



Electrocatalysis of oxygen reactions by transition metals oxides : a Mn, Co-perovskite case

Ivan Filimonenkov

► To cite this version:

Ivan Filimonenkov. Electrocatalysis of oxygen reactions by transition metals oxides : a Mn, Co-perovskite case. Catalysis. Université de Strasbourg; Université d'État Lomonossov de Moscou (Moscou, Russie), 2019. Russian. NNT : 2019STRAF072 . tel-03191330

HAL Id: tel-03191330

<https://theses.hal.science/tel-03191330>

Submitted on 7 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES CHIMIQUES

**Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé
(ICPEES)**

THÈSE

présentée par :

Ivan FILIMONENKOV

soutenue le : **20 décembre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : Chimie / Chimie Physique et Electrochimie

**Electrocatalyse de la réduction de l'oxygène
et de l'oxydation de l'eau par des
oxydes de métaux de transition :
cas des pérovskites de Mn et Co**

**Electrocatalysis of oxygen reactions by
transition metals oxides:
a Mn, Co-perovskite case**

THÈSE dirigée par :

Mme. SAVINOVA Elena

Professeur, Université de Strasbourg

THÈSE co-dirigée par :

Mme. TSIRLINA Galina

Professeur, Université d'État Lomonossov de Moscou (RU)

RAPPORTEURS :

M. MARTEMIANOV Sergueï

Professeur, Université de Poitiers

M. GUTERMAN Vladimir

Professeur, Université Fédérale du Sud (RU)

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. ANTIPOV Evgueni

Professeur, Université d'État Lomonossov de Moscou (RU)

M. BONNEFONT Antoine

Maître de Conférences, Université de Strasbourg

M. MODESTOV Alexandre

Directeur de Recherches, Institut de chimie physique et électrochimie
Frumkin, L'Académie des sciences de Russie (RU)

Electrocatalyse de la réduction de l'oxygène et de l'oxydation de l'eau par des oxydes de métaux de transition : cas des pérovskites de Mn et Co

Résumé

L'étude de l'électrocatalyse des réactions de réduction de l'oxygène (RRO) et de dégagement de l'oxygène (RDO) est étroitement liée au développement de matériaux cathodiques et anodiques pour les piles à combustible et les électrolyseurs. L'objectif de cette thèse est de développer et d'étudier des matériaux d'électrodes à base d'oxydes de Mn et de Co, actifs et stables, à la fois pour la RRO et la RDO. Les relations entre les caractéristiques électrochimiques des compositions pérovskite / carbone et les propriétés de leurs composants sont établies et étayées expérimentalement dans la thèse. Il a été constaté que la résistance des matériaux carbonés à la corrosion dans les conditions de la RDO est influencée non seulement par leur ordre cristallin, mais également par leur activité intrinsèque pour la RDO. Il a été démontré que les activités des pérovskites à base de Mn et de Co dépendent linéairement du nombre de cations de Mn et de Co rechargeables, respectivement pour la RRO et la RDO. Il a été découvert qu'une intercalation réversible de l'oxygène dans la structure cristalline des pérovskites à base de Co se produit dans les conditions de la RDO, ainsi qu'à des potentiels plus faibles.

Mots-clés : *électrocatalyseurs à base de pérovskites, réaction de réduction de l'oxygène (RRO), réaction de dégagement de l'oxygène (RDO), additifs conducteurs, corrosion du carbone, pile à combustible, électrolyseur*

Résumé en anglais

A study of electrocatalysis of oxygen reduction (ORR) and oxygen evolution (OER) reactions is closely related with a development of cathodic and anodic materials for fuel cells and electrolyzers. An objective of this thesis is to develop and investigate Mn, Co-oxide-based electrode materials active and stable in both the ORR and OER. Relationships between electrochemical characteristics of perovskite/carbon compositions and properties of their components are stated and experimentally substantiated in the thesis. It is found a corrosion resistance of carbon materials under OER conditions is influenced not only by their crystalline order, but also by their intrinsic OER activity. It is shown the ORR and OER activity of Mn, Co-based perovskites linearly depends on the number of rechargeable Mn and Co cations, respectively. It is revealed a reversible oxygen intercalation through a crystal structure of Co-based perovskites occurs under OER conditions as well as at lower potentials.

Kewwords: *perovskite-based electrocatalysts, oxygen reduction reaction (ORR), oxygen evolution reaction (OER), conductive additives, carbon corrosion, fuel cell, electrolyzer*

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Филимоненков Иван Сергеевич

**Электрокатализ кислородных реакций
на оксидах неблагородных металлов на примере
Mn, Co-содержащих перовскитов**

02.00.05 – Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор хим. наук, профессор Цирлина Г.А.,
доктор хим. наук Савинова Е.Р.

Москва – 2019

Оглавление

<i>Введение</i>	8
1. Обзор литературы	13
1.1. Кислородные реакции и их использование в электрохимических устройствах.....	13
1.2. Проводящие добавки для оксидных катализаторов кислородных реакций.....	15
1.2.1. <i>Необходимость использования проводящих добавок</i>	15
1.2.2. <i>Углеродные добавки</i>	16
1.2.3. <i>Неуглеродные добавки</i>	25
1.3. Реакция восстановления кислорода.....	30
1.3.1. <i>Корректное определение каталитической активности</i>	30
1.3.2. <i>Катализаторы на основе платины</i>	31
1.3.3. <i>Оксидные катализаторы на основе благородных металлов</i>	33
1.3.4. <i>Механизм реакции и дескрипторы каталитической активности</i>	38
1.4. Реакция выделения кислорода.....	46
1.4.1. <i>Корректное определение каталитической активности</i>	46
1.4.2. <i>Катализаторы на основе оксида иридия</i>	47
1.4.3. <i>Оксидные катализаторы на основе благородных металлов</i>	48
1.4.4. <i>Механизм реакции и дескрипторы каталитической активности</i>	55
1.5. О перспективах бифункционального катализа кислородных реакций	61
<i>Заключение</i>	63
2. Экспериментальная часть	64
2.1. Используемые вещества	64
2.1.1. <i>Реактивы, растворы, газы</i>	64
2.1.2. <i>Проводящие добавки для оксидных катализаторов кислородных реакций</i>	65
2.1.3. <i>Оксидные катализаторы кислородных реакций</i>	65
2.2. Физико-химические методы характеристики материалов	67
2.3. Оборудование и аппаратура	73
2.4. Электрохимическая ячейка и проведение электрохимических измерений	74
2.5. Методика приготовления электродных композиций	76
2.6. Подготовка и калибровка рабочих электродов.....	77
2.6.1. <i>Подготовка ВДЭ и ВДЭК для изучения реакции восстановления кислорода</i>	77
2.6.2. <i>Подготовка ВДЭК для изучения реакции выделения кислорода</i>	80

3. Результаты и обсуждение	83
3.1. Решение методических проблем	83
3.1.1. Выбор дисперсионной среды для приготовления суспензий каталитических композиций	83
3.1.2. Проблема снижения каталитической активности оксидных катализаторов при длительном хранении.....	84
3.1.3. Выбор иономера для фиксации каталитических композиций на электроде	85
3.1.4. Применимость методов ВДЭ и ВДЭК для изучения реакции восстановления кислорода.....	86
3.1.5. Применимость метода ВДЭК для изучения реакции выделения кислорода.....	88
3.1.6. Проблема пассивации электродной подложки при анодной поляризации	94
3.2. Выбор проводящей добавки для оксидных катализаторов кислородных реакций.....	98
3.2.1. Влияние проводящей добавки на степень использования поверхности катализатора	98
3.2.2. Исследование стабильности углеродных добавок в условиях реакции выделения кислорода	109
3.3. Установление границ электрохимической стабильности оксидных катализаторов кислородных реакций	123
3.3.1. Стабильность при потенциалах восстановления кислорода	123
3.3.2. Стабильность при потенциалах выделения кислорода.....	129
3.4. Перезарядка поверхности оксидных катализаторов кислородных реакций.....	135
3.5. Активность катализаторов кислородных реакций	146
3.5.1. Реакция восстановления кислорода	146
3.5.2. Реакция выделения кислорода	149
3.5.3. Выявление связи между свойствами оксидных катализаторов и их активностью в кислородных реакциях.....	152
3.6. О возможности бифункционального катализа кислородных реакций на исследованных оксидных материалах	159
Основные результаты и выводы работы	166
<i>Список сокращений и условных обозначений.....</i>	<i>168</i>
<i>Благодарности</i>	<i>172</i>
<i>Список литературы.....</i>	<i>173</i>
Résumé étendu de la thèse	202

Актуальность темы работы и степень её разработанности.

Исследование катализа реакций катодного восстановления (КВК) и анодного выделения (АВК) кислорода в щелочной среде представляет значительный интерес в связи с развитием катодных материалов для топливных элементов и анодных материалов для электролизёров. Использование в качестве катализаторов кислородных реакций оксидов переходных металлов целесообразно для замены используемых в настоящее время дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов. Поскольку у большинства оксидов переходных металлов недостаточно высока электронная проводимость, их приходится использовать в комбинации с проводящими добавками. Чаще всего в качестве добавок выступают дешёвые углеродные материалы, однако их серьёзным недостатком, особенно в условиях АВК, является окислительная деградация. Этому недостатку лишены некоторые благородные металлы, но по причине высокой стоимости их нецелесообразно использовать в качестве проводящей добавки. Корректное определение активности катализаторов требует аккуратного разделения токов АВК и токов окисления электродной композиции. Эта задача в принципе может решаться методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК), часто применяемым для исследования КВК, но редко используемым для исследования АВК. Корректное определение электрокаталитической активности оксидных катализаторов в кислородных реакциях также тесно связано с установлением границ их деградационной стабильности, а выявление связи между активностью и особенностями кристаллической решётки и межфазной границы критично для прогнозирования новых эффективных катализаторов. Использование оксидных катализаторов КВК и АВК в качестве бифункциональных электродов пока не находит практического использования из-за окислительной деградации в условиях АВК.

Целью работы является разработка и исследование электродных материалов на основе Mn, Co-содержащих перовскитов, обладающих каталитической активностью и электрохимической стабильностью как в реакции КВК, так и в реакции АВК. **Задачи работы:**

(1) количественное исследование реакции АВК методом ВДЭК и выяснение пределов его применимости;

(2) поиск оптимальных проводящих добавок для использования композиций на основе оксидов в условиях КВК и АВК;

(3) поиск активных и стабильных катализаторов реакций КВК и АВК в ряду индивидуальных и смешанных Mn, Co-содержащих перовскитов;

(4) анализ корреляций между электрокаталитической активностью перовскитов и состоянием ионов переходных металлов в их составе.

Объекты исследования – электродные композиции на основе индивидуальных и смешанных Mn, Co-содержащих перовскитов и проводящих добавок – углеродных и металлических материалов. **Предмет исследования** – структурные, морфологические и электрохимические характеристики оксидных катализаторов и проводящих добавок, а также электрокаталитические свойства композиций на их основе.

Методология диссертационного исследования.

В основе методологии работы – сравнительное исследование кинетики электрокаталитических процессов и процессов перезарядки оксидов переходных металлов (Mn, Co). Для адаптации метода ВДЭК к процессу с газовыделением (в том числе выявления влияния загрузки катализатора на степень использования поверхности, электрокаталитическую активность и выход O_2 по току (ВТ)) наряду с оксидами Mn и Co в работе исследовали «эталонный» катализатор АВК (IrO_2), функционирующий без проводящей добавки. Результаты позволили выбрать условия для корректного исследования разнообразных оксидных композиций с углеродными и металлическими проводящими добавками. Условия постановки экспериментов определялись требованием к устойчивости оксидов в отношении окислительной и восстановительной деградации в условиях АВК и КВК соответственно.

Научная новизна.

Впервые сформулированы и экспериментально обоснованы зависимости электрохимических характеристик от свойств компонентов оксид/углеродных композиций, учитывающие одновременно несколько факторов.

- Показано, что на устойчивость углеродных материалов к окислению в условиях АВК влияет не только степень их кристаллической упорядоченности, но и плотность парциального тока, затрачиваемого на выделение кислорода.

- Обнаружено, что активность ряда индивидуальных и смешанных перовскитных катализаторов в реакции КВК линейно коррелирует как с числом перезаряжаемых катионов Mn, так и со средней степенью окисления (C.O.) катионов Mn и Co, а в реакции АВК – с числом перезаряжаемых катионов Co.
- Показано, что обратимая интеркаляция/деинтеркаляция кислорода в решётку Co-содержащих перовскитов происходит не только в условиях АВК, но и при более низких потенциалах.

Научная и практическая значимость работы.

В работе надёжно установлены пределы применимости метода ВДЭК для определения активности и $\text{VT}(\text{O}_2)$ в реакции АВК. Это позволило количественно охарактеризовать устойчивость ряда проводящих добавок к анодному окислению и заключить, что не следует отказываться от использования углеродных добавок в композициях с оксидными катализаторами. Установленные в работе корреляции для активности Mn, Co-содержащих перовскитов в кислородных реакциях позволяют прогнозировать каталитическую активность новых перовскитных катализаторов. В работе продемонстрировано, что эффективность бифункционального катализа на оксидах благородных металлов ограничена не столько риском окислительной деградации катализатора, сколько окислением углеродной проводящей добавки.

Личный вклад автора состоит в поиске, сборе, анализе и систематизации литературы по оксидным катализаторам кислородных реакций и проводящим добавкам для них, в решении ряда ключевых методических проблем, в планировании и личном проведении всех электрохимических экспериментов, участии в ряде спектроскопических и микроскопических экспериментов, в обработке и обобщении полученных экспериментальных данных, а также в подготовке, совместно с соавторами, текстов публикаций и устных докладов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Метод ВДЭК применим для количественного исследования реакции АВК: в потенциодинамическом режиме – для определения активности катализаторов, в потенциостатическом – для определения выхода кислорода по току.
2. Серебро не может использоваться в качестве проводящей добавки для катализаторов АВК из-за образования на его поверхности оксидных слоёв с недоста-

точной проводимостью. Углеродные материалы могут функционировать в этом качестве в щелочной среде значительно дольше без существенного снижения активности оксид/углеродных композиций.

3. Устойчивость углеродных материалов к анодному окислению при потенциалах АВК находится в обратной зависимости от скорости выделения кислорода на них, при этом в присутствии оксидного катализатора АВК устойчивость углеродных материалов к окислению повышается.

4. Перезарядка ряда Mn, Co-содержащих перовскитов при потенциалах КВК сопровождается обратимой интеркаляцией кислорода, наиболее выраженной для кислород-дефицитных материалов. В области АВК интеркаляция обратима по крайней мере до потенциала +1.63 В отн. обратимого водородного электрода (ОВЭ).

5. Установлены корреляции активности перовскитов в реакциях КВК и АВК с числом находящихся на поверхности перезаряжаемых катионов Mn и Co соответственно. Активно обсуждаемые в литературе корреляции с числом кислородных вакансий для ряда перовскитов нарушаются, что может быть связано с изменением кислородной стехиометрии, вызванным обратимой интеркаляцией кислорода.

6. Снижение активности композиций перовскит/углерод в реакции КВК после выделения на них кислорода обусловлено в первую очередь окислением используемой углеродной добавки.

Степень достоверности результатов работы.

Достоверность и надёжность полученных результатов гарантируются предварительным установлением пределов применимости метода ВДЭК для исследования реакции АВК, учётом «окон» электрохимической стабильности каждого из перовскитных катализаторов, детальной характеристикой состава и морфологии объектов исследования, проведением серий независимых электрохимических экспериментов для демонстрации воспроизводимости.

Публикации и сведения об апробации работы.

Основное содержание работы в полной мере изложено в 10 публикациях: из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности, и 7 тезисов докладов на всероссийских и международ-

ных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, Россия, 2016), «Carbocat VII» (Страсбург, Франция, 2016), 1st Colloquium of Young Physicists – Chemists of EUCOR – the European Campus. Energy Transition (Страсбург, Франция, 2017), International Symposium on Electrocatalysis (Electrocatal2018): Recent Advances in Electrocatalysis and Photoelectrocatalysis (Щирк, Польша, 2018), 2nd International Conference on Electrolysis (ICE 2019) (Лоен, Норвегия, 2019), 5ème Réunion plénières du GDR «Hydrogène, systèmes et Piles à combustible» (HySPàC) (Ле-Крузик, Франция, 2019), I Конференция с международным участием «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента» (Черноголовка, Россия, 2019).

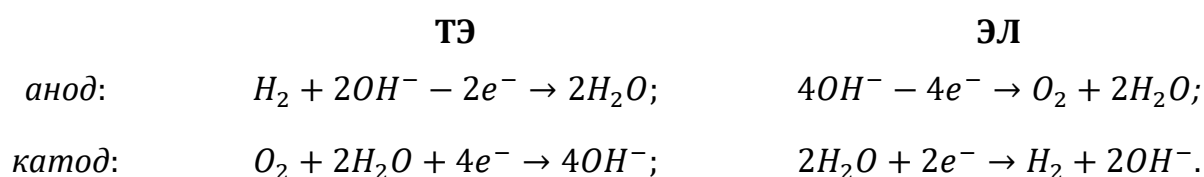
Структура и объём диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, основных выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 197 страницах, содержит 83 рисунка, 12 таблиц и 346 библиографических ссылок.

1. Обзор литературы

1.1. Кислородные реакции и их использование в электрохимических устройствах

Хотя электрохимическая энергетика развивается уже свыше двухсот лет, по-прежнему актуальными остаются разработка и усовершенствование электрохимических устройств и систем для рационального преобразования и хранения электрической энергии. К таким устройствам относятся, в частности, топливные элементы (ТЭ) и электролизёры (ЭЛ). Среди разных типов ТЭ наибольшей энергоёмкостью обладает водородно-кислородный элемент, в котором горючее (H_2) и окислитель (O_2) непрерывно подводятся к электродам и в результате пространственно-разделённого «горения» превращаются в H_2O с выработкой во внешнюю цепь электрической энергии. При электролизе воды осуществляются обратные процессы выделения H_2 и O_2 из H_2O . Электролит в ТЭ и ЭЛ может быть жидким (например, раствор кислоты или щёлочи), твёрдым (например, керамическая мембрана) или полимерным (ион-проводящая мембрана) [1]. В случае водного щелочного электролита:



Энергоэффективное функционирование этих устройств достигается путём нанесения на электроды подходящих катализаторов кислородных и водородных реакций. Скорости электрокаталитических процессов можно повысить путём: (1) увеличения общего числа активных центров в катализаторе и (2) увеличения собственной активности каждого активного центра или ансамбля таких центров. В то время как (1) достигается увеличением дисперсности катализаторов, для (2) необходимо выявлять факторы, обуславливающие удельную каталитическую активность разных материалов, и на основе этого искать пути её повышения.

Первый прообраз сернокислого ТЭ с платиновыми электродами сконструировал в 1842 году У. Гров [2], однако пик исследований в области ТЭ пришёлся на 60-е годы прошлого века, что стимулировалось космическими программами. До сих пор в качестве катализаторов кислородной и водородной реакций в ТЭ используют благородные металлы, в частности, Pt или сплавы на её основе [3], функционирующие

в кислой среде. Несмотря на их самую высокую среди известных материалов электрокаталитическую активность, высокая стоимость платиновых металлов и ограниченность их запасов в земной коре стимулируют поиск и разработку более дешёвых катализаторов с сопоставимой активностью и стабильностью. В этой связи наиболее привлекательными катализаторами кислородных реакций, которым и посвящена настоящая работа, представляются оксидные материалы на основе доступных переходных $3d$ -металлов [3], способные функционировать в щелочной среде. Для эффективной работы такие катализаторы требуют введения проводящих добавок, которые подробно обсуждаются в подразделе 1.2. В подразделах 1.3 и 1.4 затрагиваются проблемы корректного определения электрокаталитической активности, приводится сопоставление разных оксидных катализаторов и обсуждаются механизмы и «дескрипторы» активности кислородных реакций. В подразделе 1.5 коротко обсуждается вопрос о возможности реализации обеих кислородных реакций на одном и том же оксидном катализаторе.

1.2. Проводящие добавки для оксидных катализаторов кислородных реакций

1.2.1. Необходимость использования проводящих добавок

Очевидным осложнением при использовании большинства оксидных материалов в электрокатализе является их недостаточно высокая электронная проводимость. В таблице 1.1 приведены электропроводности некоторых материалов, исследуемых в качестве электрокатализаторов кислородных реакций. Только IrO_2 (и некоторые другие оксиды платиновых металлов) по проводимости не уступает металлам. Проводимость оксидов неблагородных металлов ниже на несколько порядков, хотя на 5 и более порядков выше, чем у диэлектриков.

Таблица 1.1. Удельное сопротивление (ρ) и удельная электропроводность (σ) некоторых материалов при комнатной температуре.

Материал	ρ , Ом м	σ , См м ⁻¹	Ссылка
Металлы			
Ag	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$6.2 \cdot 10^7$	[4]
Pt	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$9.3 \cdot 10^6$	[4]
Углеродные материалы			
С (графит, вдоль базисной грани)	$(3.9 \dots 4) \cdot 10^{-7}$	$(2.5 \dots 2.6) \cdot 10^6$	[4,5]
С (графитоподобные материалы)	$(2 \dots 20) \cdot 10^{-6}$	$(0.5 \dots 5) \cdot 10^5$	[4–6]
С (графит, по нормали к базисной грани)	$(1 \dots 15) \cdot 10^{-4}$	$(0.7 \dots 10) \cdot 10^3$	[4,5]
С (ацетиленовая сажа)	$(4.1 \dots 15) \cdot 10^{-4}$	$(0.7 \dots 2.4) \cdot 10^3$	[5,7]
С (алмаз)	$> 10^6 \dots 10^8$	$< 10^{-8} \dots 10^{-6}$	[5,6]
Оксиды			
IrO_2	$(3 \dots 5) \cdot 10^{-7}$	$(2 \dots 3) \cdot 10^6$	[8]
$\beta\text{-MnO}_2$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^3$	[9]
LaMnO_3	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^1$	[10]
LaCoO_3	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^1$	[10]
Co_3O_4	$1.7 \cdot 10^1$	$6.0 \cdot 10^{-2}$	[11]
NiO	$2.5 \cdot 10^2$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	[11]

Некоторое увеличение проводимости электродов на основе высокодисперсных оксидных катализаторов возможно путём введения в каталитический слой дополнительного компонента с заведомо большей собственной проводимостью – электропроводящей добавки. Обычно степень использования поверхности катализатора максимальна, если проводящая добавка сопоставима с катализатором по

дисперсности, и её количество в электродной композиции достаточно для того, чтобы частицы добавки окружали каждую частицу катализатора. В таком случае значительно улучшается электрический контакт между отдельными частицами катализатора. В ряде работ не исключается [12–15] также влияние добавки на электронную структуру оксидного катализатора, и, соответственно, его электропроводность. Добавку можно вводить как простым физическим смешением с катализатором [13,15–18], так и совместным химическим синтезом [19–21]. Проводящие добавки должны обладать высокой по сравнению с катализатором электронной проводимостью, высокой химической и электрохимической стабильностью в условиях функционирования электродной композиции, низкой стоимостью. Удовлетворяет этим требованиям лишь в определённой степени ограниченное число материалов, среди которых можно выделить большую группу углеродных добавок и немногочисленную группу неуглеродных материалов.

