D., Sun T., Wang Y., Jia, J. Electrochemical nitrate reduction by using a novel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ti cathode // *Water Research*. – 2017. – Vol. 120. – P. 1-11.
161. Fang L., Wang S., Lu S., Yin F., Dai Y., Chang L., Liu H. Efficient electroreduction of nitrate via enriched active phases on copper-cobalt oxides // *Chinese Chemical Letters*. – 2024. – Vol. 35. – № 4. – P. 108864.
162. Deng Z., Ma C., Li Z., Luo Y., Zhang L., Sun S., Liu Q., Du J., Lu Q., Zheng B., Sun X. High-efficiency electrochemical nitrate reduction to ammonia on a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoarray catalyst with

- cobalt vacancies //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – Vol. 14. – № 41. – P. 46595-46602.
163. Zhang R.; Zhang Y.-C., Pan L.; Shen G.-Q., Mahmood N.; Ma Y.-H., Shi, Y., Jia W., Wang, L., Zhang X., Xu W., Zou J.-J. Engineering cobalt defects in cobalt oxide for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution // Acs Catalysis. – 2018. – Vol. 8. – № 5. – P. 3803-3811.
164. Zhang S., Li M., Li J., Song Q., Liu X. High-ammonia selective metal–organic framework–derived Co-doped Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for electrochemical nitrate reduction // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2022. – Vol. 119. – №. 6. – P. e2115504119.
165. Wang J., Wang Y., Cai C., Liu Y., Wu D., Wang M., Li M., Wei X., Shao M., Gu M. Cu-doped iron oxide for the efficient electrocatalytic nitrate reduction reaction //Nano Letters. – 2023. – Vol. 23. – №. 5. – P. 1897-1903.
166. Li J., Li M., An N., Zhang S., Song Q., Yang Y., Li J., Liu X. Boosted ammonium production by single cobalt atom catalysts with high Faradic efficiencies //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2022. – Vol. 119. – №. 29. – e2123450119.
167. Sagara R., Hayashi R., Hirata A., Nagaishi S., Kubota J. Electrochemical-catalytic NH<sub>3</sub> synthesis from H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> using an electrochemical cell with a Ru catalyst, Pd–Ag membrane cathode, and NaOH–KOH molten salt electrolyte at 250° C //Energy Advances. – 2024. – Vol. 3. – №. 6. – P. 1265-1270.
168. Herath M.B., Hickman T., Creager S.E., DesMarteau D.D. A new fluorinated anion for room-temperature ionic liquids // Journal of Fluorine Chemistry. – 2011. – V. 132. – P. 52–56.
169. Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R.D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation // Green Chemistry. – 2001. – Vol. 3. – P. 156-164.
170. Lebedeva O.K., Zakharov V.N., Kuznetsova I.I., Kultin D.Yu., Chernyshev V.V., Kalmykov K.B., Savilov S.V., Dunaev S.F., Aslanov L.A., Kustov L.M. Green Synthesis of the Triazine Derivatives and their Application for the Benign Electrocatalytic Reaction of Nitrate Reduction to Ammonia // Chemistry – A European Journal. – Vol. 30. – № 55. – 2024. – P. e202402075 (1-8).
171. Патент RU2269173C2. *Магнитомягкий аморфный сплав* / Маркин В.В., Мухаматдинов Ж.Н., Гиндулин Р.М., Аверин Ф.В., Смолякова О.В., Хамитов О.В. Заявл. 23.03.2004. Оpubл. 27.01.2006.
172. Schiavi P. I. E. R., Altimari P., Pagnanelli F., Moscardini E., Toro L. Synthesis of cobalt nanoparticles by electrodeposition onto aluminium foils // Chemical Engineering Transactions. – 2015. – Vol. 43. – P. 673-678.

173. McCrory C. C., Jung S., Peters J. C., Jaramillo T. F. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction // *Journal of the American Chemical Society* – 2013. – Vol. 135. – № 45. – P. 16977-16987.
174. Kuznetsova I.I., Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Nesterenko S.N., Murashova E.V., Kustov L.M. Intermetallic Compound and Solid Solutions of Co<sub>75</sub>Me<sub>25</sub> (Me: Si, Fe, Cr) as Catalysts for the Electrochemical Reaction of Nitrate Conversion to Ammonia // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2025. – Vol. 26. – № 4. – P. 1650 (1-16).
175. Kuznetsova I.I., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Perova N.N., Kalmykov K.B., Chernavskii P.A., Perov N.S., Kustov L.M. Is a 2D Nanostructured Surface Capable of Changing the Corrosion and Magnetic Properties of an Amorphous Alloy? // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 24. – № 17. – P. 13373 (1-13).
176. Кузнецова И.И., Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Перов Н.С., Кустов Л.М. Влияние микроструктуры поверхности на коррозионную устойчивость и магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта Co-Si-Fe-Cr-Al // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. – 2024. – Т. 514. – № 1. – С. 50-58.
177. Kuznetsova I.I., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Kalmykov K.B., Philippova S.E., Leonov A.V., Kustov L.M. Influence of Preliminary Anodization of Amorphous Alloy Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> in Ionic Liquid on Corrosion Resistance // *ECS Transactions*. – 2022. – Vol. 109. – № 14. – P. 87-94.
178. Guo J., Liu H., Li D., Wang J., Djitcheu X., He D., Zhang Q. A minireview on the synthesis of single atom catalysts // *RSC advances*. – 2022. – Vol. 12. – № 15. – P. 9373-9394.
179. Li W., Guo Z., Yang J., Li Y., Sun X., He H., Sean L., Zhang, J. Advanced strategies for stabilizing single-atom catalysts for energy storage and conversion // *Electrochemical Energy Reviews* – 2022. – Vol. 5. – № 3. – P. 9.
180. Vavilova V. V., Simakov S. V., Kannykin S. V., Il'ina T. N., Chueva T. R., Anosova M. O. X-ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry of the Crystallization of Amorphous Soft Magnetic Alloys Made of Naturally Doped Ferrophosphorus with One (P), Two (P, Si), and Three (P, Si, C) Amorphizers // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2020. – Vol. 2020. – P. 1013-1019.
181. Ming W., Guo X., Xu Y., Zhang G., Jiang Zh., Li Y., Li X. Progress in non-traditional machining of amorphous alloys // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – №2 – P. 1585-1604.
182. Chen H., Huang J., Huang D., Sun D., Shao M., Li Q. Novel AuPd nanostructures for hydrogenation of 1, 3-butadiene // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2015. – Vol. 3. – № 9. – P. 4846-4854.

183. Gong Y., Yao J., Wang P., Li Z., Zhou H., Xu C. Perspective of hydrogen energy and recent progress in electrocatalytic water splitting // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 43. – P. 282-296.
184. Liu W., Niu X., Tang J., Liu Q., Luo J., Liu X., Zhou Y. Energy-efficient anodic reactions for sustainable hydrogen production via water electrolysis // *Chemical synthesis*. – 2023. – Vol. 3. – № 44. – P. 1-31.
185. Zhao C., Xi M., Huo J., He C., Fu L. Electro-reduction of N<sub>2</sub> on nanostructured materials and the design strategies of advanced catalysts based on descriptors // *Materials Today Physics*. – 2022. – Vol. 22. – P. 100609.
186. Yang M., Wang J., Shuang C., Li A. The improvement on total nitrogen removal in nitrate reduction by using a prepared CuO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ti cathode // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 255. – P. 126970.
187. Hansen P. Magnetic amorphous alloys // *Handbook of magnetic materials*. – 1991. – Vol. 6. – P. 289-452.
188. David T. M., Dev P. R., Wilson P., Sagayaraj P., Mathews T. A critical review on the variations in anodization parameters toward microstructural formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes // *Electrochemical Science Advances*. – 2022. – Vol. 2. – № 4. – P. e202100083.
189. Chakraborty M., Barik S., Mahapatra A., Sarkar, M. Effect of lithium-ion on the structural organization of monocationic and dicationic ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, – 2021. – Vol. 125. №47. – P. 13015-13026.
190. Chen M., Wu J., Ye T., Ye J., Zhao C., Bi S., Yan J., Mao B. Feng, G. Adding salt to expand voltage window of humid ionic liquids // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11. – № 1. – P. 5809.
191. 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide // *Sigmaaldrich* URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/aldrich/711713> (дата обращения: 10.10.2021).
192. Antonietti M., Kuang D., Smarsly B., Zhou Y. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43. – № 38. – P. 4988-4992.
193. Mazierski P., Łuczak J., Lisowski W., Winiarski M. J., Klimczuk T., Zaleska-Medynska A. The ILs-assisted electrochemical synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes: The effect of ionic liquids on morphology and photoactivity // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 214. – P. 100-113.
194. Garcia-Falcon C. M., Gil-Lopez T., Verdu-Vazquez A., Mirza-Rosca J. C. Electrochemical characterization of some cobalt base alloys in Ringer solution // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 260. – P. 124164.