Достоинства и недостатки таких добавок подробно обсуждаются в подразделах 1.2.2 и 1.2.3. Однако их использование усложняет технологию приготовления электродов, особенно при высоких содержаниях добавок. Поэтому остаётся актуальной задача получения оксидных катализаторов с более высокой собственной проводимостью. Это возможно путём создания в кристаллической решётке катализатора искажений [22] или различного рода дефектов, например, катионных [23] или кислородных [10,24] вакансий.

1.2.2. Углеродные добавки

Со времён Ж. Лекланше, применившего в 1886 году в изобретённом им гальваническом элементе измельчённый ретортный уголь для увеличения проводимости электродов на основе MnO_2 [25], и по сей день самой широко применяемой (как в реальных электрохимических устройствах [1,3], так и на уровне фундаментальных исследований [12,26–28]) проводящей добавкой остаётся углерод. Его используют в форме самых разнообразных проводящих материалов (графит, активированные угли, углеродные сажи, углеродные нанотрубки и нановолокна, и т.д. [5,14,29–31]). Углеродные материалы известны большим разнообразием внутренней микроструктуры (размер квазиграфитовых кристаллитов, их упорядоченность и упа-

ковка), природы и концентрации функциональных групп на поверхности, адсорбционных свойств, пористости и площади поверхности, гидрофильности/гидрофобности, а также электрохимических свойств. Эти свойства зависят как от способа получения углеродного материала [5,29], так и от характера его последующей обработки, в том числе, от функционализации его поверхности [7,32–34].

Хотя графит является полупроводником [6,29], ширина его запрещённой зоны мала. При комнатной температуре проводимость графита близка к аналогичной для металлов (таблица 1.1). Структура идеального графита слоистая, что обуславливает анизотропию его электропроводности: в направлении, параллельном графеновым слоям, проводимость на 2-3 порядка выше, чем в ортогональном направлении. Графитоподобные материалы, у которых степень кристалличности меньше, чем у идеального графита, обладают более низкой электропроводностью, а разупорядоченные сажи – ещё более низкой. Кроме того, твёрдые графитоподобные материалы обладают хорошими смазочными свойствами [6], что благоприятствует их адгезии к частицам оксидных катализаторов при механическом смешивании.

При всех преимуществах углерода в качестве дешёвой и доступной проводящей добавки главным его серьёзным недостатком остаётся неустойчивость к анодному окислению. В таблице 1.2 перечислены основные полуреакции с участием углерода в щелочной среде. Значения стандартных потенциалов этих полуреакций находятся отрицательнее потенциала обратимого кислородного электрода (+1.229 В отн. СВЭ), т.е. термодинамически углерод способен окисляться не только при потенциалах анодного выделения кислорода, но и при потенциалах его катодного восстановления. Хотя перечисленные реакции при обычных условиях протекают с большим перенапряжением [29], их скорости могут оказаться значительными в реальных электрохимических устройствах, в которых кислородные реакции реализуются при более высоких температурах в ходе длительной эксплуатации.

Снижение активности катализаторов восстановления кислорода из-за окисления углеродной добавки (в том числе и в ТЭ) наблюдали в работах [35–37]. В зависимости от pH электролита, углерод при этом окисляется с образованием CO₂ или карбонатов, что в обоих случаях приводит к ухудшению контакта между частицами катализатора и проводящей добавки. В работе [38] проводили поляризацию инди-

видуальных углеродных материалов (активированных углей, сажи и графита) в концентрированных растворах H_2SO_4 , H_3PO_4 и KOH при 55-100°C и потенциале +1.1 В (ОВЭ), т.е. ниже равновесного кислородного, и также наблюдали окисление материалов до CO_2 (CO_3^{2-}) и образование кислородных групп на поверхности.

Таблица 1.2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций с участием углерода [39].

Полуреакция	E^0 , В (ОВЭ) при pH 14
$\text{C} + 4\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 4\text{OH}^-$	+0.132
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{C} + 4\text{OH}^-$	+0.206
$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{C} + 6\text{OH}^-$	+0.475
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{OH}^-$	+0.517
$\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{C} + 3\text{OH}^-$	+0.523

В условиях реакции выделения кислорода, протекающей при ещё более высоких потенциалах, анодное окисление углеродных материалов становится неизбежным. При этом состав продуктов окисления и выход O_2 сильно зависят от pH среды. В работах [40,41] показано, что при 50°C анодная поляризация графита током 15 мА см⁻² в кислой и нейтральной средах (pH 1-7) приводит к образованию CO_2 (92%), CO (6%) и O_2 (2%), в то время как в сильнощелочной среде (pH 13-14) – к образованию O_2 (96%) и CO_2 (4%). В работе [42] анодную поляризацию графита проводили при 20°C в гальваностатическом режиме при разных плотностях тока: при соответствующих им установившихся на электроде потенциалах +1.6...+2.4 В (ОВЭ) и pH 0.85-10 получено 90-95% CO_2 , 4% CO и 1-6% O_2 , в то время как при pH 13-14 и потенциалах +1.9...+2.1 В (ОВЭ) – только 10% CO_2 , 1% CO и 89% O_2 . Однако при дальнейшем увеличении потенциала до +2.4 В (ОВЭ) выход кислорода при pH 13-14 снижался до 60%. В случае ацетиленовой сажи [43] при потенциалах ниже 1.62 В (ОВЭ) в 30% KOH + 2% LiOH и 45°C основным компонентом анодного газа был CO_2 (55-80% CO_2 , 8-10% CO и 13-35% O_2), а при более высоких потенциалах – кислород (< 10% CO_2 , < 10% CO и > 80% O_2). Эксперименты с изотопной меткой ^{18}O показали [44], что источником кислорода в CO_2 , образующемся при анодном окислении угольного шлама (Нью-Мексико, США) в сернокислом растворе, являются молекулы воды, а не атомы кислорода, исходно присутствующие на поверхности углерода.

Как в кислых, так и в щелочных средах электроокисление углеродных мате-

риалов может сопровождаться образованием не только газообразных продуктов, но и темнокрашенных гуминовых кислот, фульвокислот и прочих органических соединений [5]. Например, при анодной поляризации графита спектральной чистоты в 1 М H_2SO_4 при 80°C и потенциалах +1.1...+1.55 В (ОВЭ) можно получить меллитовую кислоту с выходом по току 6-10% и выходом по массе материала анода 25-30% [45].

Управлять процессами анодного окисления углеродных материалов можно тремя способами: (1) путём выбора материала с подходящей микроструктурой, (2) проведением функционализации его поверхности, и (3) варьированием состава электролита, в котором должен эксплуатироваться материал.

(1) Обычно полагают, что скорость анодного окисления углеродного материала зависит, в первую очередь, от его микроструктуры: увеличивается по мере уменьшения кристаллической упорядоченности [5,46–51]. Идеальная кристаллохимическая структура графита с непрерывным рядом плоскопараллельных графеновых слоёв не достигается у широкого круга углеродных материалов, таких как сажи, коксы, активированные угли, стеклоуглерод (СУ), углеродные волокна и т.д. Подобные материалы моделируют структурами, состоящими из кристаллических пакетов или лент графеновых слоёв (рисунок 1.1). Эти пакеты или ленты могут быть обращены к раствору электролита как своими графеновыми плоскостями (*базисные грани*), так и краевыми плоскостями (*боковые грани*). На примере компактных материалов с сильно различающейся упорядоченностью (пирографит, СУ, углеситалл, графит) показано [52], что при pH 0.9-14 и анодных потенциалах +1.4...+2.2 В (ОВЭ) устойчивость углеродного материала к окислению тем больше, чем более совершенна его кристаллическая структура. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученные до и после 20-дневного окисления ацетиленовой сажи

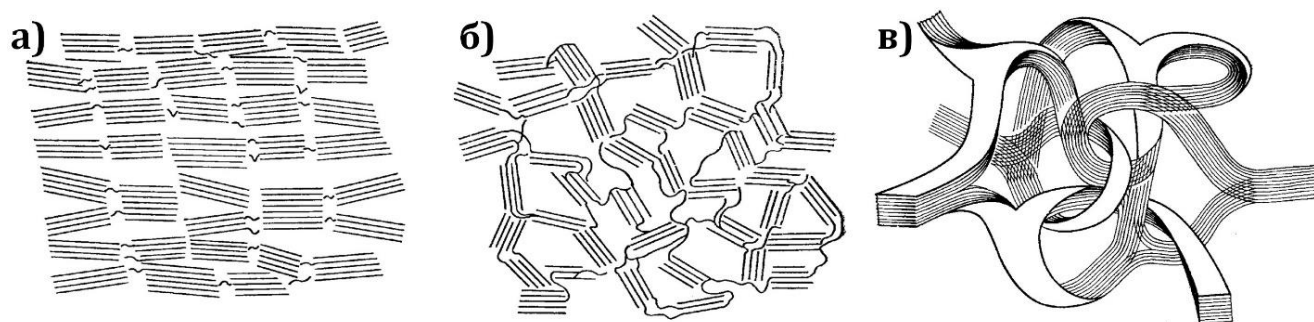


Рисунок 1.1. Пачечно-бахромчатая (а-б) и молекулярно-ленточная (в) модели микроструктуры углеродных материалов [29].

в 30% КОН при 55°C и потенциале +1.57 В (ОВЭ) [53], демонстрируют сохранение высокоупорядоченных графеновых слоёв и исчезновение окружающих их участков аморфного углерода, что в конечном счёте привело к потере массы ацетиленовой сажи более, чем на 50%. Это соответствует представлениям о том, что при окислении сажевых частиц происходит преимущественное выгорание их внутренней части с неупорядоченной структурой при сохранении внешней оболочки с более упорядоченной структурой [29]. В работе [54] проводили 10-часовое анодное окисление многостенных углеродных нанотрубок в 0.5 М H₂SO₄ при потенциале +1.8 В (ОВЭ), которое, по данным ПЭМ, привело к незначительному утоньшению их стенок. Авторы предполагают, что утоньшение связано с окислением участков менее упорядоченного углерода.

(2) Чтобы уменьшить скорость окисления углеродного материала, не изменяя его микроструктуры, проводят окислительную функционализацию поверхности. В результате поверхность боковых граней углерода покрывается кислородсодержащими функциональными группами (рисунок 1.2), которые тормозят дальнейшее окисление. Более окисленные материалы демонстрируют меньшую скорость анодного окисления, по крайней мере, при не очень высоких анодных потенциалах [29,55,56]. Имеются, однако, сведения и о том, что токи окисления углеродных саж (марок «Monarch 1300», «Mogul L», «Darco S51 RL», «Monarch 900», «Elftex 285», «Elftex 495», «Vulcan XC-72R», «Black Pearl 2000») увеличиваются с увеличением первоначального содержания кислорода на поверхности [57]. Авторы предполагают, что

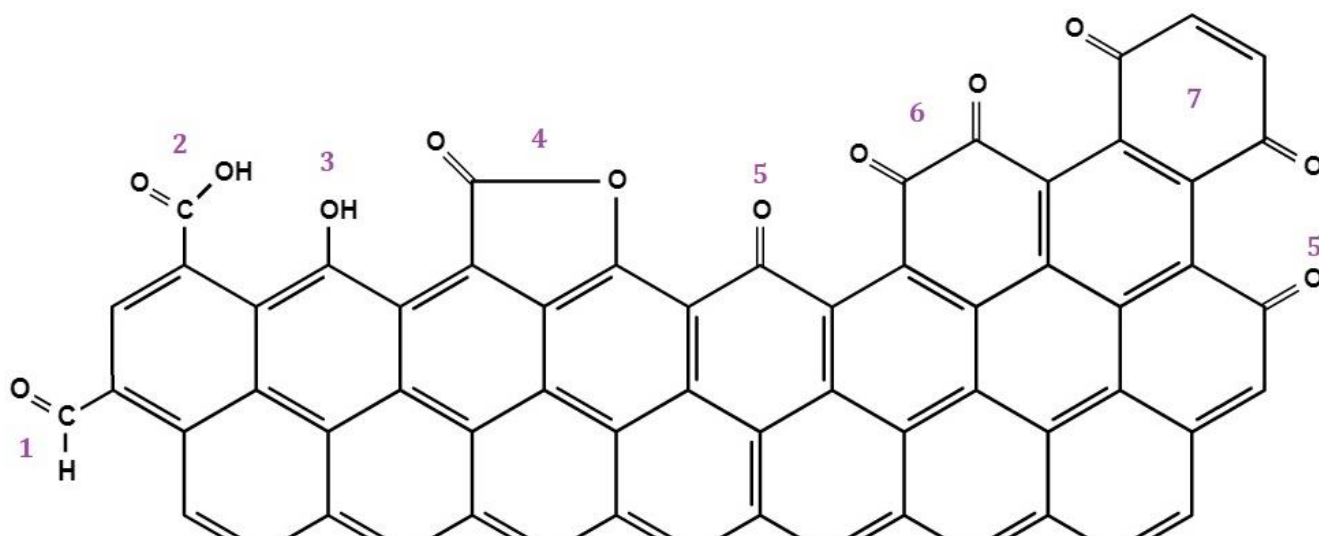


Рисунок 1.2. Примеры возможных кислородных функциональных групп на боковых гранях углеродной поверхности: 1 – альдегидная, 2 – карбоксильная, 3 – фенольная, 4 – лактонная, 5 – карбонильная, 6 – о-хинонная, 7 – п-хинонная.

кислородсодержащие группы, исходно присутствующие в сажах, и группы, образующиеся при электрохимической обработке, могут по-разному влиять на устойчивость к окислению. Окислительную функционализацию углеродной поверхности можно проводить разными способами, как «сухими», так и в растворе: например, окислением при нагревании газообразными O_2 , Cl_2 [32], кислородной плазмой [33] или концентрированными кислотами [34,58–60], слабым раствором H_2O_2 при комнатной температуре [61], а также анодной поляризацией в кислой или щелочной среде [7,56,62–64].

Поскольку многие кислородные группы на углеродной поверхности обладают свойствами редокс-систем [65], простым признаком их появления в результате функционализации может служить увеличение поляризационной ёмкости углеродной поверхности и изменение формы потенциодинамической кривой (рисунок 1.3): появляются редокс-пики, отвечающие обратимому перезаряду кислородсодержащих групп [5,29,66,67]. На углеродной поверхности могут одновременно присутствовать разные виды таких групп, редокс-пики которых перекрываются, образуя в целом пару(ы) очень широких пиков, как это показано на рисунке 1.3. Потенциалы редокс-пиков различных углеродных материалов отвечают интервалу +0.6...+1.1 В (ОВЭ) [5,29], что обычно связывают с перезарядом хиноноподобных групп. В работе [68] графитовый электрод, окисленный в 0.5 М КОН при +1.3 В (ОВЭ), при обработке смесью $HgBr_2 + C_2H_5ONa$ покрывался белым осадком, что является качественной реакцией на присутствие хиноноподобных групп. Помимо последних, редокс-активными могут быть гидроксильные, карбоксильные группы, а также их супрамолекулярные ассоциаты, имитирующие хиноноподобные структуры [69]. В щелочной среде редокс-пики кислородных групп оказываются гораздо менее выраженными, чем в кислой [29].

При сравнении ёмкостей углеродных материалов с литературными данными необходимо понимать, что общая поляризационная ёмкость состоит из ёмкости так называемого «двойного электрического слоя» (ДЭС) на границе раздела углерод/электролит и псевдоёмкости, связанной с перезарядом поверхностных групп. Последнюю можно оценить по площади, заключённой под соответствующими редокс-пиками на потенциодинамической кривой. «Двойнослойная» ёмкость оказывается сильно зависящей от микроструктуры углеродного материала [5,29] –

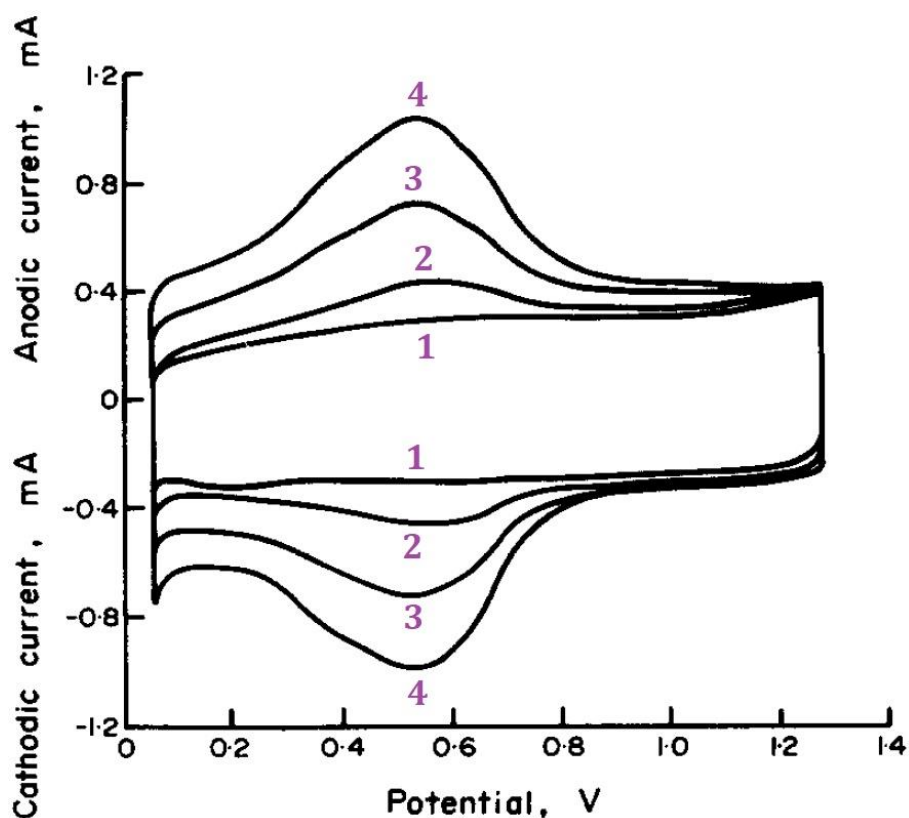


Рисунок 1.3. ЦВА, зарегистрированные в 1 М H_2SO_4 на углеродной саже марки «Vulcan XC-72», окисленной в 96% H_3PO_4 при 1.2 В и 160°C в течение: 1 – 0 мин; 2 – 5 мин; 3 – 60 мин; 4 – 250 мин [66]. Скорость развёртки потенциала 14 мВ/с. Потенциалы приведены в шкале ОВЭ.

главным образом, от соотношения базисных и боковых граней в нём.

Оказалось, что ёмкость «двойного электрического слоя» на базисной и боковой гранях различается более, чем на порядок. В работе [70] показано, что «двойно-слойная» ёмкость базисной грани высокоориентированного пиролитического графита практически не зависит от pH раствора и составляет около 3 мкФ см⁻². Уточнённые значения (1.9 мкФ см⁻² в 1 М KCl и 1.4 мкФ см⁻² в 0.5 М H_2SO_4) получены в работах [71,72]. Напротив, ёмкость боковой грани этого материала у разных авторов достигает 50 (в 0.9 М NaF), 60 (в 1 М KCl), 70-80 (в 0.5 М H_2SO_4) и 90 (в 1 М NaOH) мкФ см⁻² [71–73]. Большой разброс можно связать со сложностью приготовления химически чистой и кристаллически идеальной боковой грани [71]. В рамках моделей, представленных на рисунке 1.1, измеряемую «двойнослойную» ёмкость $C_{\text{дэс}}$ углеродных материалов можно упрощённо представить [74] в виде:

$$C_{\text{дэс}} = \theta C_{\text{баз}} + (1 - \theta) C_{\text{бок}}, \quad (1.1)$$

где $C_{\text{баз}}$ и $C_{\text{бок}}$ – «двойнослойные» ёмкости базисной и боковой граней углеродного

материала, θ и $(1 - \theta)$ – доли базисных и боковых граней в нём. Из такого представления следует, что если поверхность более графитированных материалов представлена базисными гранями (рисунок 1.1а), то они должны иметь меньшую ёмкость «двойного слоя», чем менее графитированные (рисунок 1.1б, в). Например, оценку доли базисных граней углеродных материалов по величинам измеряемой ёмкости проводили в работе [74]. В качестве величин ёмкостей базисной и боковой граней в ряде работ принимают ~ 1 и ~ 70 мкФ см⁻² соответственно [74,75]. Однако измеряемые величины ёмкости, помимо соотношения базисных и боковых граней, определяются также полнотой смачивания углеродной поверхности раствором электролита. На практике в электрохимических исследованиях используют углеродные материалы с удельной поверхностью ($S_{уд}$), варьируемой в очень широких пределах (от 0.1 до почти 3000 м² г⁻¹ [76–89]), но чаще всего с поверхностями в несколько десятков или сотен м² г⁻¹. Такие большие площади обусловлены наличием в углеродных материалах развитой системы пор, которые классифицируют по размерам как *микропоры* (до 2 нм), *мезопоры* (от 2 до 50 нм) и *макропоры* (от 50 нм и больше) [90]. Смачивание пор может быть затруднено как вследствие их малого размера, так и вследствие гидрофильности/гидрофобности их поверхности. Как правило, увеличить гидрофильность углеродной поверхности можно [7,33,59] проведением окислительной функционализации, описанной выше. Например, в работе [7] в качестве меры гидрофильности поверхности ацетиленовой сажи используется количество H₂O, адсорбированной на поверхность из газовой фазы. В результате пятиминутного окисления сажи постоянным током 6 мА г⁻¹ в 0.1 М КОН количество адсорбированной H₂O увеличилось в 4 раза, после чего не менялось, однако одновременно удельная поверхность сажи уменьшилась в 1.4 раза.