195. Chaudhari A., Awale A.S., Chakrabarti A.K. Surface Integrity Characterization of Austenitic, Martensitic and Ferritic Stainless Steel under Different Grinding Process // *Materials Research Express*. – 2019. – Vol. 6. – P. 1165c9.
196. McKay F., Fang Y., Kizilkaya O., Singh P., Johnson D. D., Roy A., Young D.P., Sprunger Ph.T., Flake J.C., Shelton W.A., Xu Y. CoCrFeNi high-entropy alloy as an enhanced hydrogen evolution catalyst in an acidic solution // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125. – № 31. – P. 17008-17018.
197. Han J., Hong J., Kwon S., Choi-Yim H. Effect of Cr Addition on Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Optimized Co and Fe-Based Amorphous Alloys // *Metals*. – 2021. – Vol. 11. – P. 304.
198. Li S., Fang M., Xiao Z., Meng X., Lei Q., Jia, Y. Effect of Cr Addition on Corrosion Behavior of Cupronickel Alloy in 3.5 Wt% NaCl Solution // *Journal Material Research Technology*. – 2023. – Vol. 22. – P. 2222–2238.
199. Lone S.A., Mardare C.C., Mardare A.I., Hassel A.W. A Real Time Electrochemical Analysis of Co-Sputtered (Co-Cr) and (Co-Cr-Mo) Alloy Thin Film Libraries in Ringer's Solution at 37 °C // *Meeting Abstract*. – 2021. – Vol. MA2021-011. – P. 797.
200. Mezour M.A., Oweis Y., El-Hadad A.A., Algizani S., Tamimi F., Cerruti M. Surface Modification of CoCr Alloys by Electrochemical Reduction of Diazonium Salts // *RSC Advance*. – 2018. – Vol. 8. – P. 23191–23198.
201. Li J., Jiang X., Khan F., Ye X., Wang S., Chen J. Field deployable impedance-based corrosion sensor // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – P. 236.
202. Gallant D., Simard S. A study on the localized corrosion of cobalt in bicarbonate solutions containing halide ions // *Corrosion science*. – 2005. – Vol. 47. – №. 7. – P. 1810-1838.
203. Zhang T.; Inoue A. Bulk Glassy Alloys in (Fe, Co, Ni)-Si-B System // *Materials Transactions*. – 2001. – Vol. 42. – №. 6. – P. 1015-1018.
204. Skulkina N.A.; Ivanov O.A.; Stepanova E.A.; Shubina L.N.; Kuznetsov P.A. Mazeeva A.K. Mechanisms of the formation of magnetic characteristics of a cobalt-based amorphous magnetically soft alloy under heat treatment in air // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116. – P. 1182-1189.
205. Abel F. M., Tzitzios V., Hadjipanayis G. C. New approach for direct chemical synthesis of hexagonal Co nanoparticles // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 400. – P. 286-289.
206. Dokukin M. E., Perov N. S., Dokukin E. B., Beskrovnyi A. I., Zaichenko S. G. Changes in the short-range order and magnetic properties of the amorphous magnetic metal alloy

- Fe<sub>78</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>3.5</sub>Si<sub>13.5</sub> following cryogenic treatment // *Physica B: Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 368. – № 1-4. – P. 267-272.
207. Vakhitov R.M.; Shapayeva T.B.; Solonetskiy R.V.; Yumaguzin A.R. Structure of micromagnetic formations arising on defects in garnet-ferrite films // *Physics of Metals and Metallography*. – 2017. – Vol. 118. – P. 541-545.
208. Agaponova A. V. Shalygina E. E., Tarakanov O. N., Bykov I. V., Maklakov S. A., Pukhov A. A., Ryzhikov I.A., Sedova M. V., Yakubov I. T. Magnetochemical effects occurring upon treatment of the thin ferromagnetic film surface in an acidic medium // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2011. – Vol. 75. – P. 184-186.
209. Liu J., Guo L. In situ self-reconstruction inducing amorphous species: A key to electrocatalysis // *Matter*. – 2021. – Vol. 4. – №. 9. – P. 2850-2873.
210. Fan J. L., Liu S. B., Chen M. L., Wu Z., Sun S. P., Lou, Y. Y. Electrochemical reduction of nitrate to ammonia on ultra-stable amorphous Co–P electrocatalyst // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2024.
211. Jiang M., Zhu M., Ding J., Wang H., Yu Q., Chen X., He Y., Wang M., Luo X., Wu C., Zhang L., Yao X., Wang H., Li X., Liao X., Jiang Z., Jin Z. Nanocluster-Agminated Amorphous Cobalt Nanofilms for Highly Selective Electroreduction of Nitrate to Ammonia // *Journal of Hazardous Materials*. – 2024. – P. 134909.
212. СанПиН «Санитарно-эпидемиологические требования к условиям и организации обучения в общеобразовательных учреждениях» от 26 сентября 2001 г. № 2.1.4.1074-01 // *Российская газета*. 2001 г. № 24 ссылка на интернет ресурс: <https://eng-eco.ru/upload/iblock/f62/f62518fef27847ef31fcc40c3543b2a5.pdf>, дата обращения 20.02.2025.
213. Косинова И. И., Сигора Г. А., Ничкова Л. А., Добровольская Е. В., Симонова Е. С. Мониторинг загрязненности нитрат-ионами подземных вод территории городов Севастополь и Бахчисарай // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. – 2016. – №. 3. – С. 123-127.
214. Zhao Z., Zhang X., Liu X., Li B., Ren Z., Zhu X., Liu X., O’Mullane A. P. Preparation of a branched hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core–shell structure with high-density catalytic sites for efficient catalytic conversion of nitrate in wastewater to ammonia // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 499. – P. 156495.
215. Kuznetsova I.I., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Mashkin M.Yu., Kalmykov K.B., Kustov L.M. Enhancing Efficiency of Nitrate Reduction to Ammonia by Fe and Co Nanoparticle-Based Bimetallic Electrocatalyst // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2024. – Vol. 25. – № 13. – P. 7089 (1-17).

216. Petica A., Costovici S., Manea A. C., Cojocaru A., Moise C. C., State, S., State S., Anicai L., Enachescu M. Cathodic Electrodeposition of Cerium-Based Conversion Coatings Using Deep Eutectic Solvents Formulations for Corrosion Protection of AA7075 Aluminum Alloys // *Metals*. – 2024. – Vol. 15. – № 1. – P. 20.
217. Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Kustov L.M. Electrochemical synthesis of unique nanomaterials in ionic liquids // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – № 12. – P. 3270.
218. Lomax D. J., Dryfe R. A. W. Electrodeposition of Au on basal plane graphite and graphene // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 819. – P. 374-383.
219. Gloaguen F., Leger J. M., Lamy C., Marmann A., Stimming U., Vogel R. Platinum electrodeposition on graphite: electrochemical study and STM imaging // *Electrochimica Acta*. – 1999. – Vol. 44. – № 11. – P. 1805-1816.
220. Harti H., Bubendorff J. L., Florentin A., Pirri C., Ebothe J. Analysis of the substrate effect on the nucleation and growth mode of electrodeposited cobalt on copper and graphite electrodes // *Journal of crystal growth*. – 2011. – Vol. 319. – № 1. – P. 79-87.
221. Chaudhari D. S., Upadhyay R. P., Shinde G. Y., Gawande M. B., Filip J., Varma R. S., Zboril R. A review on sustainable iron oxide nanoparticles: synthesis and application in organic catalysis and environmental remediation // *Green Chemistry*. – 2024. – Vol. 26. – P. 7579-7655.
222. Zhang Z., Zhang J., Wang X., Si R., Xu J., Han Y. F. Promotional effects of multiwalled carbon nanotubes on iron catalysts for Fischer-Tropsch to olefins // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 365. – P. 71-85.
223. Mu J., Chen B., Guo Z., Zhang M., Zhang Z., Zhang P., Chao Ch., Liu Y. Highly dispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets on one-dimensional carbon nanofibers: synthesis, formation mechanism, and electrochemical performance as supercapacitor electrode materials // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3. – №12. – P. 5034-5040.
224. Ye, M., Jiang, X., Zhang Y., Liu Y., Liu Y., Zhao L. Enhanced Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia Using Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube-Supported Cobalt Catalyst // *Nanomaterials*. – 2024. – Vol. 14. – №. 1. – P. 102.
225. Kempler P. A., Nielander A. C. Reliable reporting of Faradaic efficiencies for electrocatalysis research // *Nature Communications*. – 2023. – Vol. 14. – №. 1. – P. 1158.
226. Meng X., Tan X., Ma Y., Obisanya A. A., Wang J., Xiao Z., Wang D. Recent Progress in Cobalt-Based Electrocatalysts for Efficient Electrochemical Nitrate Reduction Reaction // *Advanced Functional Materials*. – 2024. – P. 2418492.
227. Zhang K., Liu Y., Pan Z., Xia Q., Huo X., Esan O.C., Zhang X., An L. Cu-Based Catalysts for Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia: Fundamentals and Recent Advances // *EES Catalysis*–2024. – Vol. 2. – P. 727–752.

228. Wei J., Li Y., Lin H., Lu X., Zhou C., Li Y.Y. Copper-based electro-catalytic nitrate reduction to ammonia from water: Mechanism, preparation, and research directions // *Environmental Science and Ecotechnology*. – 2023. – P. 100383.
229. Wu Q., Zhu W., Ma D., Liang C., Wang Z., Liang H. Screening of transition metal oxides for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia at large currents // *Nano Research*. – 2024. – Vol. 17. – № 5. – P. 3902-3910.
230. Liu X., Wang Y., Smith Jr. R. L., Liu L., Qi X. Synthesis of self-renewing Fe (0)-dispersed ordered mesoporous carbon for electrocatalytic reduction of nitrates to nitrogen // *Science of The Total Environment*. – 2022. – Vol. 836. – P. 155640.
231. Xu B., Li D., Zhao Q., Feng S., Peng X., Chu P.K. Electrochemical reduction of nitrate to ammonia using non-precious metal-based catalysts // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2024. – Vol. 502. – P. 215609.
232. Wei P., Liang J., Liu Q., Xie L., Tong X., Ren Y., Li T., Luo Y., Li N., Tang B., Asiri A.M., Hamdy M.S., Kong Q., Wang Zh., Sun X. Iron-doped cobalt oxide nanoarray for efficient electrocatalytic nitrate-to-ammonia conversion // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – Vol. 615. – P. 636-642.
233. Wei P., Liang J., Liu Q., Xie L., Tong X., Ren Y., Li T., Luo Y., Li N., Tang B., Asiri A.M., Hamdy M.S., Kong Q., Wang Zh., Sun X. Iron-doped cobalt oxide nanoarray for efficient electrocatalytic nitrate-to-ammonia conversion // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – Vol. 615. – P. 636-642.
234. Xu L., Liu T., Liu D., Xu A., Wang S., Huang H., Liu X., Sun M., Luo Q., Zheng X., Ding T., Yao T. Boosting Electrocatalytic Ammonia Synthesis via Synergistic Effect of Iron-Based Single Atoms and Clusters // *Nano Letters*. – 2024. – Vol. 24. – № 4. – P. 1197-1204.
235. Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Zakharov V.N., Kuznetsova I.I., Aslanov L.A., Kustov L.M. Triazine derivatives as metal-free electrocatalysts: do three nitrogen atoms mimic a metal? // *Sustainable Energy Fuels*. – 2025. – Vol. 9. – № 6. – P. 1464-1479.
236. Fang L., Wang S., Lu S., Yin F., Dai Y., Chang L., Liu H. Efficient electroreduction of nitrate via enriched active phases on copper-cobalt oxides // *Chinese Chemical Letters*. – 2024. – Vol. 35. – № 4. – P. 108864
237. 201. Wang J., Fan Z., Zhao H., Liu X., Zheng M., Zhang, L., Zhou Y., Sun L., Liu J., Zhang H. High Faraday efficiency of Cu<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>-BCN based on a dodecahydro-closo-dodecaborate hybrid for electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – Vol. 11. – № 37. – P. 20234-20241.

238. Wang J.; Cai C.; Wang Y.; Yang X.; Wu D.; Zhu Y.; Li M.; Gu M.; Shao M. Electrocatalytic Reduction of Nitrate to Ammonia on Low-Cost Ultrathin  $\text{CoO}_x$  Nanosheets // ACS Catalysis. – 2021. – Vol. 11. – P. 15135–15140.
239. Garcia-Falcon C. M., Gil-Lopez T., Verdu-Vazquez A., Mirza-Rosca, J. C. Corrosion behavior in Ringer solution of several commercially used metal alloys // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2021. – Vol. 68. – № 4. – P. 324-33.
240. Yuan S., Xue Y., Ma R., Ma Q., Chen Y., Fan J. Advances in iron-based electrocatalysts for nitrate reduction // Science of the Total Environment – 2023. – Vol. 866. – P. 161444.
241. Rahman E., Lee J., Lim S. J., Son A., Han J., Cho K., Hong S. W. Cr-Doped  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  Microrods Formed Directly on AISI 420 Stainless Steel to Enhance Electrochemical  $\text{NO}_3^-$  Reduction to  $\text{N}_2$  at Circumneutral pH // ACS Applied Materials & Interfaces.– 2023. – Vol. 15. – № 39. – P. 45799-45811.

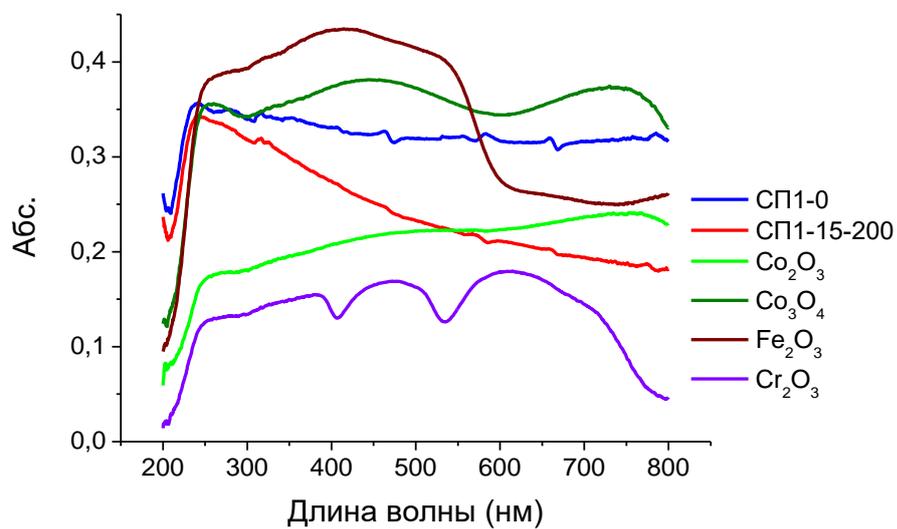
## Приложение 1

Содержание (концентрация) элементов, энергии связи и доли компонентов в спектрах РФЭС высокого разрешения и соответствующие им типы связей для образцов СП1-0 и СП1-15-200.

Спектр	Содержание элемента, ат. %		Энергии связи, эВ		Доля, ат. %		Тип связи
	СП1-0	СП1-15-200	СП1-0	СП1-15-200	СП1-0	СП1-15-200	
O 1s	26,02	17,74	530,8	531,0	5,65	3,71	оксиды металлов
			532,2	532,2	18,67	11,91	гидроксид, гидратированный или дефектный оксид, диоксид кремния
			533,8	533,7	1,70	2,12	хемосорбированный (вода, органика и т.д.)
C 1s	54,62	72,17	285,0	284,9	41,91	50,12	C–C (sp <sup>3</sup> )
			286,2	286,1	9,42	15,30	C=O, O–C–O
			288,9	288,7	3,29	6,75	O–C=O, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Si 2p	9,80	2,50	102,4	102,4	6,53	1,67	2p <sub>3/2</sub>
			103,0	103,0	3,27	0,83	2p <sub>1/2</sub>
Cr 2p 3/2	0,51	0,17	573,9	572,9	0,10	0,07	Cr (0)
			574,7	574,2	0,01	0,01	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			577,4	576,7	0,40	0,09	Cr(OH) <sub>3</sub>
Fe 2p 3/2	3,87	1,80	706,8	706,7	0,07	0,02	Fe (0)
			709,2 – 719,8	709,1 – 719,8	2,89	1,45	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
			710,3 – 712,2	710,3 – 712,2	0,91	0,33	FeOOH
Co 2p 3/2	4,45	2,76	777,8 – 780,8	777,5 – 780,5	1,60	0,47	Co(0)
			778,9 – 785,4	779,6 – 786,3	2,85	2,29	CoO