Стоит отметить, что в литературе предпринимались попытки оценить долю смоченной поверхности углеродных материалов только по величинам измеряемой ёмкости [91,92]. В работе [91] предполагают, что в растворах разных электролитов (на примере 1 М КОН и 0.5 М H₂SO₄) при условии полного смачивании поверхности «двойнослойные» ёмкости активированного угля марки «АГ-3» и термически обогащённого графита одинаковы и достигают 19 мкФ см⁻²_{БЭТ}, в то же время ёмкость сажи ХС-72 оказывается несколько меньшей – 15 мкФ см⁻²_{БЭТ}. Авторы предлагают руководствоваться этими значениями для определения доли смоченной поверх-

ности углеродных материалов. В работе [92] поляризационная ёмкость пяти углеродных саж (Colloidex-5, Conductex SC, Conductex 950, Raven 30 и Vulcan XC-72), предположительно, с полностью смоченной поверхностью составила $10 \text{ мкФ см}^{-2}_{\text{БЭТ}}$. К попыткам оценки доли смоченной поверхности, однако, следует относиться с осторожностью, особенно когда игнорируется микроструктура материала (соотношение базисных и боковых граней). Более того, величины емкостей в работе [91] получены при потенциалах $+0.2...+0.45 \text{ В (ОВЭ)}$ на материалах, прошедших окислительную обработку, а потому могут включать часть псевдоёмкости, обусловленной наличием на поверхности кислородсодержащих функциональных групп.

(3) Наконец, на скорость анодного окисления углеродного материала влияет не только его микроструктура или пассивация поверхности, но также концентрация или ионный состав электролита, в котором эксплуатируется материал. Так, увеличение концентрации Cl^- -ионов в растворе приводит к снижению скорости окисления графитовых анодов, при этом добавки SO_4^{2-} -иона, напротив, ускоряют их окисление [5,29]. Однако вряд ли можно использовать этот эффект в электрохимических устройствах в условиях работы кислородного электрода из-за побочной реакции выделения хлора вследствие окисления хлорид-ионов при анодной поляризации. Хотя небольшие добавки F^- -ионов позволяют заметно уменьшить выход по току хлорной реакции, при этом возрастает выход CO [93]. В работе [94] сообщается о снижении токов анодного окисления пироуглерода при $\text{pH } 10.5-11.5$ и потенциалах $+1.6...+2.0 \text{ В (ОВЭ)}$ в присутствии катионов стронция. Этот эффект усиливается с увеличением концентрации ионов стронция от 10^{-3} М до 10^{-1} М и снижается при уменьшении pH , и исчезает при $\text{pH } 7.5$. Методом радиоактивных индикаторов показано, что в указанных условиях имеет место адсорбция стронция на поверхности пироуглерода. С другой стороны, в процессе электроокисления углеродных материалов принимают участие молекулы воды, поэтому можно ожидать, что скорость окисления также будет зависеть от концентрации воды. Немногочисленные данные по электроокислению ацетиленовой сажи [5] и углеродной сажи марки «Neo Spectra» [95] в концентрированных растворах H_3PO_4 подтверждают, что скорость окисления саж увеличивается с разведением электролита. Анодное окисление углеродных материалов в устройствах с полимерной анион-проводящей мембраной, по-видимому, будет существенно отличаться от такового в устройствах с жидким щелочным элект-

тролитом.

Важно отметить, что окисление углеродной добавки при проведении кислородных реакций может также иметь и химическую природу. Один из стабильных интермедиатов реакции восстановления кислорода – пероксид водорода – способен окислять углерод в водных растворах до CO_2 [96], а также служить источником радикалов $\text{OH}^\bullet$, которые уже при комнатной температуре активно окисляют углерод до CO и CO_2 [97]. Образование радикалов не исключено и в процессе анодной поляризации углерода как при потенциалах ниже равновесного кислородного [98], так и более положительных [42,63,99,100], что также должно способствовать окислению углеродного материала. Также нельзя исключать возможности дополнительной генерации H_2O_2 и/или радикалов в присутствии оксидного катализатора. Скорость химического окисления углерода (как и электрохимического) зависит от микроструктуры материала и уменьшается с ростом его кристаллической упорядоченности [5,101–103]. Интересно отметить, что описанная выше окислительная функционализация углеродной поверхности приводит не только к снижению токов анодного окисления углерода и улучшению смачиваемости его поверхности, но и к увеличению скорости разложения на ней H_2O_2 [7,33], что может усилить вклад химической составляющей в окисление углеродного материала из-за связанной с этим генерации радикалов $\text{OH}^\bullet$.

1.2.3. Неуглеродные добавки

В предыдущем подразделе было продемонстрировано, что окисление углеродных материалов наблюдается уже при потенциалах ниже равновесного кислородного (+1.229 В отн. ОВЭ), а при более высоких значительно ускоряется. Это обстоятельство побуждает к поиску альтернативных проводящих добавок для катализаторов кислородных реакций. В литературе, однако, имеется крайне мало сведений, посвящённых этому вопросу.

Стандартные потенциалы систем металл/ион металла наиболее высоки для благородных металлов, среди которых в отсутствие комплексообразователя самым стабильным является золото. Значения стандартных потенциалов основных полуреакций с участием золота в щелочной среде приведены в таблице 1.3. Как можно

видеть, золото (в отличие от многих других металлов) стабильно при потенциалах восстановления кислорода. При этом наименьший термодинамический потенциал редокс-системы $\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}$ превосходит соответствующий потенциал для углерода (таблица 1.2) более, чем на 1 В, а потенциал обратимого кислородного электрода – на 221 мВ. На практике с заметной скоростью реакция выделения кислорода на оксидных катализаторах протекает при перенапряжениях заметно бóльших, чем 221 мВ, т.е. уже в области термодинамической неустойчивости золота. В любом случае, очень высокая стоимость золота не позволяет рассматривать его как альтернативу углеродным добавкам для практического использования, несмотря на более высокую электрохимическую (и химическую) стабильность и отличную электропроводность. Очень редкие примеры [20,27] фундаментальных работ подтверждают, что при добавлении золота к полупроводниковым катализаторам кислородных реакций наблюдаемая активность последних увеличивается. Так, в работе [20] добавление золота (менее 5%) к $\alpha\text{-MnO}_2$ позволило увеличить активность в реакции АВК в 0.1 М КОН и потенциалах +1.65...+1.85 В (ОВЭ) в 6 раз. В работе [27] добавление золота в количестве 17 масс.% к $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ увеличило активность в реакции КВК в 1 М КОН при потенциалах +0.8...+0.85 В (ОВЭ) также в 6 раз. Однако добавление к этому катализатору вместо золота такого же количества ацетиленовой сажи привело к увеличению активности в 10 раз, а добавление углеродных нанотрубок – в 42 раза. Более выраженный эффект в случае углеродных добавок, чем в случае Au, мог быть связан как с тем, что при равных массах их было взято больше по объёму, так и с более сильной адгезией углеродных частиц на частицах катализатора. Последнее свойство углеродных материалов выгодно отличает их от металлических добавок. Более того, при анодной поляризации металлические добавки в щелочной среде окисляются с образованием полупроводниковых оксидных плёнок, в то время как углерод окисляется с образованием отводимых в раствор газообразных или водорастворимых продуктов, сохраняя свои проводящие свойства, что также выгодно отличает его от металлов.

По-видимому, реальной альтернативы углеродным материалам для использования в качестве проводящих добавок не существует. Оксиды на основе платиновых металлов, обладающие проводимостью, близкой к металлической (таблица 1.1), не могут заменить углерод ввиду очень высокой стоимости, причём некоторые

из них сами по себе являются хорошими катализаторами выделения кислорода, на замену которых и направлена разработка более дешёвых оксидных катализаторов. Ещё один класс проводящих веществ – электропроводящие полимеры – вряд ли может сравниться с углеродом по химической и электрохимической стабильности в условиях работы реальных электрохимических устройств, хотя попытки в этом направлении предпринимались [105].

Таблица 1.3. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций с участием золота [4,104].

Полуреакция	E^0 , В (ОВЭ) при pH 14
$Au(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Au + 3OH^-$	+1.450
$H_2AuO_3^- + H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Au + 4OH^-$	+1.796
$HAuO_3^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Au + 5OH^-$	+2.059

На этом фоне весьма рискованными кажутся работы, посвящённые металлическому серебру в качестве проводящей добавки для оксидных катализаторов кислородных реакций. И если эксплуатация серебряной добавки при больших перенапряжениях восстановления кислорода не вызывает опасений (см. редкие примеры [106–108]), то работы по выделению кислорода на серебросодержащих каталитических композициях выглядят неубедительными [109–117]. В таблице 1.4 приведены стандартные потенциалы полуреакций с участием серебра. Как можно видеть, во всей области потенциалов выделения кислорода серебро термодинамически устойчиво только в форме оксидных соединений. Оксид Ag_2O является полупроводником p -типа [118–120] с электропроводностью порядка 10^{-6} См m^{-1} (при 20°C) [121], а оксид AgO ($Ag^{+1}Ag^{+3}O_2$) – полупроводником n -типа [119,120] с электропроводностью 10...70 См m^{-1} (при 20°C) [121,122] (гораздо большее значение 8333 См m^{-1} получено в работе [123]). В работе [119] наблюдали возрастание сопротивления серебряного электрода в области роста плёнки Ag_2O и снижение по мере образования AgO . Хотя сверхстехиометричное обогащение кислородом (акцептором электронов) Ag_2O увеличивает его электропроводность, оно одновременно ускоряет интенсивное образование AgO [118]. Оба оксида обладают также заметной растворимостью в концентрированных щелочах (10^{-4} М в случае AgO [124], а в случае Ag_2O ещё больше [125]). В работах [126–128] показано, что при анодном окислении серебра в 0.1 М КОН при потенциалах +1.1...+1.3 В (ОВЭ) образуются не только фазовые оксиды серебра, но и

его растворимые гидроксокомплексы. Говорить о том, что реакции окисления серебра являются кинетически заторможенными, не приходится, поскольку методом масс-спектропии доказано [129], что в 0.05 М NaOH серебро окисляется с заметной скоростью уже при потенциале около +1.1 В (ОВЭ).

Таблица 1.4. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций с участием серебра [4,39,104].

Полуреакция	E^0 , В (ОВЭ) при pH 14
$Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + 2OH^-$	+1.168
$2AgO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ag_2O + 2OH^-$	+1.430
$2Ag_2O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2AgO + 2OH^-$	+1.565
$Ag_2O_2 + 2H_2O + e^- \rightleftharpoons 2Ag + 4OH^-$	+1.802
$AgO^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons Ag + 2OH^-$	+2.220

Хотя в ряде работ [109–117] авторы заявляют об увеличении каталитической активности электродных композиций на основе оксидных катализаторов выделения кислорода в присутствии серебра, вывод этот сделан только на основании того, что анодные токи серебрясодержащих каталитических композиций имеют бóльшую величину по сравнению с токами тех же композиций в отсутствие серебра. Как показано выше, увеличение анодных токов может быть связано с окислением серебра при потенциалах выделения кислорода. В работе [110] на композиции Co_3O_4/Ag при потенциале +1.8 В (ОВЭ) в 1 М LiOH наблюдали трёхкратное снижение анодного тока в течение первых 5 минут потенциостатической поляризации, а по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) – практически полное исчезновение серебряных частиц после 200 циклов переменной поляризации при +0.3 и +1.8 В (ОВЭ). Несмотря на это, авторы сообщают об «отличной стабильности» композита, а факт растворения серебра не принимают во внимание, ориентируясь только на величины анодных токов. Спустя год этот же авторский коллектив методом масс-спектропии показал [111], что количество кислорода, выделяемое на Co_3O_4/Ag в 1 М LiOH при потенциалах до +1.8 В (ОВЭ), не превышает количества кислорода, выделяемого на этой композиции в отсутствие серебра. Также методом рентгеновской дифракции авторы доказали образование Ag_2O и AgO после анодной поляризации композиции и признали, что серебро не может увеличивать проводимость электродного материала по причине своего окисления [111]. Об обнаружении

оксидов серебра после анодной поляризации композиции $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ сообщается также в работе [117]. Авторы работы [130] утверждают, что порошок наночастиц серебра сам по себе может служить хорошим катализатором реакции АВК, целиком приписывая наблюдаемый анодный ток выделению кислорода.

Нельзя полностью исключить, что частицы катализатора в местах их контакта с частицами серебра экранируют последние от окисления, отчего электропроводящий эффект серебра сохраняется. Однако необходимо в таком случае применять дополнительные методы исследования, позволяющие однозначно относить измеряемые токи к процессам выделения кислорода и/или окисления серебра. Это также касается и добавок на основе углерода, анодный ток окисления которых вносит вклад в общий измеряемый ток на каталитической композиции.

1.3. Реакция восстановления кислорода

1.3.1. Корректное определение каталитической активности

Полупроводниковые оксидные катализаторы, в отличие от металлов, приходится использовать в композиции с проводящими добавками, поэтому вопрос о корректном определении электрокаталитической активности таких композиций оказывается ключевым для сравнения активности разных оксидных катализаторов.

После выбора подходящей проводящей добавки (раздел 1.2) необходимо оптимизировать её содержание в электродной композиции. В литературе имеются примеры экспериментального решения этого вопроса. Наибольшая активность композиции в КВК и максимально близкое к 4 общее число переносимых в этой реакции электронов ($n_{\text{КВК}}$) достигнуты в случаях: перовскита $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.98}\text{MnO}_3$ и углеродной добавки Vulcan XC-72 – при содержании добавки 50 масс.% [131]; перовскитов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ и ацетиленовой сажи – при содержании добавки 55 масс.% [132] и 50 масс.% [27] соответственно; перовскита LaMnO_3 и функционализированной добавки Vulcan XC-72 – при её содержании 50 [21] и 60 масс.% [133]; перовскита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и допированного S и N графена – при содержании последнего 80 масс.% [134]; перовскита $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ и сажи KB-600JD – при содержании сажи 50 масс.% [135]; оксида $\alpha\text{-MnO}_2$ и Ag – при содержании металла 50 масс.% [108]. Однако в приведённых примерах не проводили выделения вклада добавки в наблюдаемую активность. Более аккуратное исследование, с независимым определением активности добавки и её вычитанием из активности композиции, проведено в работе [16]. Для смесей углерода «Сибунит-152» и перовскита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ активность оксида, рассчитанная на единицу его поверхности, увеличивалась с ростом содержания добавки до 50 масс.%, а при более высоких содержаниях практически не изменялась. Напротив, в случае перовскита LaCoO_3 активность в аналогичной серии продолжала увеличиваться вплоть до 90 масс.% добавки. Точный состав оптимальной композиции зависит от собственной электропроводности каждого компонента и микроструктурных параметров, и должен быть установлен экспериментально для конкретной пары «катализатор/добавка». При фиксированном составе «катализатор/добавка» активность композиции может быть разной у одинаковых катализаторов с разными углеродными добавками [27,74,136–138].

Следует также заметить, что в некоторых случаях экспериментальное определение активности оксидов в оксид/углеродных композициях невозможно. Это происходит в тех случаях, когда активность углеродных материалов в восстановлении O_2 до H_2O_2 (HO_2^-) сопоставима или выше, чем таковая для оксидов. Тем не менее, увеличение тока КВК происходит за счет электрокатализа восстановления H_2O_2 (HO_2^-) на оксиде переходного металла (тогда как большинство углеродных материалов в этой реакции неактивно) – см. подраздел 1.3.4.

Для выражения удельной каталитической активности в реакции КВК используют кинетический ток (или его плотность $j_{кин}$) восстановления кислорода при фиксированном перенапряжении (η) или перенапряжение, отвечающее фиксированному кинетическому току. В интервале перенапряжений, представляющем интерес для катодов ТЭ, при проведении исследований в водных растворах электролитов обычно наблюдается смешанный ток. Поэтому для извлечения кинетического тока в подавляющем большинстве случаев используют методы ВДЭ и ВДЭК. Последний является мощным дополнением к методу ВДЭ, позволяющим количественно детектировать стабильный интермедиат КВК – H_2O_2 . Теория этих методов давно и хорошо развита [139–141]. Кинетический ток должен быть исправлен на независимо измеренный вклад проводящей добавки и отнормирован на истинную поверхность катализатора или, если она неизвестна, на его массовую загрузку. Удовлетворительная методика определения активности в реакции КВК описана в работе [16]. Для определения истинной поверхности дисперсных оксидных катализаторов в большинстве случаев используют метод низкотемпературной адсорбции инертного газа, предложенный в 1938 году Брунауэром, Эмметом и Теллером (метод БЭТ) [142]. Адсорбцию азота используют в случае материалов с высокой удельной поверхностью, а адсорбцию аргона или криптона – с низкой. Оценку истинной поверхности проводят и другими способами, например, по емкостным токам или по величинам адсорбции ионов, каждый из этих способов не лишён недостатков [10,143].

1.3.2. Катализаторы на основе платины

Поскольку оксидные катализаторы восстановления кислорода разрабатываются как альтернатива дорогостоящим катализаторам на основе Pt, полезно иметь

представление о типичных величинах каталитической активности $j_{\text{кин}}$ платиновых катализаторов. Их краткий обзор представлен в таблице 1.5.

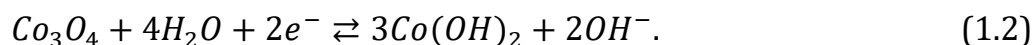
Из таблицы 1.5 следует, что удельная активность платины по данным разных авторов различается в несколько раз. На $j_{\text{кин}}$ влияют как размер частиц Pt, эффекты кристаллографии поверхности и её дефектности, так и экспериментальные неточности (корректность определения истинной поверхности, неопределённость в температуре ($t^{\circ}\text{C}$) проведения эксперимента, возникновение диффузионного скачка потенциала $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ при использовании электрода сравнения с раствором, отличным от рабочего, чистота растворов и катализаторов). Для дисперсных Pt катализаторов, используемых на углеродных носителях, также необходимо, строго говоря, учитывать каталитический вклад самого носителя, которым можно пренебречь в кислой, но не в щелочной среде. Хотя активность углеродных материалов гораздо ниже, чем Pt, слишком большое содержание углерода в Pt/C может вносить заметный вклад. В качестве ориентировочного значения для сравнения с данными в 0.1–1 М щелочных растворах можно использовать величину $\sim 200 \text{ мкА см}^{-2}_{\text{Pt}}$ при +0.9 В (ОВЭ) [16,144].

Таблица 1.5. Сравнение электрокаталитической активности (по убыванию) платиновых катализаторов в реакции КВК. Обозначения в таблице: КТ – комнатная температура, «?» – соответствующие сведения отсутствуют в цитируемой работе, «—» – добавку не вводили или соответствующая поправка не требуется.

Катализатор	Носитель (его содержание, масс.%)	Электролит	$t^{\circ}\text{C}$	Поправка на вклад до- бавки	Поправка на $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$	$j_{\text{кин}}^{0.9 \text{ В (ОВЭ)}},$ $\text{мкА см}^{-2}_{\text{Pt}}$	$j_{\text{кин}}^{0.9 \text{ В (ОВЭ)}},$ $\text{А г}^{-1}_{\text{Pt}}$	$n_{\text{КВК}}$	$b_{\text{при данном } \eta \text{ в В}},$ мВ дек^{-1}	Ссылка
Pt	—	0.1 М КОН	?	—	да	794	—	?	60 _{0.36–0.46}	[145]
Pt/C	С (54%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	350	200	4	~ 60 _{0.38–0.48}	[146]
Pt/C	С (60%)	1 М NaOH	25	нет	—	263	41	3.9	77 _{0.31–0.35}	[17]
Pt/C	Vulcan XC-72 (80%)	0.1 М HClO ₄	КТ	?	—	235	156	?	?	[147]
Pt/C	С (60%)	1 М NaOH	25	нет	—	190	42	~ 4	75 _{0.31–0.36}	[16]
Pt	—	0.1 М КОН	КТ	—	—	179	—	4	~ 60 _{0.26–0.31}	[144]
Pt/C	Vulcan XC-72R (80%)	0.1 М КОН	КТ	нет	нет	160	100	?	$\sim 60_{\text{мал. } \eta}$ $\sim 120_{\text{больш. } \eta}$	[148]
Pt/C	С криогель (? %)	0.1 М NaOH	25	?	—	91	—	~ 4	66 _{0.36–0.46} 129 _{0.53–0.68}	[149]
Pt	—	0.1 М КОН	25	—	—	71	—	~ 4	63 _{0.23–0.36} 240 _{0.4–0.63}	[150]
Pt	—	0.1 М NaOH	25	—	—	58	—	~ 4	61 _{0.36–0.46} 117 _{0.53–0.68}	[149]

1.3.3. Оксидные катализаторы на основе неблагородных металлов

Детальное сравнение оксидных катализаторов КВК на основе неблагородных металлов проведено в таблице 1.6. Наибольшее число работ по оксидам для КВК посвящено соединениям со структурой перовскита, за ними с большим отрывом следуют шпинели и простые оксиды. Самые активные катализаторы при комнатной температуре из каждой группы – перовскит $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с кислородной сверхстехиометрией и оксид $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ – в 0.1–1 М щелочных растворах демонстрируют схожие величины активности, всего лишь в 3 раза уступающие аналогичной активности Pt; самая активная шпинель Mn_3O_4 уступает платине гораздо сильнее – не менее, чем в 12 раз. Оксидные катализаторы восстанавливают кислород по стадийному механизму с промежуточным образованием H_2O_2 . Исследование активности КВК на оксидных катализаторах зачастую не сопровождается исследованием их электрохимической стабильности и проводится в интервале потенциалов вплоть до 0 В (ОВЭ). При таких низких потенциалах, которые, к тому же, не отвечают условиям работы катализатора КВК в ТЭ, возможно необратимое восстановление оксидных катализаторов, сопровождающееся разрушением их кристаллической структуры [151,152], а потому приводимые величины активности не могут быть отнесены к исходным составам. Например, шпинель Co_3O_4 термодинамически способна восстанавливаться уже при потенциале +0.738 В (ОВЭ) [152]:



В работе [153] методом ПЭМ обнаружено, что при катодной поляризации перовскитов $\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.9, 0.95, 1$) до 0 В (ОВЭ) поверхность их частиц покрывается тонким аморфным слоем, состоящим, по-видимому, из оксидов или гидроксидов Co и Fe. Вопрос о стабильности катализатора не менее важен, чем об активности, и должен быть тщательно изучен для каждого конкретного катализатора перед определением активности. Важным дополнительным тестом является форма ЦВА катализатора в растворе фона: признаком деградации может служить нарушение баланса заряда на катодном и анодном ходе такой кривой и изменение ее формы при изменении интервала циклирования потенциала.