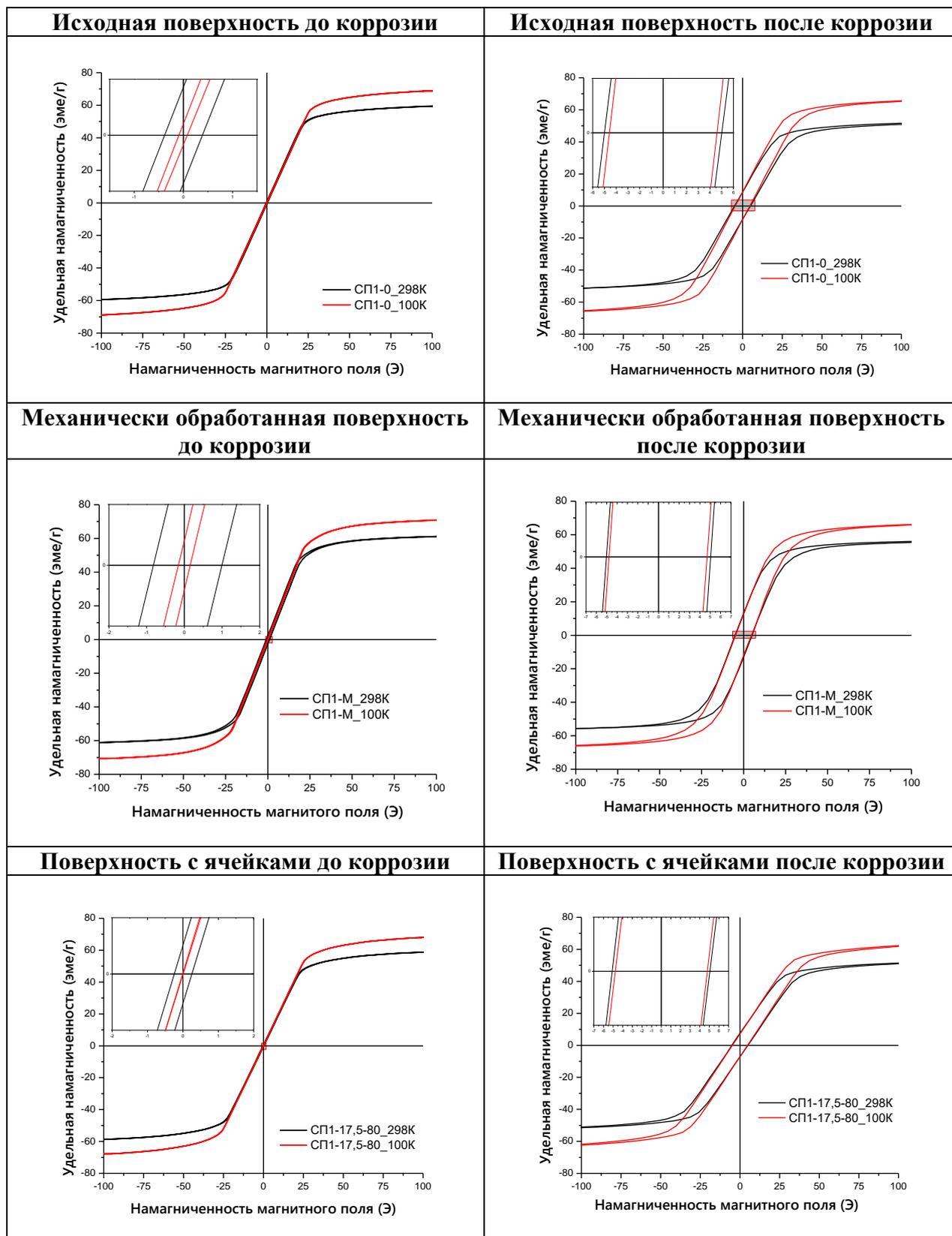
## Приложение 2

Электронные спектры диффузного отражения для образцов: природного оксида; после анодирования в ИЖ в течение 200 с при плотности тока 15 мА/см<sup>2</sup> и отдельных порошков (эталонов) для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



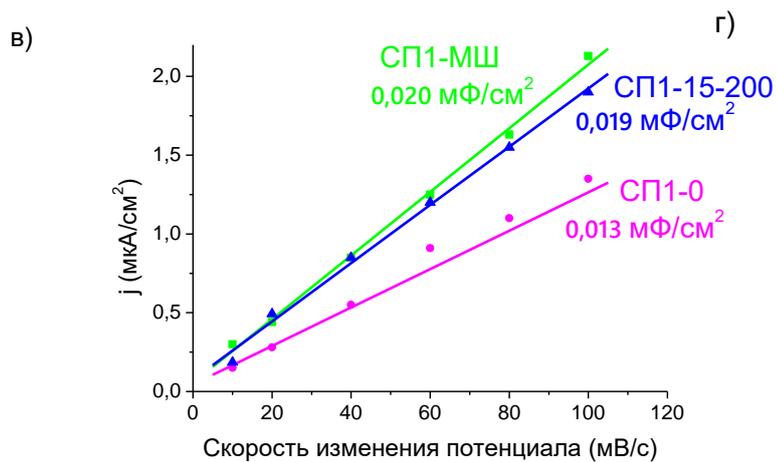
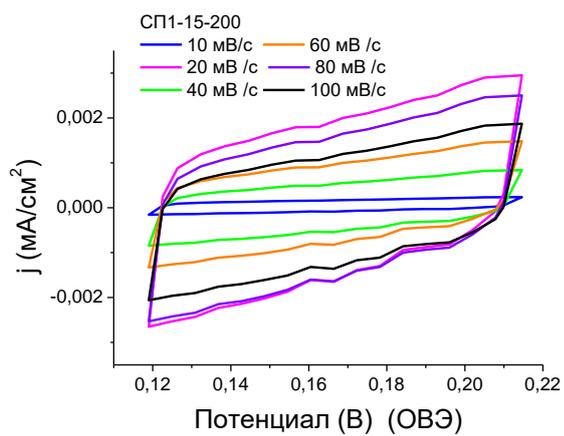
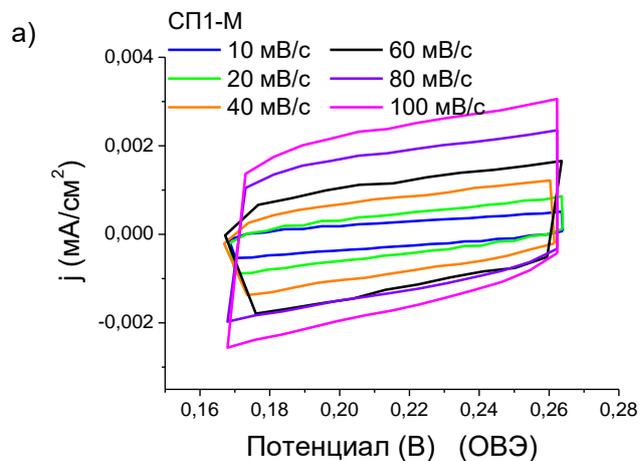
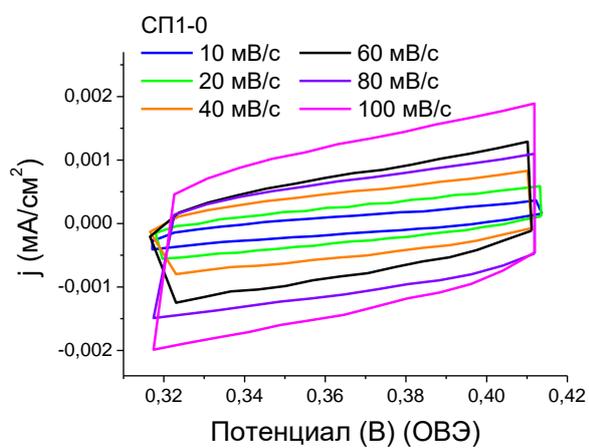
### Приложение 3

Сравнение кривых намагничивания сплава Co-Si-Fe-Cr для модифицированных и немодифицированных образцов до и после коррозионных испытаний при  $T=100\text{ K}$  и  $T=298\text{ K}$ .



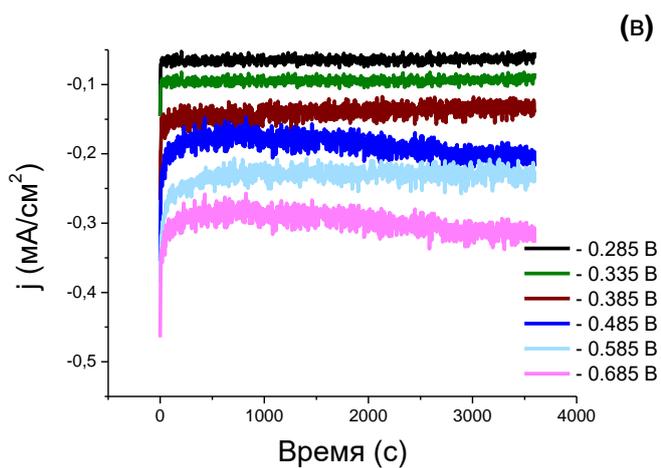
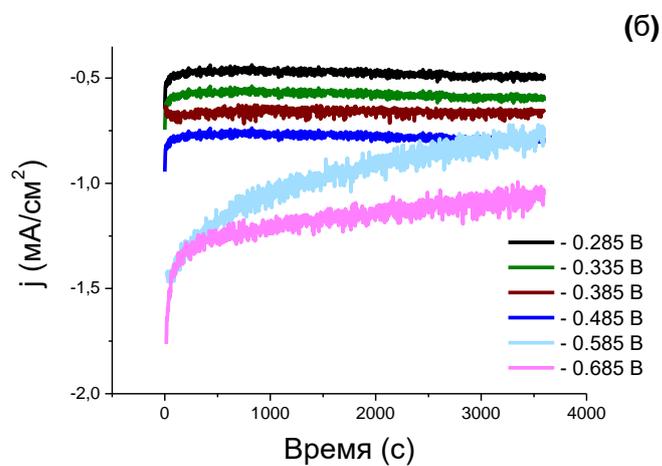
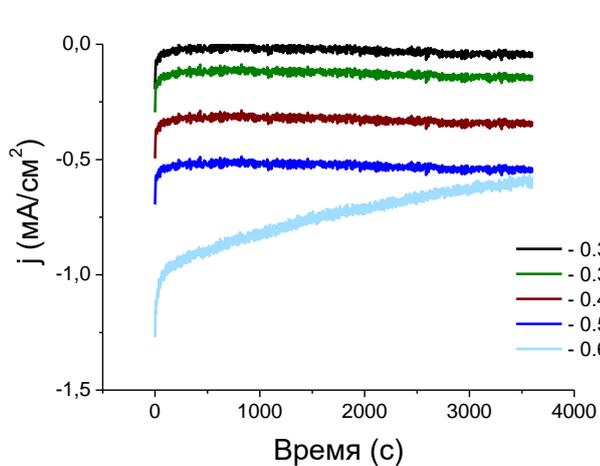
## Приложение 4

Определение активной площади поверхности электрокатализаторов: а) СП1-0; б) СП1-МШ; в) СП1-15-200 (ячейки) в среде 1,2 мМ NaNO<sub>3</sub> в Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; г) определение Cdl.

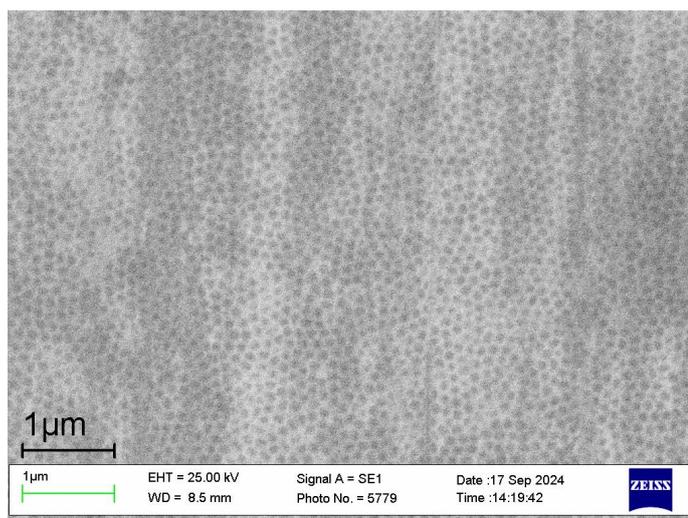


## Приложение 5

Хроноамперограммы образцов при проведении реакции получения аммиака из нитрат-ионов: а) СП1-МШ; б) СП1-0; в) СП1-15-200 (потенциал отн. ОВЭ).



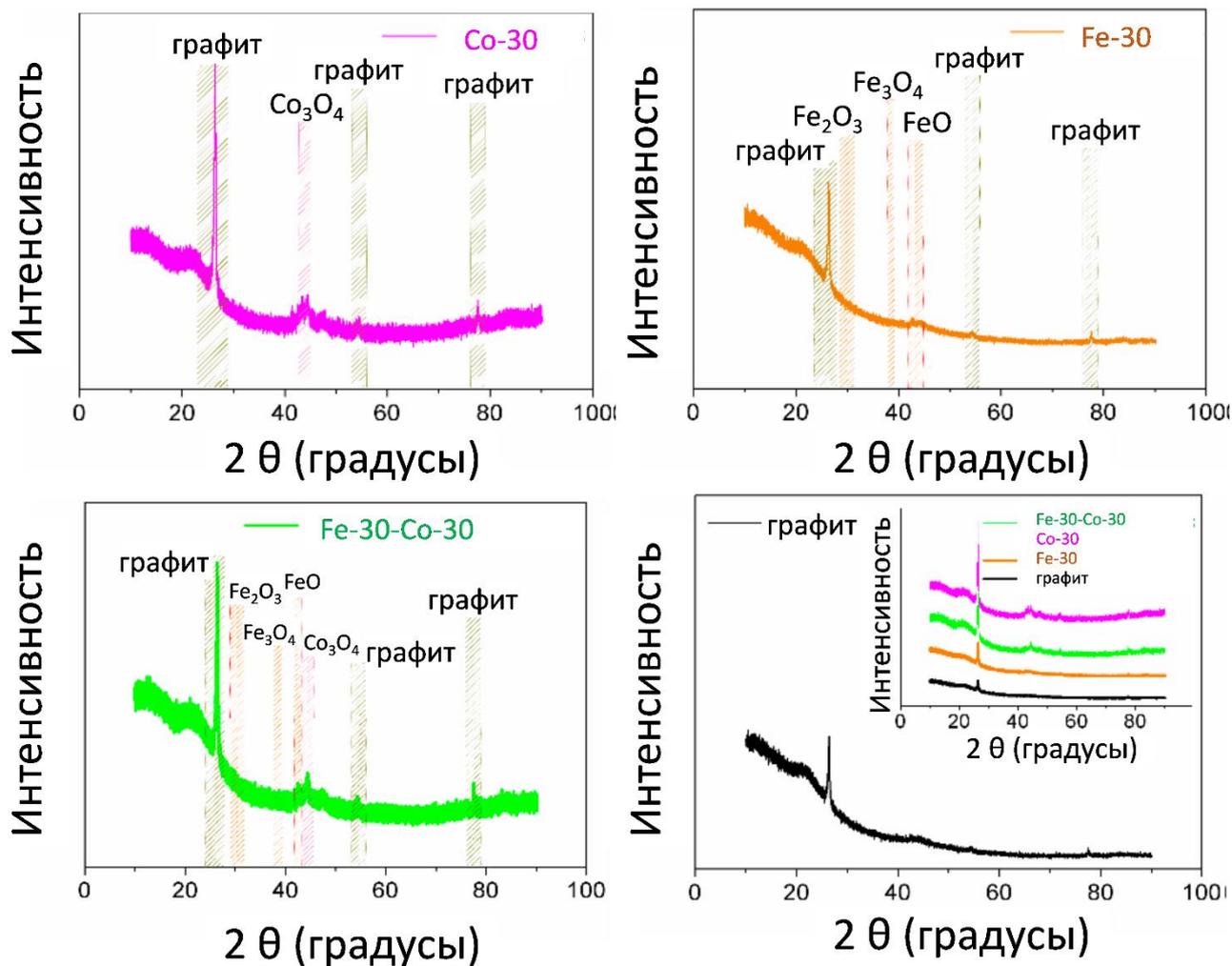
## Приложение 6



Изображение СЭМ поверхности катализатора СП1-15-200 после 10 часов испытаний в реакции синтеза аммиака электрокаталитическим восстановлением нитрат-ионов в среде 1,2 мМ  $\text{NaNO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