Таблица 1.6. Сравнение электрокаталитической активности оксидных катализаторов на основе неблагородных металлов в реакции КВК. Данные таблицы отсортированы по классам оксидных катализаторов, концентрации электролита и величинам удельной активности. Обозначения в таблице: «Е» – интервал потенциалов, в котором проводили кислородную реакцию; КТ – комнатная температура, «?» – соответствующие сведения отсутствуют в цитируемой работе, «—» – добавку не вводили или соответствующая поправка не требуется.

№	Катализатор	$S_{уд}$ м ² г ⁻¹	Проводящая добавка (её содержание, масс.%)	Электролит	t°С	Поправка на вклад добавки	Поправка на $\Delta\phi_{диф}$	Е, В (ОВЭ)	$j_{кин}^{0.9 В (ОВЭ)}$, мкА см ⁻² оксида	$j_{кин}^{0.9 В (ОВЭ)}$, А г ⁻¹ оксида	$n_{КВК}$	b при данном η в В, мВ дек ⁻¹	Ссылка
Перовскиты													
1	LaMnO _{3+δ}	0.5	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	61	0.3	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
2	LaNiO ₃	3.5	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	?	да	0.7...1.0	40	1.6	~4	~60 _{0.28-0.38}	[146]
3	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	4.2	S,N-графен (80%)	0.1 М КОН	20	да	нет	0.35...1.1	38	1.6	~3.9	104 _{0.33-0.43}	[134]
4	La _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.9} Ni _{0.1} O _{2.94}	2.0	—	0.1 М КОН	?	—	нет	0.2...1.1	24.2	0.48	~3.9	~68 _{0.33-0.38}	[154]
5	LaNiO _{3-δ}	4	Vulcan XC-72R (17%)	0.1 М КОН	?	?	—	0.6...1.1	20	0.8	~4	?	[155]
6	La _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}	3.3	—	0.1 М КОН	?	—	нет	0.2...1.1	16.9	0.55	?	?	[154]
7	La _{0.5} Ca _{0.5} MnO _{3-δ}	2.1	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	13.5	0.28	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
8	La _{0.5} Sr _{0.5} MnO _{3-δ}	2.1	—	0.1 М КОН	?	—	нет	0.2...1.1	11.7	0.24	?	?	[154]
9	LaMnO _{3+δ}	24.8	Vulcan XC-72 (17%)	0.1 М КОН	20	да	нет	0.35...1.2	11.4	2.83	4	?	[156]
10	La _{0.7} (Sr _{0.1} Pd _{0.211})MnO ₃	10.1	Vulcan XC-72 (50%)	0.1 М КОН	?	нет	—	0.2...1.2	9.8	0.99	~4	94 _{0.4-0.43}	[157]
11	La _{0.7} (Sr _{0.15} Pd _{0.154})MnO ₃	14.5	Vulcan XC-72 (50%)	0.1 М КОН	?	нет	—	0.2...1.2	7.8	1.13	~4	87 _{0.4-0.43}	[157]
12	La _{0.7} (Sr _{0.2} Pd _{0.1})MnO ₃	12.3	Vulcan XC-72 (50%)	0.1 М КОН	?	нет	—	0.2...1.2	5.5	0.68	~4	88 _{0.4-0.43}	[157]
13	LaMnO ₃	16.4	Vulcan XC-72 (17%)	0.1 М КОН	20	да	нет	0.35...1.2	5.5	0.90	4	?	[156]
14	La _{0.7} Pd _{0.312} MnO ₃	13.4	Vulcan XC-72 (50%)	0.1 М КОН	?	нет	—	0.2...1.2	4.5	0.61	~4	95 _{0.4-0.43}	[157]
15	LaNiO _{3-δ}	13	Vulcan XC-72R (17%)	0.1 М КОН	?	?	—	0.6...1.1	3	0.4	~4	?	[155]
16	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	12.5	Vulcan XC-72 (50%)	0.1 М КОН	?	нет	—	0.2...1.2	1.7	0.21	~4	93 _{0.4-0.43}	[157]
17	(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{0.98} MnO ₃	13.8	Vulcan XC-72 (50 %)	0.1 М КОН	КТ	да	—	0.1...1.1	1.4	0.19	~3.9	92 _{0.43-0.46}	[131]
18	B-LaMnO ₃	8.3	Super P (50%)	0.1 М КОН	?	нет	нет	0.1...1.0	1.4	0.12	~4	?	[158]
19	(La _{0.6} Sr _{0.4}) _{0.98} MnO ₃	13.0	Vulcan XC-72 (50 %)	0.1 М КОН	КТ	да	—	0.1...1.1	1.3	0.17	~3.9	93 _{0.43-0.46}	[131]
20	LaMnO ₃	11.1	Super P (50%)	0.1 М КОН	?	нет	нет	0.1...1.0	1.1	0.12	~4	?	[158]
21	LaCoO ₃	0.7	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	< 10	< 1	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]

№	Катализатор	$S_{уд}$ м ² г ⁻¹	Проводящая добавка (её содержание, масс.%)	Электролит	t°С	Поправка на вклад добавки	Поправка на $\Delta\phi_{диф}$	E, В (ОВЭ)	$j_{кин}^{0.9 В (ОВЭ)}$, мкА см ⁻² оксида	$j_{кин}^{0.9 В (ОВЭ)}$, А г ⁻¹ оксида	$n_{КВК}$	b при данном η в В, мВ дек ⁻¹	Ссылка
22	LaMnO ₃	0.6	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	< 10	< 1	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
23	LaCu _{0.5} Mn _{0.5} O _{3-δ}	1.1	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	?	да	0.4...1.0	≪ 10	≪ 1	~4	~60 _{0.43-0.53}	[146]
24	La _{0.75} Ca _{0.25} FeO _{3-δ}	1.8	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	?	да	0.7...1.0	≪ 10	≪ 1	?	~70 _{0.5-0.55}	[146]
25	La _{0.5} Ca _{0.5} CrO _{3-δ}	4.9	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	≪ 10	≪ 1	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
26	LaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	1.1	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	≪ 10	≪ 1	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
27	LaCrO ₃	1.1	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	≪ 10	≪ 1	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
28	LaFeO ₃	0.9	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	≪ 10	≪ 1	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
29	La _{0.5} Ca _{0.5} FeO _{3-δ}	1.1	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	≪ 10	≪ 1	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
30	La _{0.5} Ca _{0.5} CoO _{3-δ}	1.6	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	≪ 10	≪ 1	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
31	La ₄ Ni ₃ O ₁₀	1.6	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	≪ 10	≪ 1	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
32	La ₂ NiO ₄	1.2	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.6...1.0	≪ 10	≪ 1	~4	~60-70 _{мал. η}	[18]
33	(La _{0.8} Sr _{0.2}) _{0.98} MnO ₃	13.5	Vulcan XC-72 (50 %)	0.1 М КОН	КТ	да	—	0.1...1.1	0.9	0.12	~3.9	93 _{0.43-0.46}	[131]
34	La _{0.95} Ag _{0.05} FeO _{3-δ}	23.4	С (50%)	0.1 М КОН	КТ	нет	нет	0.3...1.0	0.9	0.22	~4	70 _{0.4-0.43}	[159]
35	LaMnO ₃	20.3	С «Super P» (50%)	0.1 М КОН	?	нет	нет	0.1...1.0	0.59	0.12	~4	?	[158]
36	(La _{0.5} Sr _{0.5}) _{0.98} MnO ₃	17.6	Vulcan XC-72 (50 %)	0.1 М КОН	КТ	да	—	0.1...1.1	0.5	0.09	~3.9	100 _{0.43-0.46}	[131]
37	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	10	Ацет. сажа (44%)	0.1 М КОН	КТ	да	—	0.1...0.9	< 0.4	< 0.04	~3.5	~65 _{0.38-0.48}	[132]
38	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	14.4	Vulcan XC-72 (50 %)	0.1 М КОН	КТ	да	—	0.1...1.1	0.2	0.02	~3.9	117 _{0.43-0.46}	[131]
39	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	10	—	0.1 М КОН	КТ	—	—	0...1.0	~ 0	~ 0	~2.8	64 _{0.5-0.55} 106 _{0.55-0.6}	[160]
40	La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	5.6	Vulcan XC-72R (25%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.4...1.1	~ 0	~ 0	~2	?	[161]
41	La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ}	4.7	Vulcan XC-72R (25%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.4...1.1	~ 0	~ 0	~4	?	[161]
42	La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.6} Fe _{0.4} O _{3-δ}	6.8	Vulcan XC-72R (25%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.4...1.1	~ 0	~ 0	~3	?	[161]
43	La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	5.5	Vulcan XC-72R (25%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.4...1.1	~ 0	~ 0	~3.5	?	[161]
44	La _{0.8} Sr _{0.2} FeO _{3-δ}	7.2	Vulcan XC-72R (25%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.4...1.1	~ 0	~ 0	~2	?	[161]
45	La _{0.8} Sr _{0.2} CoO _{3-δ}	5.7	Vulcan XC-72R (25%)	0.1 М КОН	КТ	нет	да	0.4...1.1	~ 0	~ 0	~4	?	[161]
46	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	?	Ацет. сажа (50%)	0.1 М КОН	КТ	нет	нет	0.15...1.0	?	1.0	~4	?	[162]
47	La _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.6} Ni _{0.4} O _{3-δ}	?	—	0.1 М КОН	?	—	нет	0.2...1.1	?	0.24	?	?	[154]
48	La _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.7} Ni _{0.3} O _{3-δ}	?	—	0.1 М КОН	?	—	нет	0.2...1.1	?	0.16	?	?	[154]
49	La _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.4} Ni _{0.6} O _{3-δ}	?	—	0.1 М КОН	?	—	нет	0.2...1.1	?	0.12	?	?	[154]

№	Катализатор	$S_{уд}$ м ² г ⁻¹	Проводящая добавка (её содержание, масс.%)	Электролит	t°С	Поправка на вклад добавки	Поправка на $\Delta\phi_{диф}$	E, В (ОВЭ)	$j_{кин}^{0.9 В (ОВЭ)},$ мкА см ⁻² оксида	$j_{кин}^{0.9 В (ОВЭ)},$ А г ⁻¹ оксида	$n_{КВК}$	b при данном η в В, мВ дек ⁻¹	Ссылка
50	La _{0.2} Sr _{0.8} MnO ₃	2.5	—	1 М КОН	КТ	—	—	0...1.3	27	0.7	~2.7	?	[163]
51	La _{0.4} Sr _{0.6} MnO ₃	6.2	—	1 М КОН	КТ	—	—	0...1.3	24	1.5	~3.6	?	[163]
52	La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃	20	Сибунит-152 (50%)	1 М NaOH	25	да	—	0.65...1.1	19	3.8	~3.7	30-50 _{мал. η}	[17]
53	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	4.2	—	1 М КОН	КТ	—	—	0...1.3	10	0.4	~2.7	?	[163]
54	PrMnO ₃	18	Сибунит-152 (50%)	1 М NaOH	25	да	—	0.65...1.1	10	1.8	~3.7	30-50 _{мал. η}	[17]
55	LaMnO ₃	14	Сибунит-152 (50%)	1 М NaOH	25	да	—	0.65...1.1	9	1.3	~3.8	30-50 _{мал. η}	[17]
56	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	17	Сибунит-152 (60%)	1 М NaOH	25	да	—	0.45...1.1	8.6	1.46	< 4	?	[16]
57	La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	9.6	—	1 М КОН	КТ	—	—	0...1.3	4	0.4	~2.7	?	[163]
58	La _{0.6} Ca _{0.4} CoO _{3-δ}	10	Ацет. сажа (50%)	1 М КОН	?	нет	нет	0.4...1.0	3.6	0.36	~3.9	78 _{0.45-0.55}	[27]
59	LaCoO ₃	10	Сибунит-152 (60%)	1 М NaOH	25	да	—	0.45...1.1	3.3	0.33	< 4	?	[16]
60	La _{0.6} Ca _{0.4} CoO _{3-δ}	30	Vulcan XC-72 (60%)	1 М КОН	23	да	—	0.4...1.2	1.1	0.34	~4	66 _{0.38-0.48}	[164]
61	LaMnO ₃	2.6	—	1 М КОН	КТ	—	—	0...1.3	< 1	< 0.1	~2.4	?	[163]
62	SrMnO ₃	1.7	—	1 М КОН	КТ	—	—	0...1.3	< 1	< 0.1	~2.4	?	[163]
63	LaMnO ₃	?	Vulcan XC-72 (50%)	1 М NaOH	КТ	да	нет	0.1...1.1	?	0.77	~4	?	[21]
64	Pr _{0.6} Ca _{0.4} MnO ₃	11.2	Сажа EC600JD (41%)	8 М КОН	60	нет	—	0.75...1.2	~ 259	~ 29	?	?	[165]
65	Pr _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃	11.0	Сажа EC600JD (41%)	8 М КОН	60	да	—	0.75...1.2	214	23.5	?	?	[165]
66	Pr _{0.4} Ca _{0.6} MnO ₃	13.8	Сажа EC600JD (41%)	8 М КОН	60	нет	—	0.75...1.2	~ 196	~ 27	?	?	[165]
67	Pr _{0.2} Ca _{0.8} MnO ₃	13.0	Сажа EC600JD (41%)	8 М КОН	60	нет	—	0.75...1.2	~ 162	~ 21	?	?	[165]
68	CaMnO ₃	12.8	Сажа EC600JD (41%)	8 М КОН	60	нет	—	0.75...1.2	~ 156	~ 20	?	?	[165]
69	PrMnO ₃	14.1	Сажа EC600JD (41%)	8 М КОН	60	да	—	0.75...1.2	123	17.3	?	?	[165]
70	Pr _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	?	Сажа EC600JD (41%)	8 М КОН	60	да	—	0.75...1.2	?	21.6	?	?	[165]
71	Pr _{0.8} Ba _{0.2} MnO ₃	?	Сажа EC600JD (41%)	8 М КОН	60	да	—	0.75...1.2	?	17.3	?	?	[165]
72	La _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}	38	—	45% КОН	25	—	—	0.3...1.5	0.2	0.08	~4	?	[166]
	Шпинели												
73	ZnCo _{1.4} Mn _{0.6} O ₄	22.7	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	?	да	нет	0.4...1.1	8.1	1.85	~4.0	~70 _{0.3-0.4}	[167]
74	ZnCoMnO ₄	26.4	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	?	да	нет	0.4...1.1	5.4	1.43	~4.0	~70 _{0.3-0.4}	[167]
75	ZnCo _{0.6} Mn _{1.4} O ₄	34.3	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	?	да	нет	0.4...1.1	2.7	0.92	~3.4	~70 _{0.3-0.4}	[167]
76	ZnCo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄	27.4	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	?	да	нет	0.4...1.1	~ 1.6	~ 0.4	~3.5	~70 _{0.3-0.4}	[167]

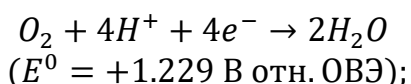
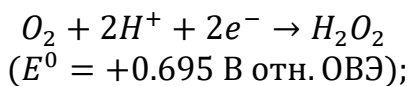
№	Катализатор	$S_{уд}$ м ² г ⁻¹	Проводящая добавка (её содержание, масс.%)	Электролит	t°С	Поправка на вклад добавки	Поправка на $\Delta\phi_{диф}$	E, В (ОВЭ)	$j_{кин}^{0.9 В (ОВЭ)},$ мкА см ⁻² оксида	$j_{кин}^{0.9 В (ОВЭ)},$ А г ⁻¹ оксида	$\eta_{КВК}$	b при данном η в В, мВ дек ⁻¹	Ссылка
77	ZnCo _{1.8} Mn _{0.2} O ₄	20.3	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	?	да	нет	0.4...1.1	~ 1.6	~ 0.3	~3.5	~70 _{0.3-0.4}	[167]
78	ZnMn ₂ O ₄	26.0	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	?	да	нет	0.4...1.1	~ 0	~ 0	~3.4	~73 _{0.5-0.6}	[167]
79	ZnCo ₂ O ₄	5.1	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	?	да	нет	0.4...1.1	~ 0	~ 0	~3.2	~73 _{0.5-0.6}	[167]
80	Co ₃ O ₄	14.4	—	0.1 М КОН	КТ	—	—	0.85...1.0	~ 0	~ 0	?	~55 _{0.3-0.35}	[151]
81	Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	?	Vulcan XC-72R (17%)	0.1 М КОН	?	нет	нет	0.35...1.1	?	3.9	~4	?	[23]
82	Mn _{1.8} Co _{1.2} O ₄	?	Vulcan XC-72R (17%)	0.1 М КОН	?	нет	нет	0.35...1.1	?	3.5	~4	?	[23]
83	Mn _{1.2} Co _{1.8} O ₄	?	Vulcan XC-72R (17%)	0.1 М КОН	?	нет	нет	0.35...1.1	?	2.7	~4	?	[23]
84	Mn _{2.4} Co _{0.6} O ₄	?	Vulcan XC-72R (17%)	0.1 М КОН	?	нет	нет	0.35...1.1	?	2.7	~3.9	?	[23]
85	Mn _{0.6} Co _{2.4} O ₄	?	Vulcan XC-72R (17%)	0.1 М КОН	?	нет	нет	0.35...1.1	?	1.4	~4	?	[23]
86	Mn _{0.4} Co _{2.6} O ₄	?	—	0.1 М КОН	?	—	нет	0.2...1.0	?	1.3	~4	?	[168]
87	Mn ₃ O ₄	?	Vulcan XC-72R (17%)	0.1 М КОН	?	нет	нет	0.35...1.1	?	1.1	?	?	[23]
88	Mn _{1.9} Co _{1.1} O ₄	?	—	0.1 М КОН	?	—	нет	0.2...1.0	?	0.7	~3.5	?	[168]
89	Mn ₃ O ₄	?	—	0.1 М КОН	?	—	нет	0.2...1.0	?	0.5	~3.5	?	[168]
90	Mn ₃ O ₄	13	Сибунит-152 (50%)	1 М NaOH	25	да	—	0.65...1.1	15	2	~2.7	30-50 _{мал. η}	[17]
	Прочие оксиды												
91	Co ₂ O ₃	23	—	0.1 М КОН	КТ	—	—	0.85...1.0	~ 0	~ 0	?	~73 _{0.3-0.35}	[151]
92	α-Mn ₂ O ₃	27	Сибунит-152 (50%)	1 М NaOH	25	да	—	0.65...1.1	62	17	3.9	30-50 _{мал. η} 120 _{больш. η}	[17]
93	β-MnO ₂	48	Сибунит-152 (50%)	1 М NaOH	25	да	—	0.65...1.1	4	2	3.0		[17]
94	MnOOH	55	Сибунит-152 (50%)	1 М NaOH	25	да	—	0.65...1.1	1.7	0.9	3.1		[17]

1.3.4. Механизм реакции и дескрипторы каталитической активности

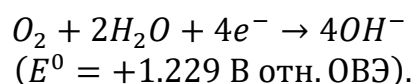
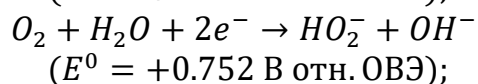
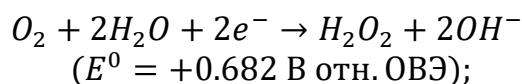
Впервые электрохимическое восстановление кислорода осуществил в декабре 1838 года К.Ф. Шёнбейн: погрузив Pt проволоки в разделённые мембраной растворы подкисленной воды, один из которых содержал растворённый H_2 (а в другом, по-видимому, оставался растворённый O_2 воздуха), он обнаружил по отклонению стрелки гальванометра возникновение в цепи тока. Однако результаты опытов К.Ф. Шёнбейна [169] были опубликованы на месяц позже результатов У. Грова [170], который, проводя в январе 1839 года электролиз подкисленной воды на полупогруженных платиновых полосках, вмонтированных в стеклянные сосуды для накопления H_2 и O_2 , обнаружил, что если прекратить электролиз и включить в цепь гальванометр, то его стрелка сильно отклоняется. Через три года У. Гров представил прототип первого в истории топливного элемента [2], названного им «газовой батареей».