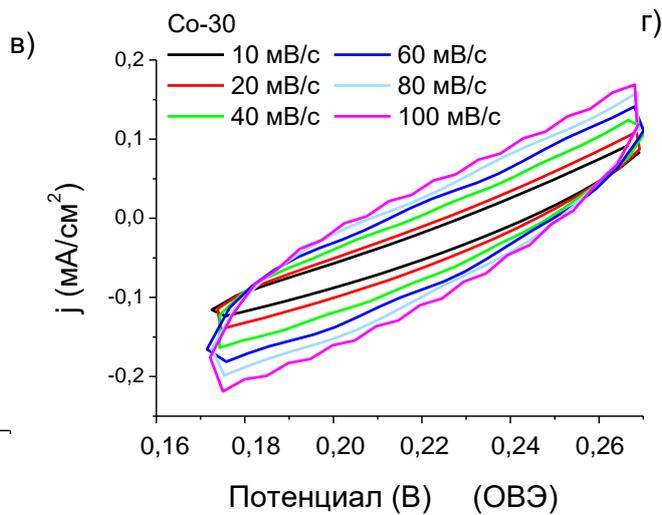
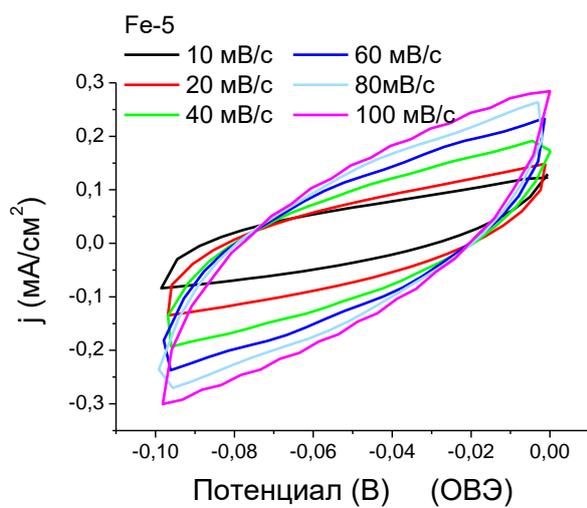
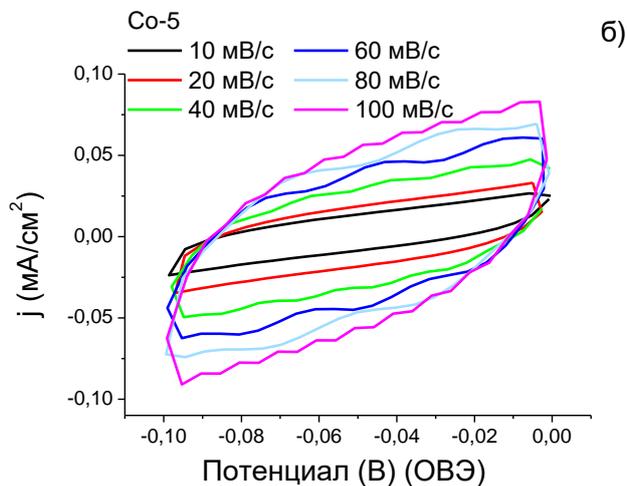
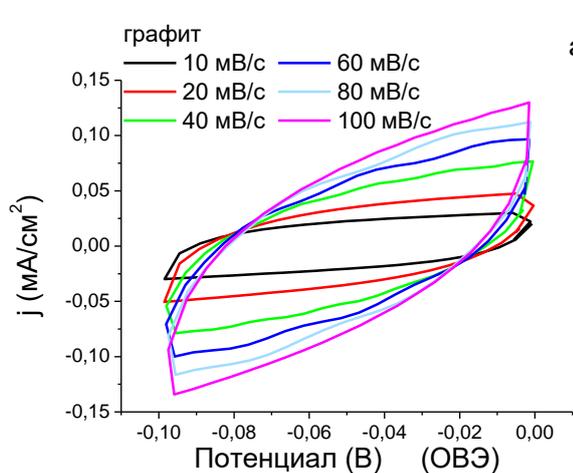
## Приложение 7

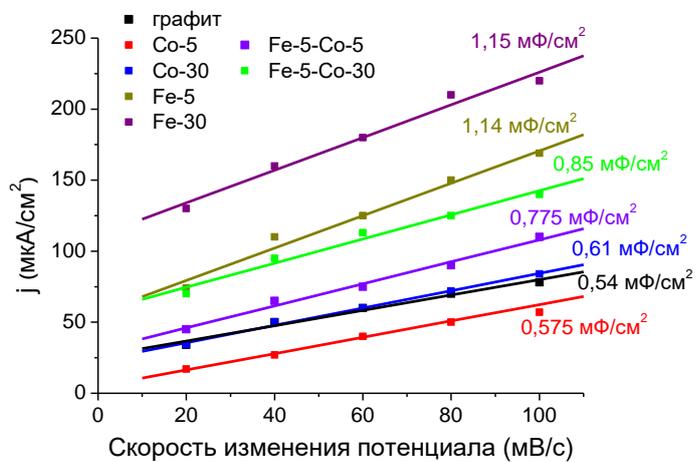
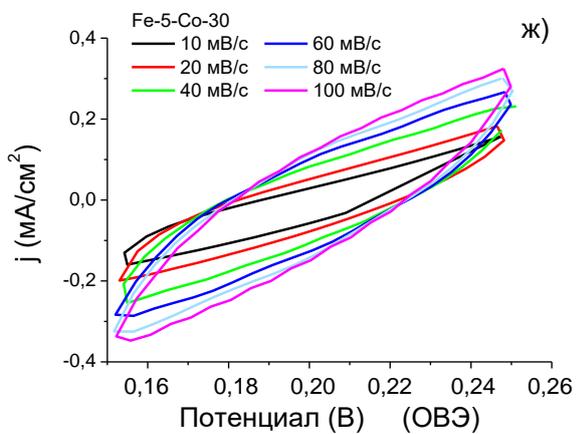
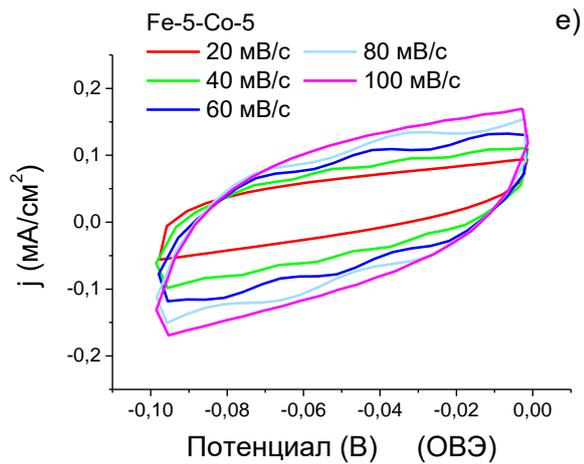
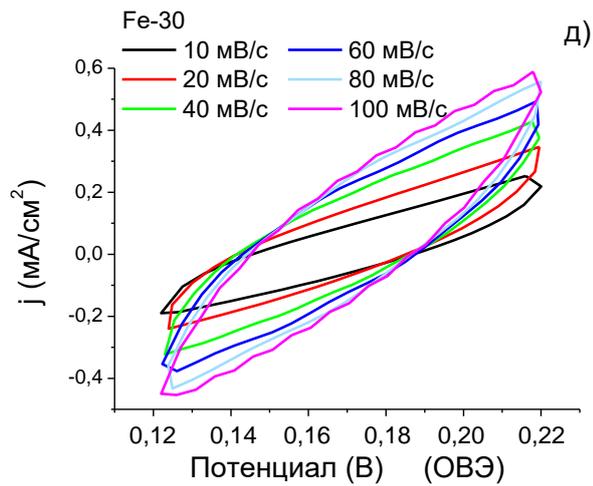
Дифрактограммы образцов: а) Co-30; б) Fe-30; в) Fe-5-Co-30; г) графитовая подложка.