Реакция восстановления кислорода является сложным многостадийным процессом, который может приводить к образованию двух стабильных продуктов – пероксида водорода (гидропероксид-иона) и/или воды (гидроксид-иона):

В кислой среде

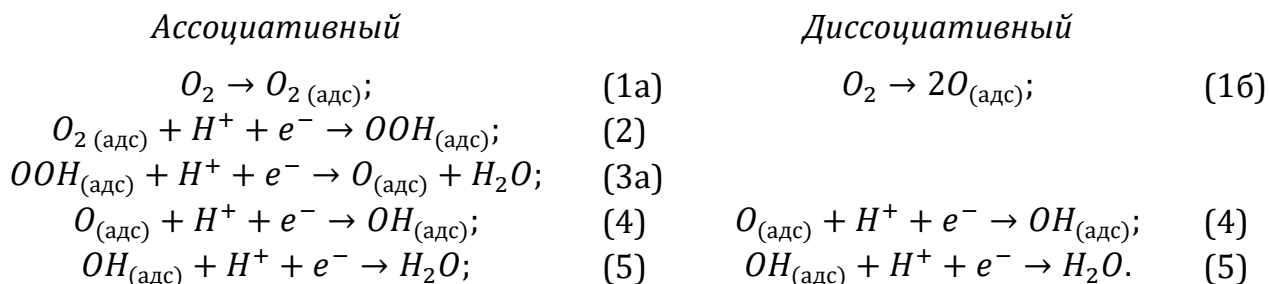


В щелочной среде

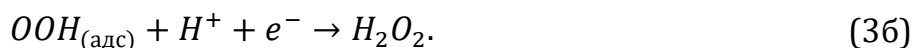


Пероксид водорода является ценным продуктом, и электрохимический способ его получения при условии высокой селективности мог бы заменить [171] используемый в промышленности антрахиноновый процесс. В топливных элементах, напротив, необходимо селективное протекание четырёхэлектронного восстановления кислорода. Принято считать, что четырёхэлектронный процесс КВК на металлах может происходить по двум путям – т.н. «прямому» и «стадийному». «Стадийный» путь предполагает обязательное образование H_2O_2 при двухэлектронном восстановлении O_2 , за которым следует дальнейшее восстановление H_2O_2 до воды. «Прямой путь» по своей природе может быть как диссоциативным, так и ассоциативным [171,172], в зависимости от того, диссоциирует ли молекула O_2 перед при-

соединением первого электрона. Последнее определяется величиной энергетического барьера диссоциации кислорода, зависящей от природы поверхности катализатора. Например, для случая КВК на Pt в кислой среде процесс может включать следующие элементарные стадии [171–173]:



В случае щелочной среды вместо H^+ и H_2O предполагается участие H_2O и OH^- соответственно с сохранением тех же элементарных стадий [3]. Стадия адсорбции (1) является замедленной [144,173], а для поверхностей, на которых почти не происходит адсорбция O_2 , вместо стадии (1) предполагается образование в медленной стадии супероксид-иона ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$) [174–176]. Считается [177], что диссоциативный механизм доминирует при малых перенапряжения КВК, а ассоциативный – при больших. В случае «стадийного» пути вместо стадии (3а) процесс идёт по стадии (3б):



Это объясняет, почему при КВК на Pt иногда образуется незначительное (1–2%) количество пероксида водорода [144], хотя не исключено, что его образованию способствуют хемосорбированные на поверхности Pt частицы примесей [144]. Образующийся H_2O_2 может как восстанавливаться далее до воды, так и химически распадаться на H_2O и O_2 . КВК на Pt характеризуется двумя тафелевскими наклонами (b): $-2.3RT F^{-1} \approx -60$ мВ при малых перенапряжениях и $-2 \times 2.3RT F^{-1} \approx -120$ мВ при больших [149], и двумя участками рН-зависимости скорости реакции $-\partial E / \partial \text{pH}$: в кислой среде – с наклонами 90 и 120 мВ, а в щелочной – 33 и 0 мВ при малых и больших плотностях тока соответственно [178–180]. Считается, что смена тафелевского наклона происходит из-за смены скоростьюлимитирующей стадии [149] и/или изменения степени заполнения поверхности Pt кислородом [181].

В поисках универсального параметра, определяющего активность в КВК разных катализаторов («*дескриптора*» каталитической активности), до сих пор попу-

лярен известный в гетерогенном катализе принцип Сабатье, согласно которому для эффективного катализа интермедиат реакции не должен связываться с поверхностью катализатора ни слишком слабо, ни слишком сильно. О влиянии степени связывания кислорода с металлами на их активность в КВК известно давно [182], но относительно недавно с помощью квантовохимических методов теории функционала плотности (ТФП) были сделаны попытки рассчитать энергии ΔG специфической адсорбции (хемосорбции, «связывания») интермедиатов КВК на различных металлических поверхностях. Диссоциативный механизм включает два интермедиата ($O_{\text{адс}}$ и $OH_{\text{адс}}$), а ассоциативный – три ($OOH_{\text{адс}}$, $O_{\text{адс}}$, $OH_{\text{адс}}$), энергия хемосорбции каждого из которых влияет на каталитическую активность. Дальнейшие вычисления в рамках ТФП обнаружили, что энергии адсорбции $OOH_{\text{адс}}$, $O_{\text{адс}}$ и $OH_{\text{адс}}$ на металлах связаны между собой линейными корреляционными соотношениями [171–173]:

$$\Delta G(OOH_{\text{адс}}) = \Delta G(OH_{\text{адс}}) + (3.2 \pm 0.2) \text{ eV}; \quad (1.3)$$

$$\Delta G(O_{\text{адс}}) = 2\Delta G(OH_{\text{адс}}). \quad (1.4)$$

В рамках таких вычислений, вне зависимости от механизма КВК, энергии хемосорбции всех интермедиатов можно связать с энергией хемосорбции любого из них. Сопоставление авторами работы [172] рассчитанных $\Delta G(O_{\text{адс}})$ для разных металлов с их каталитической активностью в четырёхэлектронном КВК приведено на рисунке 1.4а. Кривая такой формы названа А.А. Баландиным «вулканообразной» кривой [183]. Как и предсказывает принцип Сабатье, наибольшей активностью должны обладать катализаторы с умеренной энергией связывания интермедиатов. Однако в действительности использовать вулканообразную кривую на рисунке 1.4а для предсказания каталитической активности невозможно. Несмотря на высокую цитируемость работ [171–173] в литературе, проведённые в них ТФП-вычисления, как правило, не учитывают сольватационных эффектов и взаимодействий адсорбат–адсорбат, а тот факт, что большинство из рассмотренных металлов в условиях КВК покрыты оксидными плёнками, вообще не принимается во внимание. Если рассматривать только благородные металлы, то, согласно вулканообразной кривой, для самого активного катализатора (Pt, или точнее, её грани Pt(111)) незначительное ослабление энергии связывания может привести к увеличению активности. До-

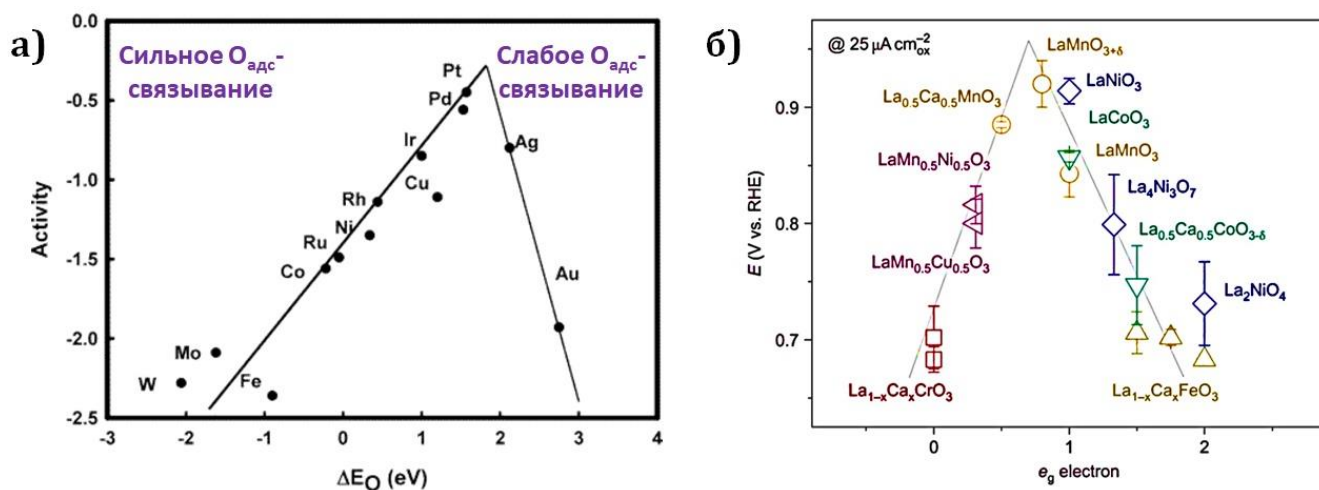


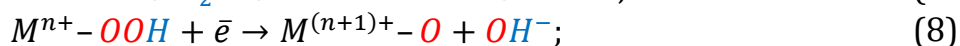
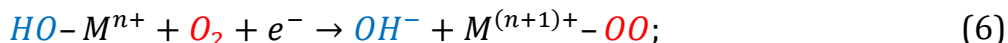
Рисунок 1.4. Вулканообразные зависимости каталитической активности в реакции КВК: (а) металлов от энергии хемосорбции $O_{адс}^-$ на них [172]; (б) перовскитных катализаторов ABO_3 от среднего числа электронов на e_g -уровнях В-катиона [18].

биться этого можно сплавом: действительно, удельная активность сплава Pt_3Co превосходит активность $Pt(111)$ в 3 раза, а сплава $Pt_3Ni(111)$ – в 10 раз [173].

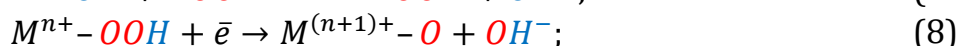
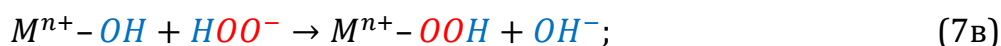
Таким образом, в работах [171–173] в качестве первичного дескриптора каталитической активности в реакции КВК предложена энергия Гиббса хемосорбции интермедиатов при определённой степени заполнения ими поверхности на катализаторах одного класса. Однако корректный расчёт энергий адсорбции остаётся в настоящий момент нерешённой задачей. При этом нужно понимать, что первичный дескриптор активности не учитывает строения межфазной границы электрод/электролит, в первую очередь, сольватации [171,184]. Кроме того, он не может однозначно предсказать, по какому пути пойдёт КВК – «стадийному» или «прямому». По крайней мере, для восстановления O_2 до воды должен произойти разрыв $O-O$ -связи, а поскольку энергия диссоциации этой связи велика ($498 \text{ кДж моль}^{-1}$), то и разрыв энергетически выгоден на катализаторах с не слишком малой энергией хемосорбции интермедиатов КВК [184].

Изложенные выше сведения о КВК на металлах способствовали развитию представлений о восстановлении кислорода на оксидных катализаторах в щелочной среде. Катионы на поверхности оксидов имеют пониженную (по сравнению с объёмом) координацию с атомами кислорода, поэтому в водной среде эти катионы координируются с кислородом молекул воды, образуя OH -группы [3,184]. Процесс

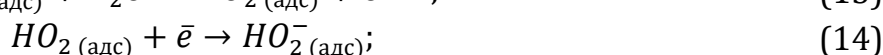
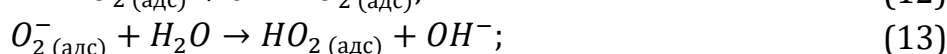
КВК может включать следующие элементарные стадии [3,18,135,185]:



Активными центрами являются катионы переходного металла [18,184], претерпевающие в процессе КВК редокс-превращения, что обуславливает медиаторный характер процесса [17]. В работе [18] предполагается, что скоростьюлимитирующей могут быть как стадия (6), так и стадия (9), однако для такой сложной многостадийной реакции нельзя говорить о единственной лимитирующей стадии – её природа зависит от потенциала. В работе [186] на основании вычислений в рамках ТФП показали, что для некоторых оксидных катализаторов скоростьюопределяющей может быть стадия (8). Образующийся по стадии (7б) гидропероксид-ион способен восстанавливаться далее, либо распадаться химически на OH^- и O_2 :



Экспериментальные данные [132,138,160,187] свидетельствуют о том, что на многих индивидуальных оксидных катализаторах КВК преимущественно происходит с замедленной стадией восстановления гидропероксид-иона, но в присутствии углеродных добавок общее число переносимых электронов приближается к четырём. Индивидуальные углеродные материалы, как правило, также селективны в образовании гидропероксид-иона при КВК, откуда следует, что оксидный катализатор и углеродная добавка в числе прочего действуют как единая каталитическая композиция, в которой роль оксида заключается в катализе «довосстановления» до воды пероксида, образующегося на углеродной поверхности [16,27,187,188]. Для КВК на углеродных материалах предложен похожий механизм [189]:



Стадия (12) образования супероксид-иона считается скоростьюлимитирующей

[189] и даже может быть селективно выделена. Соответствующие эксперименты по КВК на СУ [190], покрытом слоем прочно адсорбированных метильных и фенильных групп, при $\text{pH} > 10$, а также на ртути [191], покрытой молекулами триметилфосфин-оксида, в 0.1 М NaOH при 25°C, наглядно демонстрируют обратимое образование супероксид-иона и торможение дальнейших стадий (13)-(15). Время полупревращения супероксид-иона при его разложении составило 1 мин при $\text{pH} 13$ [191]. Кроме того, ранние эксперименты с изотопной меткой ^{18}O в двухэлектронном КВК на активированном угле «Nuchar C 115» в 1 М КОН доказали [192], что все атомы кислорода входят в состав гидропероксид-иона из восстанавливающегося O_2 , и не происходит разрыва O–O-связи, а при анодном окислении меченого гидропероксид-иона выделяется только кислород из состава этого иона.

Первичным дескриптором активности КВК оксидных катализаторов, по аналогии с металлами, могла бы служить энергия связывания атомов кислорода интермедиатов КВК с атомами переходного металла на поверхности оксида (или любой другой параметр, влияющий на неё). Однако в литературе корректно рассчитанных величин энергий связывания для оксидных катализаторов не обнаружено. Такой расчёт сильно осложнён необходимостью учёта сольватации поверхности катализатора и взаимодействий адсорбат–адсорбат [186]. Для отдельных классов оксидных катализаторов в ряде работ предложены специфичные дескрипторы активности. На примере ряда простых и сложных оксидов марганца показано, что их активность в КВК экспоненциально увеличивается с величиной формального редокс-потенциала $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ на поверхности катализатора [17]. Известна аналогия для хелатных макрокомплексов типа MN_4 (фталоцианинов и порфиринов металлов): вулканообразные зависимости КВК-активности от редокс-потенциала $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ центрального иона металла в макрокомплексе [193]. Этот редокс-потенциал, в свою очередь, коррелирует с энергией связывания кислородсодержащих интермедиатов КВК с ионом металла, а энергии хемосорбции интермедиатов коррелируют между собой [193].

Приведённые дескрипторы связаны со свойствами поверхности катализаторов. В литературе обсуждается также зависимость активности от некоторых объёмных свойств оксидных катализаторов. В частности, для перовскитных катализаторов (общая формула ABO_3), в которых d -орбитали В-атомов, находящихся в октаэдр-

рической координации с атомами кислорода, расщеплены на три уровня с низкой энергией (t_{2g}) и два с высокой (e_g), в качестве первичного дескриптора предложено [18] среднее число электронов, находящихся на e_g -орбиталях. На основе соответствующей вулканообразной кривой, построенной для ряда индивидуальных и смешанных перовскитов, авторы полагают, что наибольшая активность достигается при заполнении e_g -уровней, близком к единице (рисунок 1.46). Аналогичный вывод делают авторы работы [155].

Также в качестве дескриптора активности для перовскитов ABO_3 предложена степень ковалентности связи В–О [18]: чем она больше, тем выше КВК-активность. В работе [185] авторы полагают, что активность ряда простых и сложных оксидов марганца параболически зависит от средней степени окисления Mn с максимумом в случае $S.O.(Mn) = +3.3$. На примере ряда манганитов состава $AMnO_3$ (А – лантаноид или Y) показано [194], что их удельная активность в реакции КВК в 8 М КОН при 60°C линейно увеличивается с ионным радиусом А-элемента (в ряду $Yb < Y < Dy < Gd < Sm < Nd < Pr < La$), несмотря на различия в кристаллической структуре манганитов. Рост активности связывают с увеличением в этом ряду степени ковалентности связи Mn–О и основности А-элемента [185]. Для смешанных по А-катионам перовскитов состава $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ показано [165], что их удельная активность параболически зависит от состава с максимумом при $x = 0.4$. Для смешанных по В-катионам перовскитов состава $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ обнаружено [161], что их удельная активность монотонно увеличивается по мере увеличения содержания Со. В случае смешанных по В-катионам шпинелей (общая формула AB_2O_4) состава $ZnCo_xMn_{2-x}O_4$ [167] удельная активность параболически зависит от: (а) состава с максимумом при $x = 0.7$; (б) степени окисления Mn с максимумом при $S.O.(Mn) = +3.35$; и (в) заполнения e_g -уровней с максимумом при 0.6. Подобные подходы к описанию каталитической активности являются сугубо эмпирическими, поскольку «дескрипторы» не связаны каким-либо образом с кинетикой процесса. Кроме того, на активность оксидных катализаторов в КВК оказывает влияние наличие в структуре катионных или кислородных вакансий [23,155,161]. Электропроводность (как собственная [23,135,152,195], так и объёмная в композиции с проводящей добавкой [187,195]) влияет на степень использования поверхности катализатора, что также сказывается на активности. По-видимому, для такой сложной многостадийной реакции не

может быть найден единый универсальный дескриптор активности [143].

Многие приведённые выше параметры, предлагаемые различными авторами в качестве дескрипторов, предназначены для прогнозирования каталитической активности единицы поверхности катализатора, однако они не несут никакой информации о количестве доступных активных центров и их медиаторной функции. В связи с этим можно ожидать, что удельная активность КВК оксидных катализаторов должна коррелировать с величиной заряда, затрачиваемого на перезарядку единицы поверхности катализаторов. В литературе практически не имеется сведений, посвящённых этому вопросу. Подобная линейная корреляция между удельной активностью и удельным зарядом в том же интервале потенциалов получена в работе [74] при не очень высоких перенапряжениях на примере одного и того же катализатора ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) с разными проводящими добавками в 1 М NaOH. При увеличении перенапряжения корреляция начинает нарушаться в связи с увеличением вклада углерода в электрокатализ восстановления кислорода. Вопрос о роли перезарядки поверхности катализатора в катализе восстановления кислорода остаётся открытым и требует изучения.

1.4. Реакция выделения кислорода

1.4.1. Корректное определение каталитической активности

Как и в случае КВК, вопрос о количестве проводящей добавки, закладываемой в электродную композицию для эффективного проведения АВК, не имеет общего решения. Например, наибольшая активность композиции в АВК достигнута в случае перовскита $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ и графеновой добавки при содержании добавки 75 масс.% [196]. Оптимальный состав определяется электропроводностями каждого компонента и микроструктурными параметрами, и в идеальном случае должен быть установлен для каждой конкретной пары «катализатор/добавка».

Для выражения удельной каталитической активности в реакции АВК используют кинетический ток выделения кислорода при фиксированном перенапряжении или перенапряжение, отвечающее фиксированному кинетическому току. В интервале перенапряжений, представляющем интерес для анода ЭЛ, обычно наблюдается кинетический ток, поэтому для определения кинетических токов применение метода ВДЭ, в отличие от реакции КВК, не требуется. Тем не менее, исследование электрокатализа АВК обычно проводят при вращении рабочего электрода для более эффективного удаления пузырьков образующегося O_2 с поверхности электрода. Кинетический ток должен быть исправлен на независимо измеренный вклад проводящей добавки и отнормирован на истинную поверхность катализатора или, если она неизвестна, на его массовую загрузку. Поскольку наблюдаемые при АВК токи по сравнению с токами КВК могут достигать значительной величины, необходимо исправление на омическое падение потенциала (iR), которое вносит дополнительную ошибку в определении электрокаталитической активности.

Существенным осложнением при исследовании реакции АВК является то, что с заметной скоростью она протекает при высоких потенциалах ($> +1.5...+1.6$ В отн. ОВЭ), при которых, как показано в подразделе 1.2, окисление проводящей добавки неизбежно. Более того, анодное окисление катализатора также может иметь место. Например, в работе [197] методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) показано, что в 1 М КОН при потенциале +2.04 В (ОВЭ) анодная деградация перовскитов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$, сопровождающаяся переходом в раствор катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} , происходит уже при комнатной темпера-

туре, и её скорость увеличивается с температурой. Измеряемый анодный ток, таким образом, будет состоять из кинетического тока АВК и токов окисления добавки и катализатора, поэтому необходим способ количественного выделения тока АВК. В литературе для определения выхода кислорода по току используют такие методы, как газовая волюмометрия [40,42], флуоресцентный анализ на кислород [198,199], масс-спектрометрия [129,200–204], сканирующая электрохимическая микроскопия [205,206], вращающийся дисковый электрод с кольцом [196,207–209]. Метод ВДЭК отличается высокой точностью, что делает его привлекательным для выделения тока АВК. При использовании этого метода кислород, выделяющийся на дисковом электроде, может быть количественно зафиксирован по токам его восстановления на концентрическом кольцевом электроде. Однако в работах, посвящённых АВК, метод ВДЭК (как и другие перечисленные) используют крайне редко, а измеряемый анодный ток обычно целиком приписывают выделению кислорода. При этом в работах [196,207–210] определяемые выходы кислорода довольно высоки и близки к 100%, в то время как в работах [211–217] выходы кислорода гораздо ниже, что указывает на возможные инструментальные проблемы. Применение метода ВДЭК для селективного выделения тока кислородной реакции требует развития методик, позволяющих избежать экранирования поверхности при газовыделении или внести соответствующие поправки.

1.4.2. Катализаторы на основе оксида иридия

Полезно иметь для сравнения типичные величины удельной активности модельных катализаторов АВК, содержащих атомы благородных металлов. К таким катализаторам традиционно относят IrO_2 и RuO_2 [218,219]. RuO_2 демонстрирует бóльшую активность, но меньшую стабильность, чем IrO_2 [129,218–220], поэтому в качестве модельного катализатора в литературе в большинстве случаев используют IrO_2 . Данные о каталитической активности IrO_2 в АВК приведены в таблице 1.7.

Как и в случае с Pt, у разных авторов величины активности существенно различаются. На это могут влиять кристаллическая структура катализатора, дефектность его поверхности и её ориентация, корректность определения истинной поверхности, неопределённость в температуре проведения эксперимента, отсутствие

поправок на омический и диффузионный скачки потенциала, а также чистота растворов и катализаторов. Поскольку активность IrO_2 в кислой среде больше, чем в щелочной [219], в качестве ориентировочного значения для сравнения можно использовать величины удельной активности в 0.1–1 М щелочных растворах порядка $10^{-2} \dots 10^{-1} \text{ мА см}^{-2}_{\text{ист}}$ при потенциале +1.6 В (ОВЭ).

Таблица 1.7. Сравнение электрокаталитической активности (по убыванию) диоксида иридия в реакции АВК. Обозначения в таблице: КТ – комнатная температура, «?» – соответствующие сведения отсутствуют в цитируемой работе, «—» – поправка не требуется.

Катализатор	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	Электролит	$t^\circ\text{C}$	iR -поправка	Поправка на $\Delta\varphi_{\text{диф}}$	$j_{\text{кин}}^{1.6 \text{ В (ОВЭ)}}, \text{ мА см}^{-2}_{\text{ист}}$	$j_{\text{кин}}^{1.6 \text{ В (ОВЭ)}}, \text{ А г}^{-1}$	$b_{\text{при данном } \eta \text{ в В}}, \text{ мВ дек}^{-1}$	Ссылка
IrO_2	14.5	0.1 М КОН	КТ	да	да	0.74	107	$58_{0.35-0.5}$	[221]
IrO_2	43	0.5 М H_2SO_4	КТ	нет	да	0.42	180	?	[222]
IrO_2	10	0.5 М H_2SO_4	25	нет	—	0.41	41	$40_{0.25-0.3}$	[223]
IrO_2	129	0.5 М H_2SO_4	КТ	нет	да	0.36	461	?	[222]
IrO_2	55	0.5 М H_2SO_4	25	нет	—	0.13	70	$40_{0.25-0.3}$ $120_{0.32-0.37}$	[223]
IrO_2	1.8	0.1 М H_2SO_4	?	да	?	0.13	2	?	[224]
IrO_2	141	0.5 М H_2SO_4	25	нет	—	0.11	155	$40_{0.25-0.3}$ $120_{0.32-0.37}$	[223]
	75					0.11	81		
	131					0.10	134		
	108					0.10	103		
IrO_2	3	0.1 М КОН	?	да	нет	0.09	3	$59_{0.3-0.35}$	[225]
IrO_2	139.8	0.1 М КОН	КТ	да	да	0.06	77	$63_{0.25-0.3}$	[226]
IrO_2	6	0.5 М H_2SO_4	КТ	нет	—	0.04	2	?	[227]
IrO_2	147	0.1 М КОН	КТ	да	да	0.02	28	$59_{0.28-0.32}$	[228]
IrO_2	39	1 М NaOH	?	да	нет	0.02	6	$48_{0.32-0.38}$	[229]
IrO_2	139.8	0.1 М КОН	?	да	да	0.01	17	$97_{0.3-0.35}$	[230]
IrO_2	142	0.1 М КОН	КТ	да	да	0.01	19	$83_{0.24-0.29}$	[231]

1.4.3. Оксидные катализаторы на основе неблагородных металлов

Детальные сведения для оксидных катализаторов АВК на основе неблагородных металлов приведены в таблице 1.8. Как и в случае с катализаторами КВК, наибольшее число работ посвящено перовскитам, далее с большим отрывом следуют шпинели и прочие оксиды. Исследование АВК проводят при потенциалах

вплоть до +2 В (ОВЭ), а селективность выделения кислорода в подавляющем большинстве работ не определяется. Более того, ряд катализаторов с кажущейся высокой удельной активностью имеют довольно низкую удельную поверхность ($< 1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$), определяемую в большинстве случаев методом БЭТ, что выходит за пределы применимости этого метода [79]. В целом можно заключить, что среди оксидов каждого структурного типа имеются катализаторы, превосходящие по активности принятый в литературе за «эталон» IrO_2 . Отмечается [232], что шпинели и оксогидроксиды (никеля) наиболее активны при невысоких температурах (до 100°C), в то время как перовскиты остаются активными и стабильными и при более высоких температурах (до 120°C) и, что немаловажно, при высоких плотностях тока. В литературе среди перовскитов самым активным катализатором считался $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, однако к настоящему моменту надёжно установлено [233], что в процессе АВК его поверхность покрывается аморфным слоем оксогидроксидов Co и Fe, а катионы Ba^{2+} и Sr^{2+} переходят в раствор, т.е. приведённые для такого нестабильного катализатора активности (и удельные поверхности) нельзя относить к исходному составу. Аморфизация поверхности Co_3O_4 при АВК в щелочной среде подтверждена методом ПЭМ в работе [234]. Окисление Co(II) в простом оксиде до Co(III) в условиях АВК наблюдали в работе [81].

Весьма полезными для исследования стабильности оксид/углеродных композиций в условиях АВК являются также отдельные эксперименты по анодному поведению индивидуальных углеродных добавок в отсутствие оксидного катализатора.

Аккуратное определение селективности АВК и стабильности катализаторов и добавок, таким образом, являются критическими для корректного определения каталитической активности.

Таблица 1.8. Сравнение электрокаталитической активности оксидных катализаторов на основе неблагородных металлов в реакции АВК. Данные таблицы отсортированы по классам оксидных катализаторов, концентрации электролита и величинам удельной активности. Обозначения в таблице: «Е» – интервал потенциалов, в котором проводили кислородную реакцию; КТ – комнатная температура, «?» – соответствующие сведения отсутствуют в цитируемой работе, «—» – добавку не вводили или соответствующая поправка не требуется.

№	Катализатор	$S_{уд}$, м ² г ⁻¹	Проводящая добавка (её содержание, масс.%)	Электролит	$t^{\circ}\text{C}$	iR -поправка	Поправка на селективность	Поправка на вклад добавки	Поправка на $\Delta\phi_{дифф}$	Е, В (ОВЭ)	$j_{кин}^{1.6\text{ В (ОВЭ)}}$, мА см ⁻² оксида	$j_{кин}^{1.6\text{ В (ОВЭ)}}$, А г ⁻¹ оксида	b при данном η в В, мВ дек ⁻¹	Ссылка
Перовскиты														
1	Ba _{0.95} La _{0.05} FeO _{3-δ}	0.9	Графен (50%)	0.1 М КОН	?	да	да	да	нет	1.1...1.7	6.3	56.5	?	[196]
2	BaCo _{0.6} Fe _{0.2} Zr _{0.1} Y _{0.1} O ₃	0.7	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.2...1.8	2.33	16.3	92 _{0.35-0.4}	[235]
3	BaCo _{0.8} Zr _{0.1} Y _{0.1} O ₃	1.2	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.2...1.8	2.20	26.4	83 _{0.35-0.4}	[235]
4	BaCo _{0.7} Fe _{0.2} Sn _{0.1} O _{3-δ}	0.8	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	да	1.2...1.9	1.49	11.9	69 _{0.3-0.4}	[226]
5	BaCo _{0.4} Fe _{0.4} Zr _{0.1} Y _{0.1} O ₃	1.1	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.2...1.8	1.35	14.8	97 _{0.35-0.4}	[235]
6	BaCo _{0.6} Fe _{0.3} Sn _{0.1} O _{3-δ}	0.9	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	да	1.2...1.9	1.26	11.3	68 _{0.3-0.4}	[226]
7	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	0.9	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.2...1.8	1.23	11.1	101 _{0.35-0.4}	[235]
8	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	3	Ацет. сажа (? %)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	—	1.0...1.7	0.89	?	?	[236]
9	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	1.1	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	да	—	1.2...1.8	0.86	9.1	74 _{0.3-0.4}	[237]
10	BaCo _{0.5} Fe _{0.4} Sn _{0.1} O _{3-δ}	0.8	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	да	1.2...1.9	0.63	5.0	76 _{0.3-0.4}	[226]
11	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	0.5	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	да	—	1.2...1.8	0.45	23.5	80 _{0.3-0.4}	[237]
12	PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co _{1.5} Fe _{0.5} O _{5+δ}	18.8	Ацет. сажа (20 %)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	да	1.2...1.8	0.38	70.7	52 _{0.24-0.44}	[228]
13	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	0.8	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	да	—	1.2...1.8	0.26	2.1	71 _{0.3-0.4}	[237]
14	Ba ₂ Co _{1.5} Mo _{0.25} Nb _{0.25} O _{6-δ}	10.6	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	да	1.2...1.8	0.26	27.9	70 _{0.31-0.35}	[238]
15	PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co _{1.5} Fe _{0.5} O _{5+δ}	9.1	Ацет. сажа (20 %)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	да	1.2...1.8	0.25	22.6	58 _{0.24-0.44}	[228]
16	PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co _{1.5} Fe _{0.5} O _{5+δ}	1.5	Ацет. сажа (20 %)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	да	1.2...1.8	0.24	3.6	67 _{0.24-0.44}	[228]
17	PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co _{1.5} Fe _{0.5} O _{5+δ}	14.7	Ацет. сажа (20 %)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	да	1.2...1.8	0.24	34.6	55 _{0.24-0.44}	[228]
18	BaFeO _{3-δ}	1.0	Vulcan XC-72 (20%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.1...1.8	0.23	2.3	?	[239]
19	PrBaCo ₂ O _{6-δ}	3	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.21	?	?	[236]
20	BaCoO _{3-δ}	0.9	С «Super P Li» (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	да	1.2...1.9	~ 0.2	1.8	74 _{0.3-0.4}	[226]
21	Sr _{0.95} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	13.2	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	?	да	нет	нет	нет	1.2...1.7	0.17	23	49 _{0.33-0.4}	[235]

№	Катализатор	$S_{уд}$ м ² г ⁻¹	Проводящая добавка (её содержание, масс.%)	Электролит	$t^{\circ}\text{C}$	iR -поправка	Поправка на селективность	Поправка на вклад добавки	Поправка на $\Delta\varphi_{дифф}$	E , В (ОВЭ)	$j_{кин}^{1,6}$ В (ОВЭ), мА см ⁻² оксида	$j_{кин}^{1,6}$ В (ОВЭ), А г ⁻¹ оксида	b при данном η в В, мВ дек ⁻¹	Ссылка
22	LaSr ₃ Co _{1.5} Fe _{1.5} O _{10-δ}	10.1	Сажа (50%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	да	1.2...1.8	0.15	14.6	84 _{0.3-0.4}	[230]
23	BaZr _{0.1} Fe _{0.9} O _{3-δ}	3.8	Vulcan XC-72 (20%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.1...1.8	0.14	5.3	?	[239]
24	BaZr _{0.05} Fe _{0.95} O _{3-δ}	3.7	Vulcan XC-72 (20%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.1...1.8	0.11	3.9	?	[239]
25	(La _{0.6} Sr _{0.4}) _{0.95} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	11.0	Сажа (50%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	да	1.2...1.8	0.09	9.4	101 _{0.3-0.4}	[230]
26	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	8.3	Сажа (50%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	да	1.2...1.8	0.09	7.5	121 _{0.3-0.4}	[230]
27	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	19	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	—	1.0...1.7	0.08	~ 15	75 _{0.32-0.4}	[13]
28	BaZr _{0.15} Fe _{0.85} O _{3-δ}	6.0	Vulcan XC-72 (20%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.1...1.8	0.07	3.9	97 _{0.35-0.4}	[239]
29	La _{0.2} Sr _{0.8} CoO _{3-δ}	2	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.07	?	?	[236]
30	LaSr ₃ Fe ₃ O _{10-δ}	9.5	Сажа (50%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	да	1.2...1.8	0.07	7.0	178 _{0.42-0.45}	[230]
31	Sr _{0.9} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	14.8	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	?	да	нет	нет	нет	1.2...1.7	0.06	10	56 _{0.33-0.4}	[235]
32	La _{0.8} Sr _{0.2} CoO _{3-δ}	4	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.06	?	?	[236]
33	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-δ}	4	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.06	?	?	[236]
34	La _{0.4} Sr _{0.6} CoO _{3-δ}	3	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.06	?	?	[236]
35	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	11	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	—	1.0...1.7	0.06	~ 7	68 _{0.32-0.4}	[13]
36	Pr _{0.5} Ba _{0.5} CoO _{3-δ}	11	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	—	1.0...1.7	0.06	~ 7	89 _{0.32-0.4}	[13]
37	LaSr ₃ CoFe ₂ O _{10-δ}	14.2	Сажа (50%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	да	1.2...1.8	0.06	8.5	92 _{0.3-0.4}	[230]
38	LaSr ₃ Co ₂ FeO _{10-δ}	8.5	Сажа (50%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	да	1.2...1.8	0.06	4.9	106 _{0.3-0.4}	[230]
39	PrBaCo ₂ O _{5+δ}	1.7	Ацет. сажа (20 %)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	нет	да	1.2...1.8	0.06	1.0	72 _{0.24-0.44}	[228]
40	SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	15.9	Ацет. сажа (17%)	0.1 М КОН	?	да	нет	нет	нет	1.2...1.7	0.05	7.6	47 _{0.33-0.4}	[235]
41	BaZr _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	7.4	Vulcan XC-72 (20%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.1...1.8	0.05	3.9	?	[239]
42	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	3	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.03	~ 1.6	?	[236]
43	SrTi _{0.1} Fe _{0.85} Ni _{0.05} O _{3-δ}	3.2	УНТ (<10%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	да	да	1.2...1.9	0.02	0.5	98 _{0.35-0.42}	[240]
44	LaNiO _{3-δ}	7	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.02	?	?	[236]
45	LaCoO _{3-δ}	4	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.01	?	?	[236]
46	LaFeO _{3-δ}	4	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.002	?	?	[236]
47	LaCrO _{3-δ}	9	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.001	?	?	[236]
48	LaMnO _{3+δ}	22	—	0.1 М КОН	КТ	да	нет	—	—	1.0...1.7	0.001	?	?	[236]
49	Sr _{0.95} Nb _{0.1} Co _{0.7} Fe _{0.2} O _{3-δ}	?	С (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	да	нет	1.0...2.15	?	8.2	70 _{0.32-0.4}	[241]
50	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	?	Vulcan XC-72 (20%)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.1...1.8	?	5.3	?	[239]

№	Катализатор	$S_{уд}$ м ² г ⁻¹	Проводящая добавка (её содержание, масс.%)	Электролит	$t^{\circ}\text{C}$	iR -поправка	Поправка на селективность	Поправка на вклад добавки	Поправка на $\Delta\varphi_{дифф}$	E , В (ОВЭ)	$j_{кин}^{1,6\text{ В (ОВЭ)}}$, мА см ⁻² оксида	$j_{кин}^{1,6\text{ В (ОВЭ)}}$, А г ⁻¹ оксида	b при данном η в В, мВ дек ⁻¹	Ссылка
51	$\text{Sr}_{0.98}\text{Nb}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	?	С (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	да	нет	1.0...2.15	?	4.0	$74_{0.32-0.4}$	[241]
52	$\text{Sr}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	?	С (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	да	нет	1.0...2.15	?	4.0	$77_{0.32-0.4}$	[241]
53	$\text{SrNb}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	?	С (50%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	да	нет	1.0...2.15	?	3.4	$85_{0.32-0.4}$	[241]
54	$\text{CaMnO}_{2.5}$	?	Vulcan XC-72 (17%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	да	—	1.1...1.8	?	~ 2	$197_{0.2-0.55}$	[217]
55	CaMnO_3	?	Vulcan XC-72 (17%)	0.1 М КОН	КТ	да	нет	да	—	1.1...1.8	?	~ 0.5	$149_{0.2-0.55}$	[217]
56	$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75}$	1.0	Акт. уголь (17%)	1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.2...1.7	4.74	47.4	$70_{0.3-0.4}$	[242]
57	$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$	1.8	Акт. уголь (17%)	1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.2...1.7	0.62	11.2	$80_{0.3-0.4}$	[242]
58	$\text{La}(\text{Co}_{0.71}\text{Ni}_{0.25})_{0.96}\text{O}_{3-\delta}$	20.2	—	1 М КОН	?	да	нет	—	нет	1.0...1.8	0.51	103.8	?	[243]
59	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$	14.9	—	1 М КОН	?	нет	нет	—	нет	1.0...2.0	0.4	63.0	$85_{0.35-0.45}$	[244]
60	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	10.8	—	1 М КОН	?	нет	нет	—	нет	1.0...2.0	0.4	39.3	$80_{0.35-0.45}$	[244]
61	$\text{La}(\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.51})_{0.96}\text{O}_{3-\delta}$	19.1	—	1 М КОН	?	да	нет	—	нет	1.0...1.8	0.29	54.5	?	[243]
62	$\text{La}(\text{Co}_{0.22}\text{Ni}_{0.74})_{0.96}\text{O}_{3-\delta}$	19.5	—	1 М КОН	?	да	нет	—	нет	1.0...1.8	0.25	49.2	?	[243]
63	$\text{LaNi}_{0.99}\text{O}_{3-\delta}$	22.1	—	1 М КОН	?	да	нет	—	нет	1.0...1.8	0.15	34.1	?	[243]
64	$\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	12.3	Сажа (17%)	1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.1...1.65	0.11	13.0	?	[245]
65	$\text{LaCo}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$	18.4	—	1 М КОН	?	да	нет	—	нет	1.0...1.8	0.10	18.0	?	[243]
66	$\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	13.2	Сажа (17%)	1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.1...1.65	0.08	10.7	?	[245]
67	LaCoO_3	12.3	Сажа (17%)	1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.1...1.65	0.06	7.6	?	[245]
68	LaNiO_3	4.0	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.06	2.3	$67_{0.3-0.4}$	[229]
69	$\text{LaCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_3$	9.7	Сажа (17%)	1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.1...1.65	0.05	4.9	?	[245]
70	$\text{LaCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$	13.4	Сажа (17%)	1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.1...1.65	0.04	5.8	?	[245]
71	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	14.8	—	1 М КОН	?	нет	нет	—	нет	1.0...2.0	0.03	3.7	$96_{0.35-0.45}$	[244]
72	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	14.2	—	1 М КОН	?	нет	нет	—	нет	1.0...2.0	0.03	4.9	$90_{0.35-0.45}$	[244]
73	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	15.7	—	1 М КОН	?	нет	нет	—	нет	1.0...2.0	0.02	3.4	$95_{0.35-0.45}$	[244]
74	LaCoO_3	1.3	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.02	0.3	$65_{0.3-0.4}$	[229]
75	LaFeO_3	13.5	Сажа (17%)	1 М КОН	КТ	да	нет	нет	нет	1.1...1.65	0.004	0.6	?	[245]
	Шпинели													
76	$\text{ZnFe}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_4$	14.5	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.0...1.7	0.06	8.0	?	[225]
77	$\text{ZnFe}_{0.6}\text{Co}_{1.4}\text{O}_4$	8.2	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.0...1.7	0.04	3.0	?	[225]

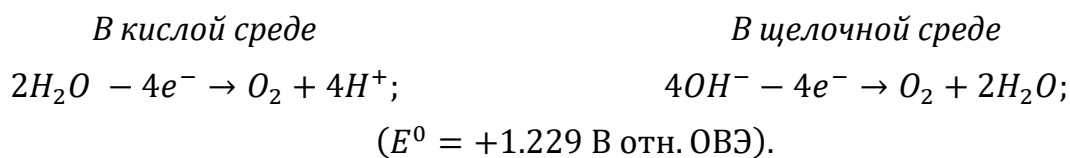
№	Катализатор	$S_{уд}$ м ² г ⁻¹	Проводящая добавка (её содержание, масс.%)	Электролит	$t^{\circ}\text{C}$	iR -поправка	Поправка на селективность	Поправка на вклад добавки	Поправка на $\Delta\phi_{дифф}$	E , В (ОВЭ)	$j_{кин}^{1,6\text{ В (ОВЭ)}}$, мА см ⁻² оксида	$j_{кин}^{1,6\text{ В (ОВЭ)}}$, А г ⁻¹ оксида	b при данном η в В, мВ дек ⁻¹	Ссылка
78	ZnFe _{0.2} Co _{1.8} O ₄	7.5	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.0...1.7	0.03	1.9	?	[225]
79	ZnCo ₂ O ₄	5.1	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.0...1.7	0.01	0.5	?	[225]
80	ZnFeCoO ₄	9.3	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.0...1.7	0.01	0.7	?	[225]
81	ZnFe _{1.4} Co _{0.6} O ₄	7.5	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.0...1.7	~ 0	0.1	?	[225]
82	ZnFe _{1.8} Co _{0.2} O ₄	7.3	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.0...1.7	~ 0	~ 0	?	[225]
83	ZnFe ₂ O ₄	4.3	Ацет. сажа (17 %)	0.1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.0...1.7	~ 0	~ 0	?	[225]
84	Li _{0.5} Zn _{0.5} Fe _{0.125} Co _{1.875} O ₄	4.6	—	1 М КОН	?	да	нет	—	—	1.2...1.65	~ 1	?	39 _{0.3-0.35}	[246]
85	ZnFe _{0.4} Co _{1.6} O ₄	14.5	Ацет. сажа (17 %)	1 М КОН	?	да	нет	да	нет	1.0...1.7	> 0.6	> 80	37 _{0.29-0.33}	[225]
86	Li _{0.5} Zn _{0.5} Co ₂ O ₄	9.5	—	1 М КОН	?	да	нет	—	—	1.2...1.65	~0.25	?	48 _{0.3-0.35}	[246]
87	Mn ₃ O ₄	1.0	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.18	1.8	61 _{0.3-0.4}	[229]
88	Co ₃ O ₄	52.9	—	1 М КОН	?	нет	нет	—	нет	1.1...2.05	0.06	32.2	72 _{0.3-0.35}	[247]
89	Co ₃ O ₄	15.3	—	1 М КОН	?	да	нет	—	—	1.2...1.65	0.04	?	48 _{0.3-0.35}	[246]
90	CoAl ₂ O ₄	80.2	—	1 М КОН	?	да	нет	—	—	1.2...1.65	0.02	?	52 _{0.3-0.35}	[246]
91	ZnCo ₂ O ₄	16.5	—	1 М КОН	?	да	нет	—	—	1.2...1.65	0.02	?	43 _{0.3-0.35}	[246]
92	Co ₃ O ₄	2.0	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.009	0.2	61 _{0.3-0.4}	[229]
93	CoAl ₂ O ₄	64.5	—	1 М КОН	?	да	нет	—	—	1.2...1.65	0.007	?	48 _{0.3-0.35}	[246]
94	CoAl ₂ O ₄	30.9	—	1 М КОН	?	да	нет	—	—	1.2...1.65	0.003	?	46 _{0.3-0.35}	[246]
	Прочие оксиды													
95	Co ₃ V ₂ O ₈	21.9	N-допированный С	0.1 М КОН	?	да	нет	нет	нет	1.2...1.9	0.39	85	46 _{0.3-0.35}	[248]
96	Co ₃ V ₂ O ₈	10.3	N-допированный С	0.1 М КОН	?	да	нет	нет	нет	1.2...1.9	0.30	31	89 _{0.3-0.35}	[248]
97	(Ni _{0.45} Fe _{0.55})OOH	27	Vulcan XC-72R (90%)	1 М КОН	?	да	да	нет	—	1.0...1.8	> 14	>3800	36 _{0.22-0.32}	[203]
98	(Fe _x Co _y W _z)OOH	198.6	—	1 М КОН	22	да	да	—	да	1.3...1.65	>> 0.6	>>1200	37 _{0.17-0.22}	[249]
99	V ₂ O ₅	1.9	—	1 М КОН	?	нет	нет	—	нет	1.1...2.05	0.3	6.0	85 _{0.3-0.35}	[247]
100	LiCoO ₂	0.3	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.18	0.5	45 _{0.3-0.4}	[229]
101	LiNiO ₂	1.5	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.17	2.5	43 _{0.3-0.4}	[229]
102	NiCoO ₂	9.8	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.08	8.2	53 _{0.3-0.4}	[229]
103	Co ₃ V ₂ O ₈	122.8	—	1 М КОН	?	нет	нет	—	нет	1.1...2.05	0.06	73.0	65 _{0.3-0.35}	[247]
104	MnO	1.5	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.04	0.6	88 _{0.3-0.4}	[229]

№	Катализатор	$S_{уд}$ м ² г ⁻¹	Проводящая добавка (её содержание, масс.%)	Электролит	$t^{\circ}\text{C}$	iR -поправка	Поправка на селективность	Поправка на вклад добавки	Поправка на $\Delta\varphi_{дифф}$	E , В (ОВЭ)	$j_{кин}^{1.6\text{ В (ОВЭ)}},$ мА см ⁻² оксида	$j_{кин}^{1.6\text{ В (ОВЭ)}},$ А г ⁻¹ оксида	b при данном η в В, мВ дек ⁻¹	Ссылка
105	MnO ₂	1.4	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.04	0.5	85 _{0.3-0.4}	[229]
106	Mn ₂ O ₃	3.3	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.01	0.4	69 _{0.3-0.4}	[229]
107	CoO	9.2	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.007	0.7	40 _{0.3-0.4}	[229]
108	NiO	147.1	—	1 М NaOH	?	да	нет	—	нет	1.2...1.75	0.002	2.7	62 _{0.3-0.4}	[229]

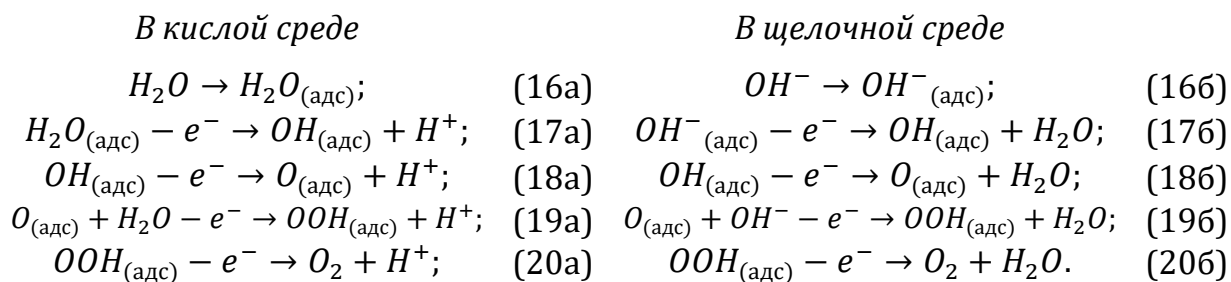
1.4.4. Механизм реакции и дескрипторы каталитической активности

Впервые реакция выделения кислорода при электролизе была проведена задолго до появления первого источника постоянного тока. В 1789 году А. Пятс ван Троствийк и Й.Р. Дейман, используя мощный электростатический генератор Дж. Катбертсона, пропускали искровые разряды между двумя золотыми контактами, помещёнными в трубку, заполненную дистиллированной и обезгаженной водой, и наблюдали выделение газа на обоих контактах [250,251]. Десятилетие спустя А. Вольта сообщил [252] об изобретении первого источника постоянного тока («вольтова столба»), с помощью которого вскоре У. Николсон и А. Карлейль разложили каплю воды на водород и кислород [253].