## Приложение 8

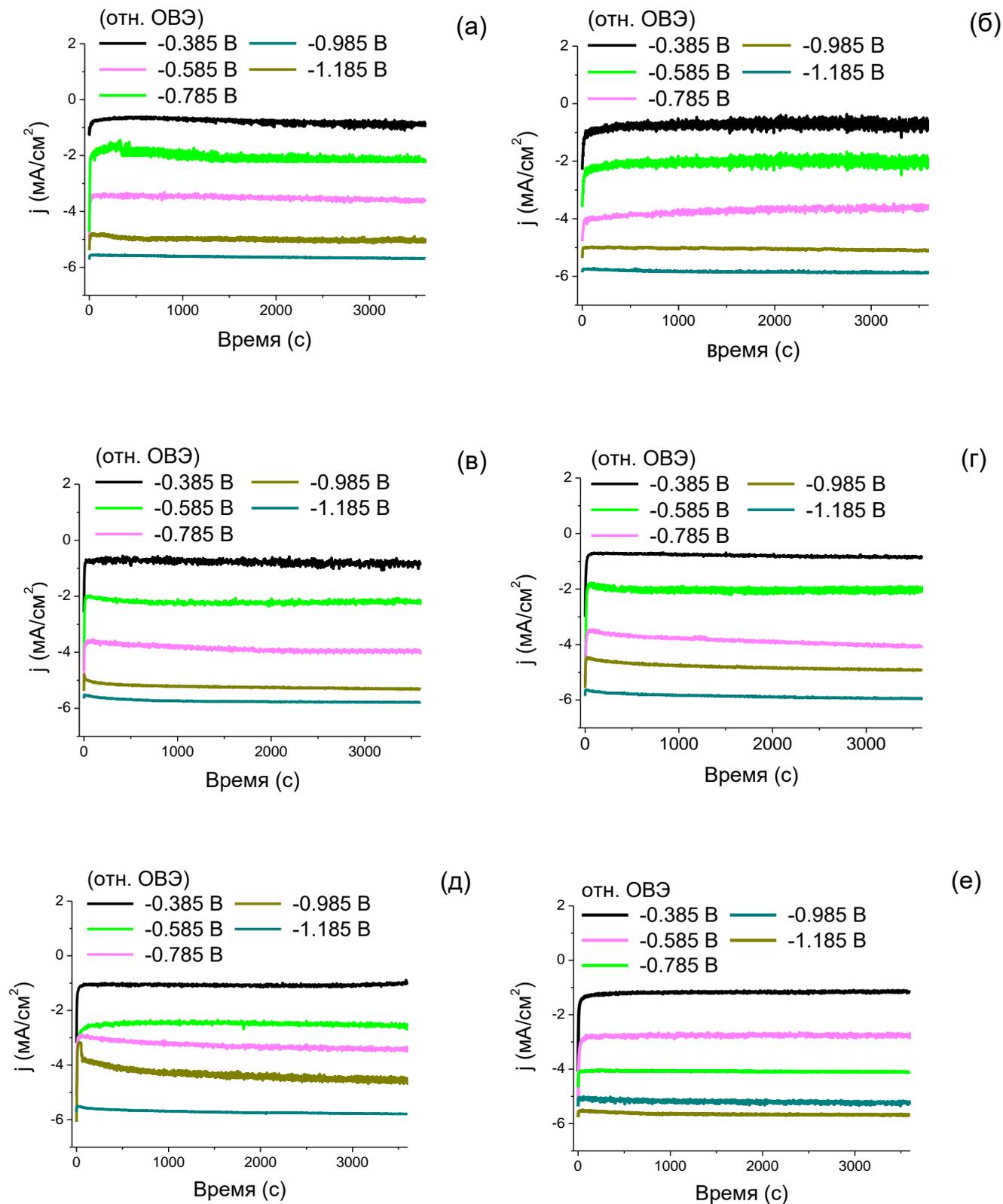
Определение активной площади поверхности электрокатализаторов: а) графит; б) Co-5; в) Co-30; г) Fe-5; д) Fe-30; е) Fe-5-Co-5; ж) Fe-5-Co-30; з) определение Cdl в среде 1,2 мМ NaNO<sub>3</sub> в Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.





## Приложение 9

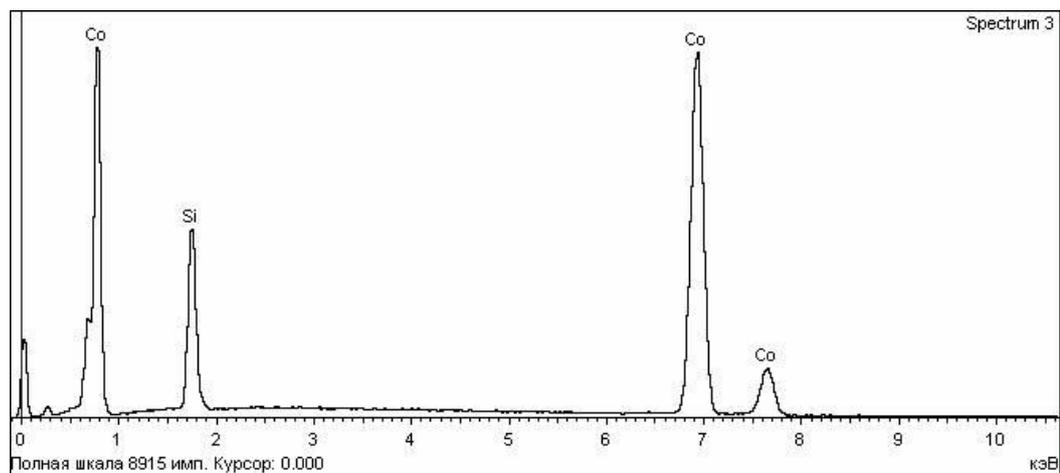
Хроноамперограммы образцов при проведении реакции получения аммиака из нитрат-ионов: а) Co-5; б) Co-30; в) Fe-5; г) Fe-30; д) Fe-5-Co-5; е) Fe-5-Co-30 (потенциал отн. ОВЭ).



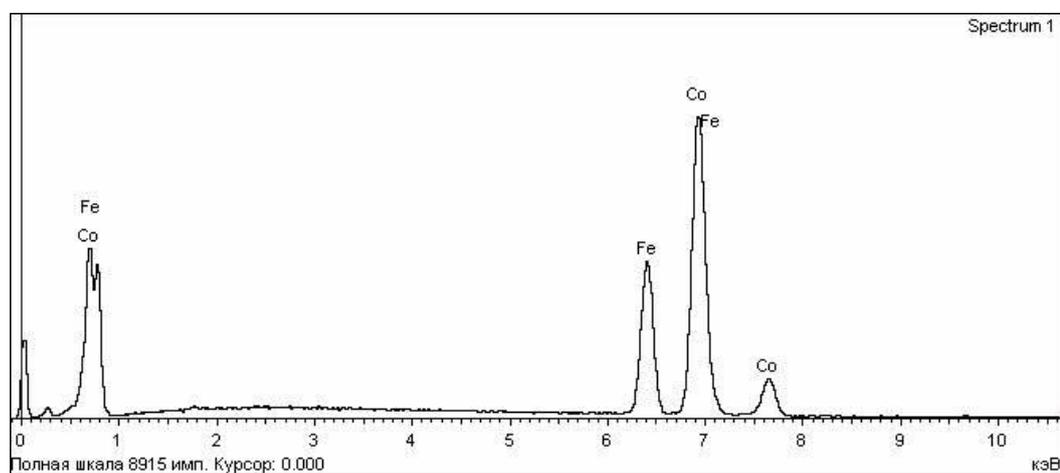
## Приложение 10

Спектры EDX состава для образцов Co-Si, Co-Fe и Co-Cr.

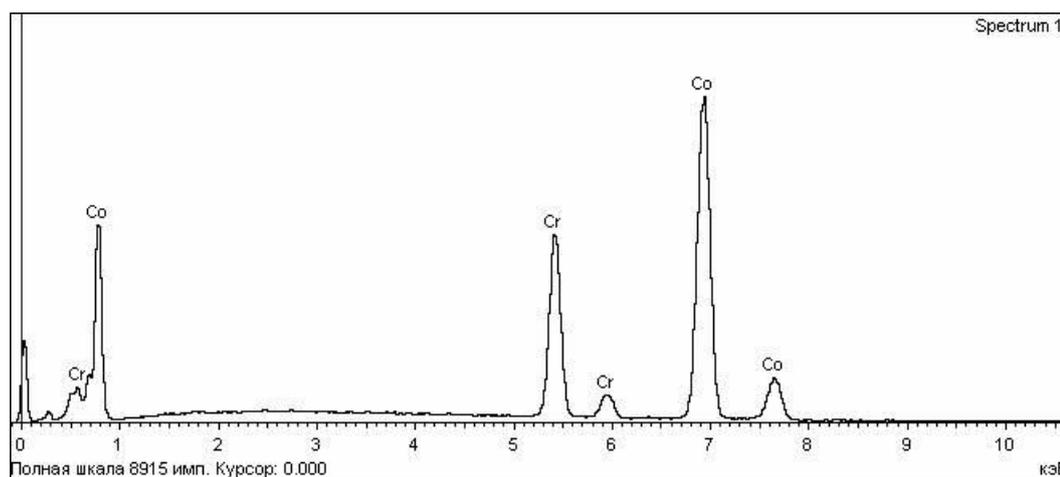
Co-Si



Co-Fe

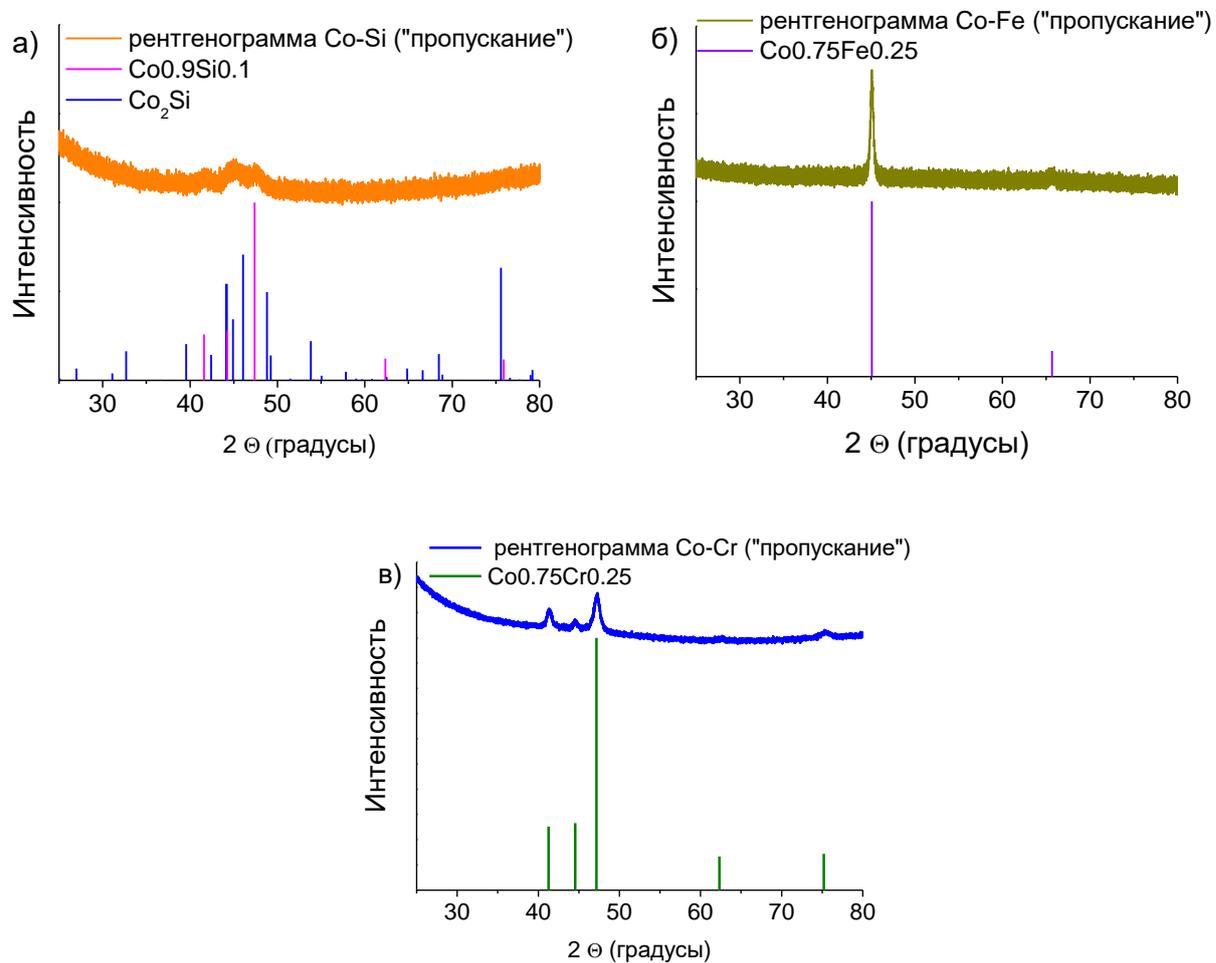


Co-Cr



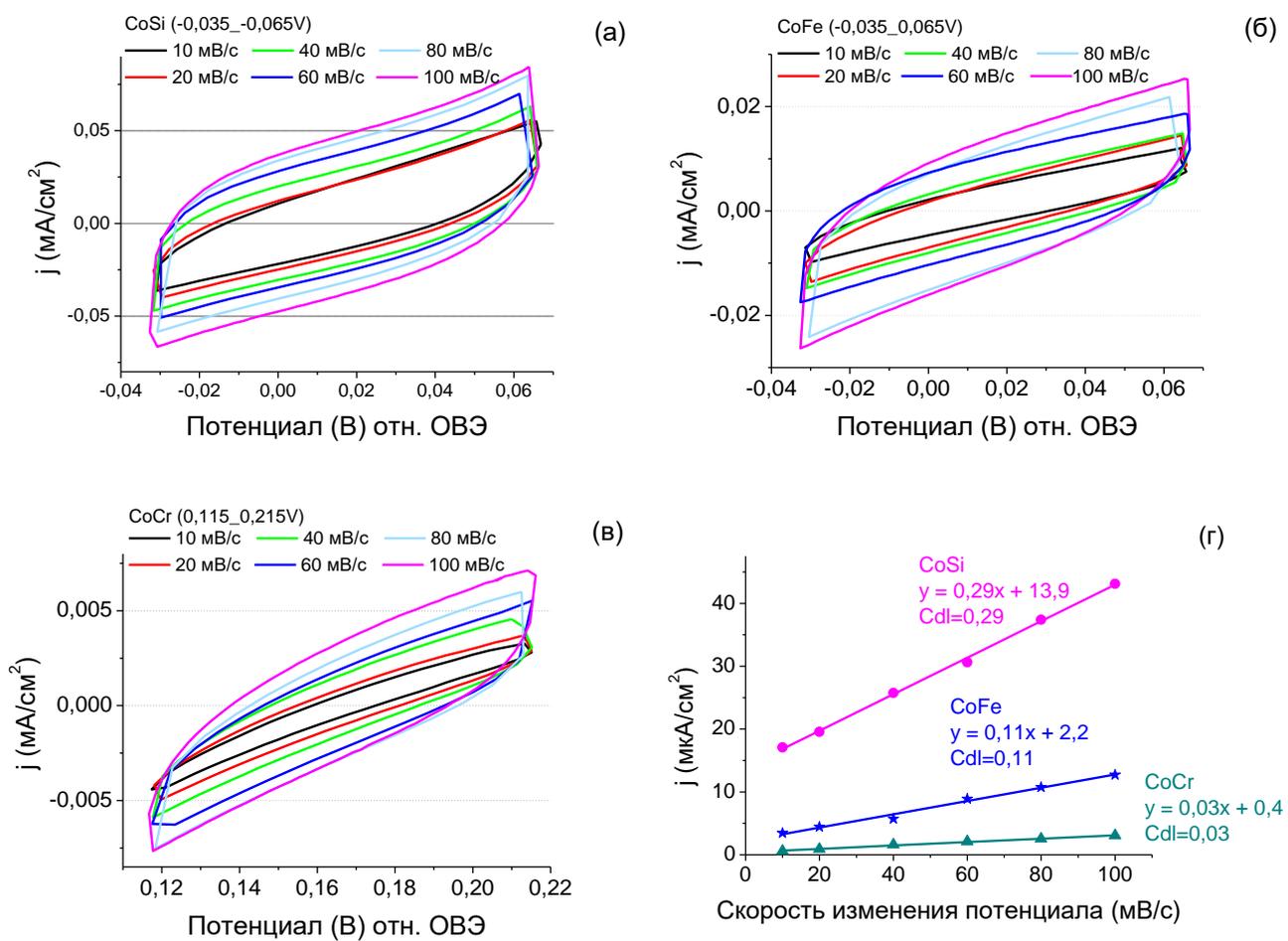
## Приложение 11

Рентгенограммы, полученные методом РФА в геометрии «пропускание» для а) Co-Si; б) Co-Fe; в) Co-Cr.



## Приложение 12

Определение активной площади поверхности электрокатализаторов: а) Co-Si; б) Co-Fe; в) Co-Cr и г) определение Cdl в среде 12 мМ NaNO<sub>3</sub> в Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



## Приложение 13

Хроноамперограммы образцов при проведении реакции получения аммиака из нитрат-ионов: а) Co-Si; б) Co-Fe и в) Co-Cr (потенциал отн. ОБЭ).