Реакция выделения кислорода является сложным многостадийным процессом, приводящим, в отличие от реакции КВК, к образованию единственного стабильного продукта – кислорода:



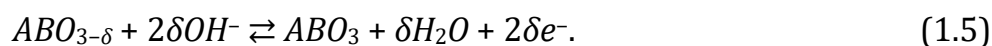
Процесс АВК можно рассматривать как обратный четырёхэлектронному КВК, поэтому самый простой предложенный механизм АВК предполагает участие тех же интермедиатов, что и КВК [254]:



Будучи стадийными, реакции КВК и АВК характеризуются различающимися кинетическими параметрами в присутствии одного и того же катализатора, что экспериментально показано, например, для шпинелей [255]. Более того, ещё в 1956 году К.И. Розенталь и В.И. Веселовский в экспериментах с изотопной меткой ^{18}O показали [256], что кислород, выделяющийся из обычной воды на Pt, поверхность которой покрыта слоем меченого оксида $Pt^{18}O$, содержит изотоп ^{18}O , т.е., если это целиком не связано с изотопным обменом, при АВК источником кислорода могут быть

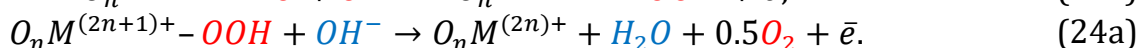
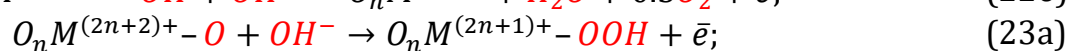
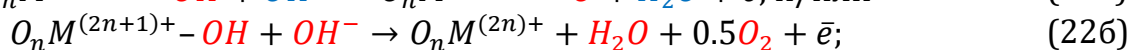
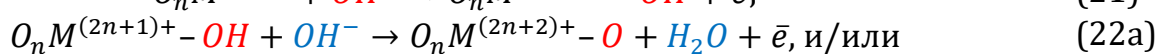
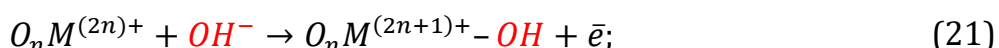
не только молекулы H_2O (OH^-) из раствора электролита, но и анионы O^{2-} из кристаллической решётки катализатора. Позднее те же авторы провели аналогичные эксперименты по АВК на меченом оксиде серебра AgO [257], с таким же результатом (вклад изотопного обмена уже был учтён). В работе [258] проводили АВК на меченых шпинелях в 5 М КОН и наблюдали выделение $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Совсем недавно выделение меченого кислорода из решётки катализатора было продемонстрировано для шпинели Co_3O_4 [259] и перовскитов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ [216]. По оценкам, проведённым в работе [259], около 10-30% поверхностных атомов кислорода принимает участие в выделении кислорода из решётки Co_3O_4 . Расчёты, проведённые в работе [216], показывают, что в случае грани (001) перовскита $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ в процесс выделения кислорода из решётки катализатора может быть вовлечено до 37 прилегающих к поверхности монослоёв (среди исследованных перовскитов $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ обладает наибольшим коэффициентом диффузии кислорода в кристаллической решётке). Также авторы обнаружили, что активность перовскитов, способных выделять решёточный кислород, при постоянном потенциале в шкале обратимого водородного электрода увеличивается с ростом pH от 13 до 14. Напротив, из меченого LaCoO_3 , также исследованного в работе [216], не выделялся меченый кислород и не наблюдалось заметной pH-зависимости каталитической активности. Ранее в литературе [203,225,235,243,244,255,260] также наблюдались аналогичные pH-зависимости активности АВК различных оксидных катализаторов.

Таким образом, процесс АВК на оксидных катализаторах, включающий согласованный перенос четырёх протонов (гидроксид-ионов) и электронов, может также осложняться окислением ионов O^{2-} кристаллической решётки катализатора. При выделении кислорода из решётки в ней образуются кислородные вакансии, которые в процессе АВК могут заново пополняться кислородом из OH^- [216,233]. При этом выделение решёточного кислорода при окислении ионов O^{2-} нельзя отождествлять с другим процессом – обратимой деинтеркаляцией кислорода из объёма решётки в объём электролита [216]. Последний процесс, приводящий к обратимому уменьшению/увеличению числа кислородных вакансий в решётке, наблюдали методом ЦВА для многих используемых в АВК перовскитов [261–268]:



Обратимое изменение кислородной стехиометрии происходит до тех пор, пока это выдерживает кристаллическая решётка катализатора, и должно отвечать определённой области потенциалов, подобно тому, как меняется кислородная стехиометрия оксидов с парциальным давлением кислорода. В частности, в случае нестехиометричных перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.4, 0.8, 0.2$; $y = 0.8, 0.2, 0.8$ соответственно) [269], $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ [270] и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0 \dots 0.5$) [271] содержание кислорода (величина $3 \pm \delta$) при 600-1000°C обратимо увеличивается с ростом давления O_2 в достаточно широком интервале 10^{-25} – 10^{-3} ... 10^{-3} – 10^{-1} атм.

В работе [259] предложена следующая стадийная схема реакции АВК:



Активные центры (катионы переходного металла) при АВК претерпевают редокс-превращения, обуславливая, как и в случае КВК, медиаторный характер процесса [272,273]. Скоростьюопределяющими в такой схеме в разных интервалах потенциалов могут быть как стадия (22a), так и стадия (23a) [209,216]. АВК на оксидных катализаторах характеризуется двумя тафелевскими наклонами: $2 \times 2.3RT (3F)^{-1} \approx 40$ мВ при малых перенапряжениях и $2 \times 2.3RT F^{-1} \approx 120$ мВ при больших [255], и двумя участками рН-зависимости скорости реакции: $\partial E / \partial \text{pH} \approx 80$ и 60 мВ при низких и высоких плотностях тока соответственно [255]. В литературе также предлагаются несколько более сложные стадийные схемы, учитывающие выделение кислорода из решётки катализатора [216]. В работе [216] предполагают, что для процесса выделения кислорода из решётки катализатор должен обладать большой степенью ковалентности связей переходный металл–кислород.

Параметры, предложенные в качестве первичных дескрипторов активности КВК на оксидных катализаторах, пытаются применять и к реакции АВК. В частности, вулканообразные кривые (рисунок 1.5a) получены для активности ряда простых и сложных оксидов в зависимости от энергии хемосорбции интермедиатов АВК на поверхности катализатора [171,254]. Энергии хемосорбции вычислены методами ТФП, и для них, как и в случае КВК, выявлены между собой линейные корреляционные соотношения. Однако расчёт энергий в данных работах проводили

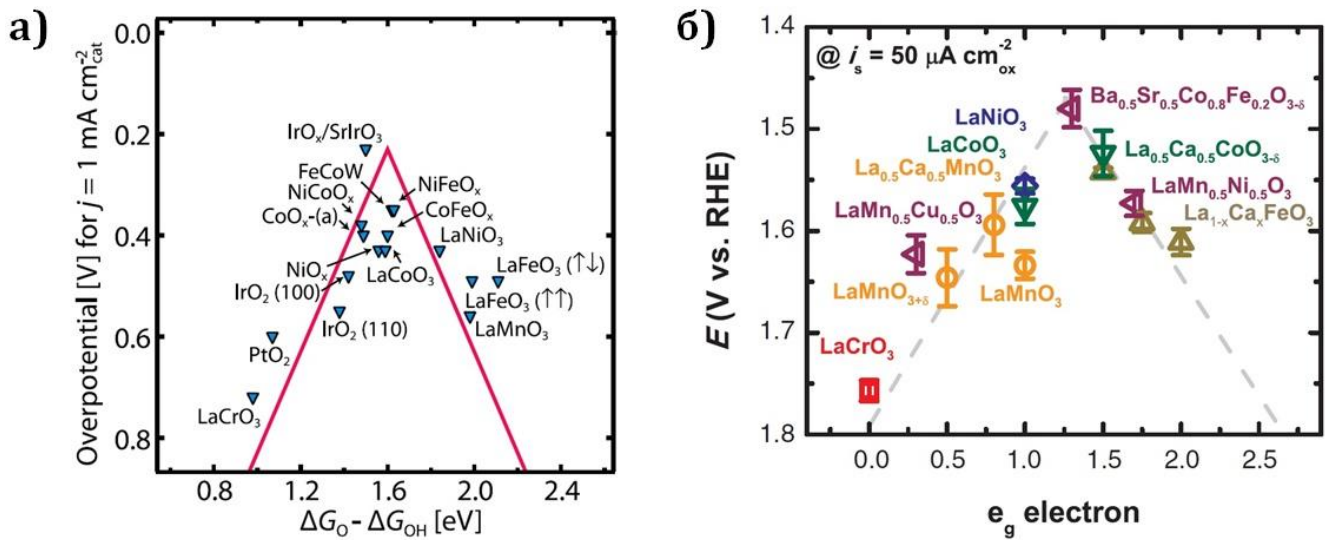


Рисунок 1.5. Вулканообразные зависимости каталитической активности некоторых оксидных катализаторов в реакции АВК от: (а) разности энергий хемосорбции $O_{адс}$ и $OH_{адс}$ на них [171]; (б) среднего числа электронов на e_g -уровнях В-катиона перовскитных катализаторов ABO_3 [209].

для идеализированных поверхностей без учёта (или только с частичным учётом) их сольватации электролитом, что не соответствует реальным условиям. Такой дескриптор, как энергия хемосорбции интермедиатов, прямо связан со свойствами поверхности катализаторов и мог бы успешно прогнозировать активность новых катализаторов, однако, во-первых, его корректное определение сильно затруднено, а во-вторых, если в реакции участвует решёточный кислород, для описания кинетики всего процесса одного этого параметра недостаточно.

Также обсуждаются корреляции активности оксидных катализаторов и с некоторыми их объёмными свойствами. Авторы работы [209] предположили, что дескриптором активности оксидных катализаторов в АВК может служить число электронов, расположенных на e_g -уровнях поверхностного катиона переходного металла. Соответствующие вулканообразные кривые активности ряда перовскитов в АВК приведены на рисунке 1.5б. По предположению авторов, как и в случае КВК, оптимально заполнение e_g -уровней, близкое к единице. В работе [10] полагают, что активность перовскитов линейно увеличивается с ростом числа d -электронов у катиона переходного металла. В работе [274] приведены вулканообразные зависимости активности простых оксидов и шпинелей от энтальпии их образования из оксидов элементов в более низких степенях окисления. В работе [275] на примере ряда простых оксидов и перовскитов предположили, что и энергия Гиббса образования

катализатора, и энергии хемосорбции интермедиатов АВК на его поверхности похожим образом (практически линейно) зависят от числа валентных электронов катиона металла, что в конечном счёте обуславливает связь между каталитической активностью и объёмными термохимическими величинами.

Линейный рост каталитической активности перовскитов с числом кислородных вакансий и коэффициентом диффузии ионов кислорода в объёме решётки обнаружен в работе [221], а с ростом электропроводности – в работе [276]. Однако в работе [242] показано, что слишком большое число кислородных вакансий может привести к сильному снижению каталитической активности перовскитов. Наконец, в работе [236] показали, что активность перовскитов определяется не одним, а несколькими параметрами. В частности, авторы утверждают, что наиболее эффективные катализаторы должны иметь в структуре значительное количество кислородных вакансий, обладать достаточно высокой собственной электропроводностью и иметь не слишком большой потенциал плоских зон. Ни один из этих трёх параметров в отдельности не оказывает ключевого влияния на активность АВК, поэтому авторы предлагают рассматривать эти параметры в совокупности в качестве «мультискриптора» активности оксидных катализаторов.

Информация о корреляции между удельной активностью оксидных катализаторов в АВК и удельными величинами заряда, затрачиваемыми на перезарядку единицы поверхности катализаторов, в литературе практически отсутствует. Обнаружено [237], что удельная активность $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированного тремя разными методами, увеличивается с ростом соответствующей величины заряда в области редокс-перехода, предшествующего АВК. При исследовании АВК на наночастицах IrO_x с разной морфологией в 0.1 М HClO_4 не обнаружено связи между активностью и величиной полного заряда поверхности [277]. Напротив, в работе [278] продемонстрировано, что в 0.5 М H_2SO_4 активность плёнок IrO_2 , полученных термолизом $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, поверхность которых имплантирована ионами Ag^+ и O^+ с дозами 10^{14} и 10^{17} ион/см² и энергией 40 кЭв, линейно коррелирует с величиной заряда, затрачиваемого на перезарядку поверхности, причём в результате имплантации величина заряда увеличивается в 1.5-1.8 раза, а активность в 3-4 раза. Авторы предполагают, что основной вклад в увеличение заряда и активности вносят дефекты на поверхности, образующиеся при ионной имплантации. Как и в случае КВК,

вопрос о роли перезаряжения поверхности катализатора в реакции выделения кислорода требует изучения.

1.5. О перспективах бифункционального катализа кислородных реакций

В связи с разработкой ТЭ в рамках космических программ 1960-х годов возникла концепция регенеративного топливного элемента (РТЭ, рисунок 1.6а), в котором ТЭ и ЭЛ объединены в общую энергосистему. Это позволяет по мере выработки в ТЭ электричества подвергать образующуюся воду электролизу с получением исходных H_2 и O_2 , и использовать их вновь для работы ТЭ. Источником энергии для электролиза могли служить установленные на внешней обшивке космического корабля солнечные батареи. Применение РТЭ на Земле рассматривается в связи с проблемой сглаживания пиковых нагрузок в энергосистемах. Дальнейшие исследования в области возобновляемых источников энергии привели к созданию концепции унифицированного РТЭ (УРТЭ, рисунок 1.6б), представленной впервые компанией «General Electric» в 1973 году [1], а первые рабочие прототипы УРТЭ появились в 1990-е годы [279,280]. В таком устройстве ТЭ и ЭЛ совмещены в единый блок, что позволяет существенно уменьшить массу и объём РТЭ, столь критичные при использовании в космосе. Ключевым отличием УРТЭ от РТЭ является то, что на одном и том же электроде должны попеременно протекать обе кислородные (или водородные) реакции, что требует использования соответствующих катализаторов, за которыми в современной литературе прочно закрепилось название «бифункциональных». Разработка оксидных бифункциональных катализаторов кислородных реакций активно ведётся в настоящее время [12,28,281–287]. Ещё одним примером потенциальных устройств, в которых протекают обе кислородные реакции, являются металл-воздушные аккумуляторы, разработка которых также актуальна [3,283,288,289], а первый рабочий прототип был изготовлен в 1996 году [290]. При

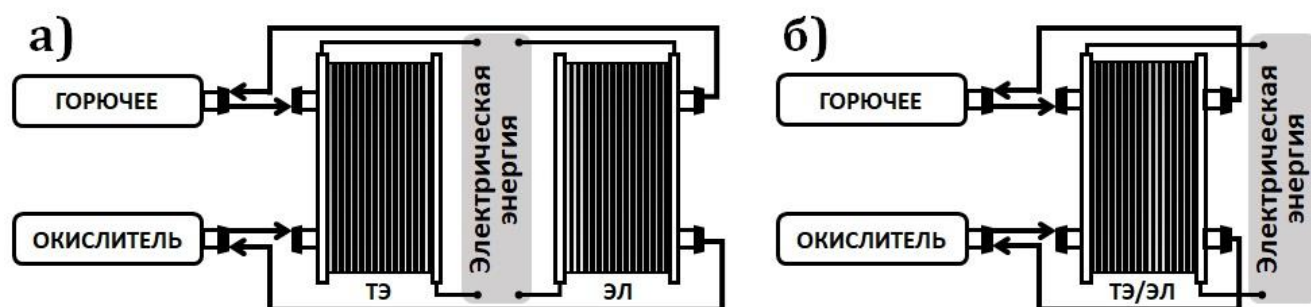


Рисунок 1.6. Схемы некоторых электрохимических устройств: (а) регенеративный топливный элемент (РТЭ); (б) унифицированный регенеративный топливный элемент (УРТЭ).

разряде/заряде такого аккумулятора на одном электроде происходит окисление/выделение металла, на другом – восстановление/выделение O_2 .

Активные и стабильные бифункциональные катализаторы кислородных реакций на основе биметаллических композиций благородных металлов уже разработаны [291,292]. В литературе в качестве более дешёвых оксидных бифункциональных катализаторов делаются попытки использовать те же соединения, которые исследованы для реакций КВК (таблица 1.6) и АВК (таблица 1.8). Главными проблемами при этом остаются риск окисления оксидного катализатора и проводящей добавки в условиях АВК и риск восстановления оксидного катализатора при потенциалах КВК, что автоматически приведёт к снижению каталитической активности этой композиции в обеих кислородных реакциях, и, следовательно, эффективности бифункционального электрода в целом. Более того, на основе термодинамических оценок показано [293], что проведение процесса АВК на оксидных катализаторах неизбежно влечёт за собой возникновение процесса его химического растворения. В этой связи предлагается развивать метастабильные оксидные катализаторы, например, имеющие экстремально низкую подвижность кислорода в объёме решётки, либо же отказаться от оксидных катализаторов в пользу других соединений с высоким окислительным потенциалом, например, фторидов, хлоридов и сульфатов. Однако это совершенно не отменяет проблем, связанных с электропроводностью и стабильностью таких соединений при потенциалах АВК и КВК, хотя попытки их разработки предпринимаются [294,295].

Оксидные катализаторы кислородных реакций на основе $3d$ -металлов обладают недостаточно высокой электропроводностью и требуют применения проводящих добавок. Наиболее целесообразно применять в качестве добавок углеродные материалы. В литературе пока не найден универсальный параметр, ответственный за выбор оптимальной углеродной добавки, поэтому различные углеродные материалы должны быть протестированы в комбинации с оксидными катализаторами.

Для электрокатализа обеих кислородных реакций в щелочной среде в основном используют перовскиты, шпинели и простые оксиды или оксогидроксиды. Наилучшим сочетанием каталитической активности и электрохимической стабильности характеризуются соединения со структурой перовскита.

Главной проблемой, сопровождающей реакцию АВК, является анодное окисление проводящей добавки и/или оксидного катализатора. Вопросу селективности реакции выделения кислорода практически не уделяется внимания. Наиболее подходящим методом для количественной оценки селективности является метод ВДЭК. Сведения о применимости этого метода для реакции АВК носят противоречивый характер и должны быть аккуратно проверены. Анодное поведение углеродных добавок и оксидных катализаторов в условиях АВК должно быть исследовано на количественном уровне.

В качестве дескрипторов каталитической активности оксидных материалов предложены разнообразные параметры, связанные как со свойствами поверхности катализатора, так и с объёмными свойствами. Информация о влиянии электрохимических свойств поверхности катализаторов на активность в обеих кислородных реакциях носит противоречивый характер и нуждается в уточнении. Предполагается, что каталитическая активность оксидных катализаторов определяется совокупностью их свойств, а не единым универсальным параметром. Влияние состава и свойств поверхности оксидных катализаторов на активность в реакциях КВК и АВК требует дальнейшего исследования.

2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые вещества

2.1.1. Реактивы, растворы, газы

При выполнении работы использовали следующие реактивы, растворы и газы:

Название	Формула	Поставщик
Азот, >99.99%	N_2	Air Products
Аргон, >99.99%	Ar	Air Liquide
Водорода пероксид ¹ , ~30 масс.% водный раствор (~1.11 г см ⁻³)	H_2O_2	Suprapur
Водорода пероксид, ~35 масс.% водный раствор (~1.13 г см ⁻³)	H_2O_2	Roth
Иономер анион-проводящий AS-4, 5 масс.% раствор в пропаноле-1 (0.8 г см ⁻³)	см. подраздел 3.1.3	Tokuyama Corp. [296]
Иономер протон-проводящий Nafion [®] , 20 масс.% раствор в водно-спиртовой смеси (1.049 г см ⁻³), экв. вес ≈ 1100 г моль(H ⁺) ⁻¹	см. подраздел 3.1.3	Aldrich Chemistry
Калия гексацианоферрат(III) тригидрат, >99.9%	$K_3[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	Merck
Кислород, >99.99%	O_2	Air Products
Кислота азотная, >65 масс.% водный раствор (~1.4 г см ⁻³)	HNO_3	Sigma-Aldrich
Кислота серная, ~96 масс.% водный раствор (~1.84 г см ⁻³)	H_2SO_4	Roth
Натрия гидроксид, 50 масс.% водный раствор (1.500 г см ⁻³)	NaOH	Acros Organics
Натрия гидроксид, 50 масс.% водный раствор (1.515 г см ⁻³)	NaOH	Sigma-Aldrich
Натрия гидроксид, 50 масс.% водный раствор (1.515 г см ⁻³)	NaOH	Honeywell
Натрия гидроксид, 50 масс.% водный раствор (1.53 г см ⁻³)	NaOH	Alfa Aesar
Пропанол-2 абсолютированный, 99.5 масс.% водный раствор (0.785 г см ⁻³)	$i-C_3H_7OH$	Sigma-Aldrich
Этанол абсолютированный (0.79 г см ⁻³)	C_2H_5OH	Carlo Erba Reagents

Все растворы готовили с использованием деионизированной воды, очищенной на установках «Millipore Simplicity» (США, 18.2 МОм см при 25°C, TOC < 3 ppb) или «ELGA Purelab» (Великобритания, 18.2 МОм см при 25°C, TOC < 1 ppb).

¹ Титрование пероксида водорода проведено К.А. Досаевым в Университете Страсбурга.

2.1.2. Проводящие добавки для оксидных катализаторов кислородных реакций

При выполнении работы использовали следующие проводящие добавки для оксидных катализаторов кислородных реакций:

Добавка	Поставщик
Сажка ацетиленовая ($64 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$)	Chevron Phillips Chem. Comp.
Сажка Vulcan XC-72R ($194 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$)	Cabot corp.
Серебро, 99.9% (наночастицы 20-40 нм)	Alfa Aesar
Углерод пиролитический Сибунит-152 ($82 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$)	Предоставлен П.А. Симоновым (ИК СО РАН)

Пиролитический углерод Сибунит-152 получен в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск) по методике, описанной в патенте [297].

2.1.3. Оксидные катализаторы кислородных реакций

При выполнении работы использовали следующие катализаторы кислородных реакций со структурой перовскита¹ (удельная поверхность от 6 до $20 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$):

Номинальный состав	Дополнительные сведения о структуре	Примесные фазы
$\text{LaMnO}_{3-\delta}$	Ромбоэдрически искажённый	3 масс.% Mn_2O_4 и <1 масс.% La_2O_3
$\text{LaCoO}_{3-\delta}$	Ромбоэдрически искажённый	нет
$\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	Ромбически искаженный (тип GdFeO_3)	нет
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	Ромбически искаженный (тип GdFeO_3)	0.5 масс.% La_2O_3
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	Тетрагональный	1.5 масс.% Co_3O_4
$\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$	Ромбически искаженный (тип GdFeO_3)	нет
$\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	По данным электронной дифракции имеется упорядочение вакансий по типу 314-фазы [298]	нет
$\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	—	нет
$\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	—	нет
$\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	—	нет
$\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$	—	нет

Все перовскитные катализаторы синтезированы в лаборатории неорганической кристаллохимии химического факультета МГУ (Москва, Россия) С.Я. Истоминым и Д.М. Антипиным под руководством С.Я. Истомина.

¹ Для удобства здесь и далее используется аналог записи общей формулы перовскитов $\text{ABO}_{3-\delta}$. При такой форме записи величина δ может быть и положительной, и отрицательной, и равной нулю.

Синтез $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ проводили с использованием полиакриламидного геля по методике, описанной в работе [17].

Синтез $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ проводили золь-гель методом с добавлением поливинилового спирта. Для этого растворяли в воде $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.38\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.58\text{H}_2\text{O}$ (содержание H_2O определяли методом термогравиметрии на воздухе), полученный раствор нагревали до кипения и добавляли 5% водный раствор поливинилового спирта. После этого в раствор небольшими порциями вносили моногидрат лимонной кислоты. Раствор упаривали до образования чёрного порошка. Порошок охлаждали, переносили в агатовую ступку и перетирали в течение 10-15 мин, после чего отжигали на воздухе при 600°C в течение 4 часов со скоростью нагрева $200^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Синтез $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ проводили с использованием полиакриламидного геля по методике, описанной в работе [299].

Синтез $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ проводили с использованием полиакриламидного геля по методике, описанной в работе [17]. В обоих случаях полученный гель отжигали при 700°C в течение 12 часов, перетирали и снова отжигали при 800°C в течение 6 часов.

Синтез $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ проводили с использованием полиакриламидного геля по методике, описанной в работе [17]. Полученный гель отжигали на воздухе при 500°C в течение 3 часов, затем при 700°C в течение 12 часов.

Синтез $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ проводили с использованием полиакриламидного геля по методике, описанной в работе [17]. В каждом случае полученный гель отжигали на воздухе при 500°C в течение 3 часов, затем при 700°C в течение 3 часов.

«Эталонный» катализатор IrO_2 синтезировали термическим окислением наночастиц Ir по методике, описанной в работе [220]. Наночастицы иридия были синтезированы в Институте прикладной термодинамики (Штутгарт, Германия) Л. Ваном (L. Wang).

2.2. Физико-химические методы характеристики материалов

Удельную поверхность углеродных материалов и перовскитных катализаторов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота (77 К) в университете Страсбурга (Франция) с использованием прибора «TriStar Surface Area and Porosity Analyzer» (Micromeritics, США) под руководством д-ра Г. Керангевен (G. Kéranguéven) и в Институте общей и неорганической химии РАН имени Н.С. Курнакова (Москва, Россия) с использованием прибора «КАТАКОН Sorbtometer М» (Россия) (эксперименты выполнены А.Е. Баранчиковым). Типичные навески образцов составляли 0.1-0.3 г, интервал относительных давлений p/p^0 – 0.05...0.25). Удельную поверхность пор с размерами от 1.7 до 300 нм определяли, обрабатывая данные по низкотемпературной адсорбции азота в рамках метода ВЈН (метод, предложенный Барретом, Джойнером и Халендой [300]). Удельную поверхность и объём микропор определяли, обрабатывая данные по низкотемпературной адсорбции азота в рамках метода « t -линии» (метод, предложенный Липпенсом и де Буром [301]).

Рентгенограммы углеродных материалов были зарегистрированы в Институте катализа имени Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск, Россия) на рентгеновском дифрактометре «DRON-3М» (монохроматическое CuK_α излучение) в группе к.х.н. П.А. Симонова.

Данные ПЭМ и ЭДРС для углеродных материалов и оксид/углеродных композиций получали в университете Страсбурга (Франция) на микроскопе «JEOL 2100LaB6» (ускоряющее напряжение 200 кВ) под руководством д-ра К. Булле (C. Bouillet).

Фазовый состав перовскитов определяли в лаборатории неорганической кристаллохимии химического факультета МГУ (Москва, Россия) методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (рисунки 2.1-2.3) с использованием камеры Гинье высокого разрешения «Huber IMAGE FOIL G670» ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, германиевый монохроматор) в группе к.х.н. С.Я. Истомина.

Данные СЭМ для перовскитных катализаторов (рисунок 2.4) получены в Институте общей и неорганической химии РАН имени Н.С. Курнакова (Москва, Россия) на микроскопе «Carl Zeiss NVision 40» (ускоряющее напряжение 1–20 кВ) А.Е. Баранчиковым.

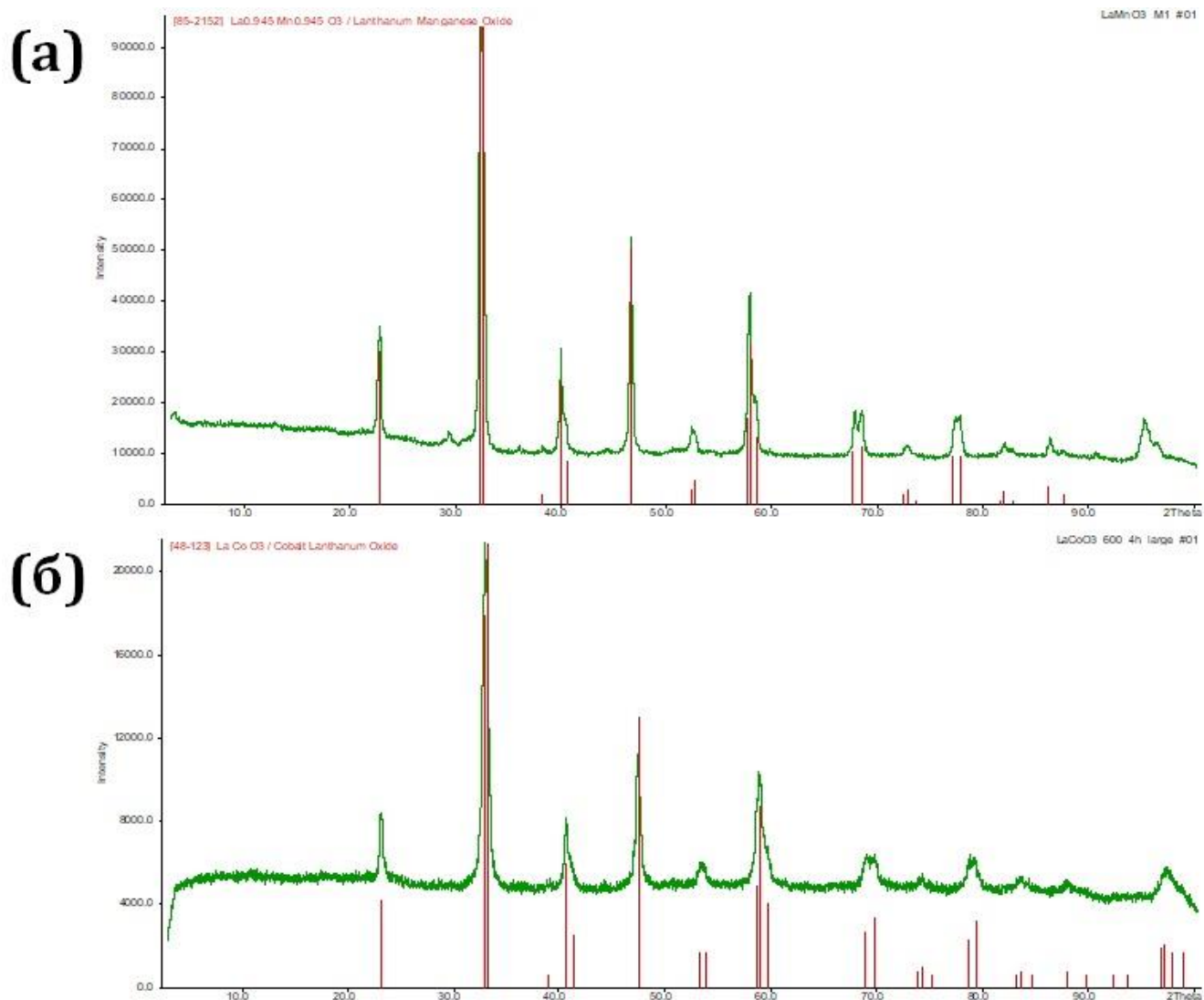


Рисунок 2.1. Дифрактограммы перовскитов: (а) $\text{LaMnO}_{3-\delta}$; (б) $\text{LaCoO}_{3-\delta}$.

Данные сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) и ЭДРС для перовскитных катализаторов (рисунки 2.5 и 2.6) получены в Университете г. Антверпен (Бельгия) на просвечивающем электронном микроскопе «FEI Titan 3 80-300» (ускоряющее напряжение 300 кВ) Р.П. Сеной (R.P. Sena), проф. А.М. Абакумовым и проф. Й. Хадерманн (J. Hadermann).

Определение кислородного содержания и средней степени окисления Mn и Co в перовскитах проводили методом иодометрического титрования в группе к.х.н. С.Я. Истомина.

Спектры характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) регистрировали в Университете г. Страсбурга с использованием спектрометра «Gatan Imaging Filter» под руководством д-ра К. Булле (C. Bouillet). Для получения статистически достоверных результатов для каждого перовскитного катализатора проводили ана-

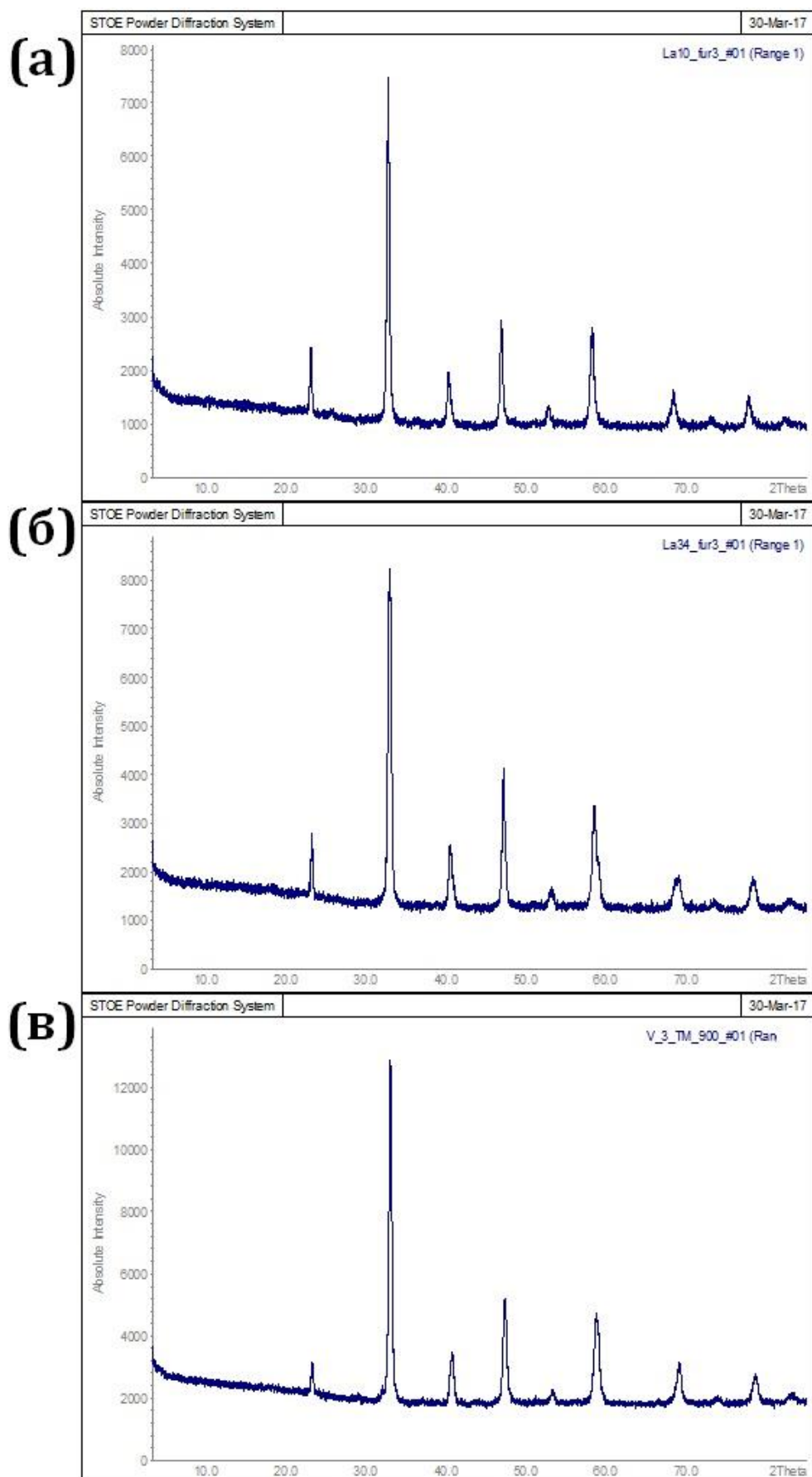


Рисунок 2.2. Дифрактограммы перовскитов: (а) $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$; (б) $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$; (в) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

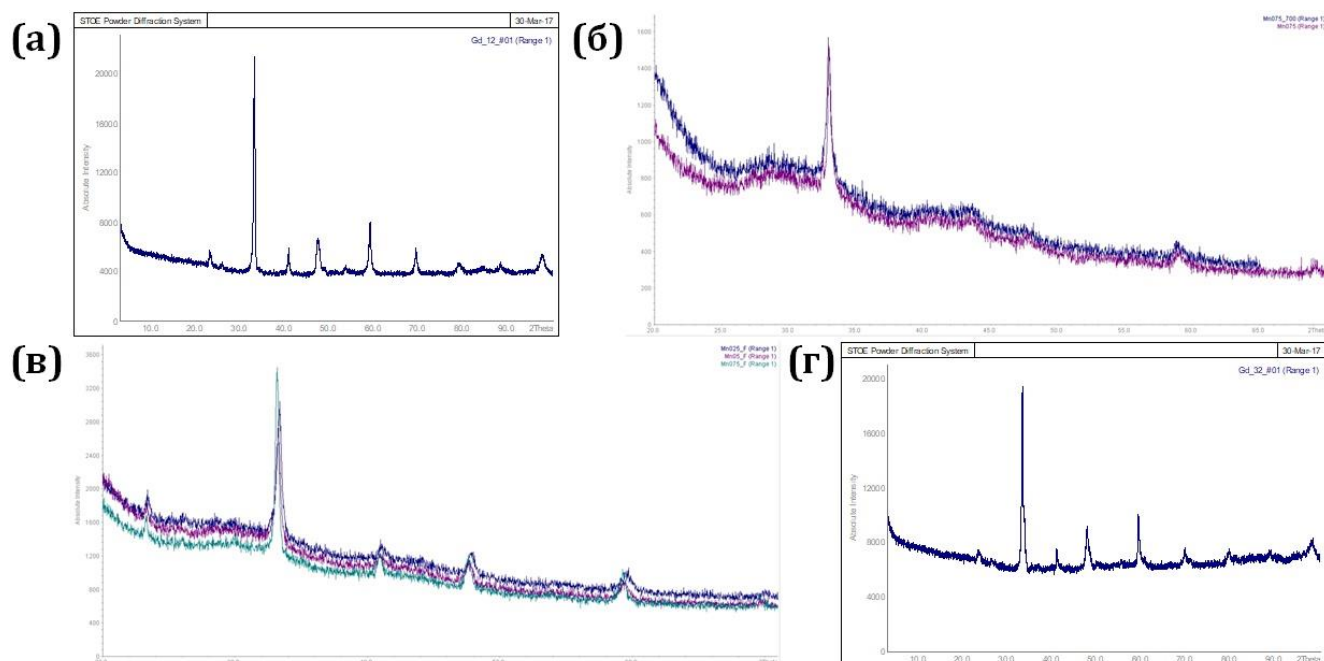


Рисунок 2.3. Дифрактограммы перовскитов: (а) $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$; (б) $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (синяя кривая – отжиг при 700°C , фиолетовая – отжиг при 800°C); (в) $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (синяя кривая – $x = 0.25$, фиолетовая – $x = 0.5$, зелёная – $x = 0.75$); (г) $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$.

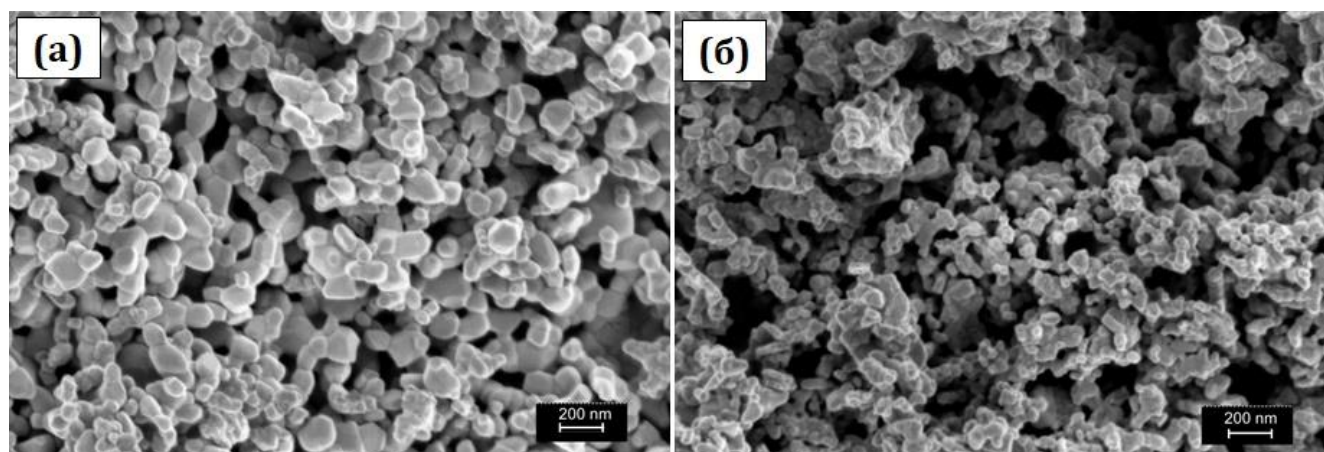


Рисунок 2.4. Изображения СЭМ перовскитов: (а) $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$; (б) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

лиз десяти различных участков образца. Репрезентативные спектры приведены на рисунке 2.7. Раздельное определение степеней окисления Mn и Co в перовскитах проводили, обрабатывая полученные спектры в соответствии с процедурой, описанной в работах [302,303].

Величины удельных зарядов, затрачиваемых на одноэлектронное перезаряджение катионов Mn и Co на поверхности перовскитных катализаторов, получали нормированием поверхностной плотности атомов Mn и Co на удельную поверх-

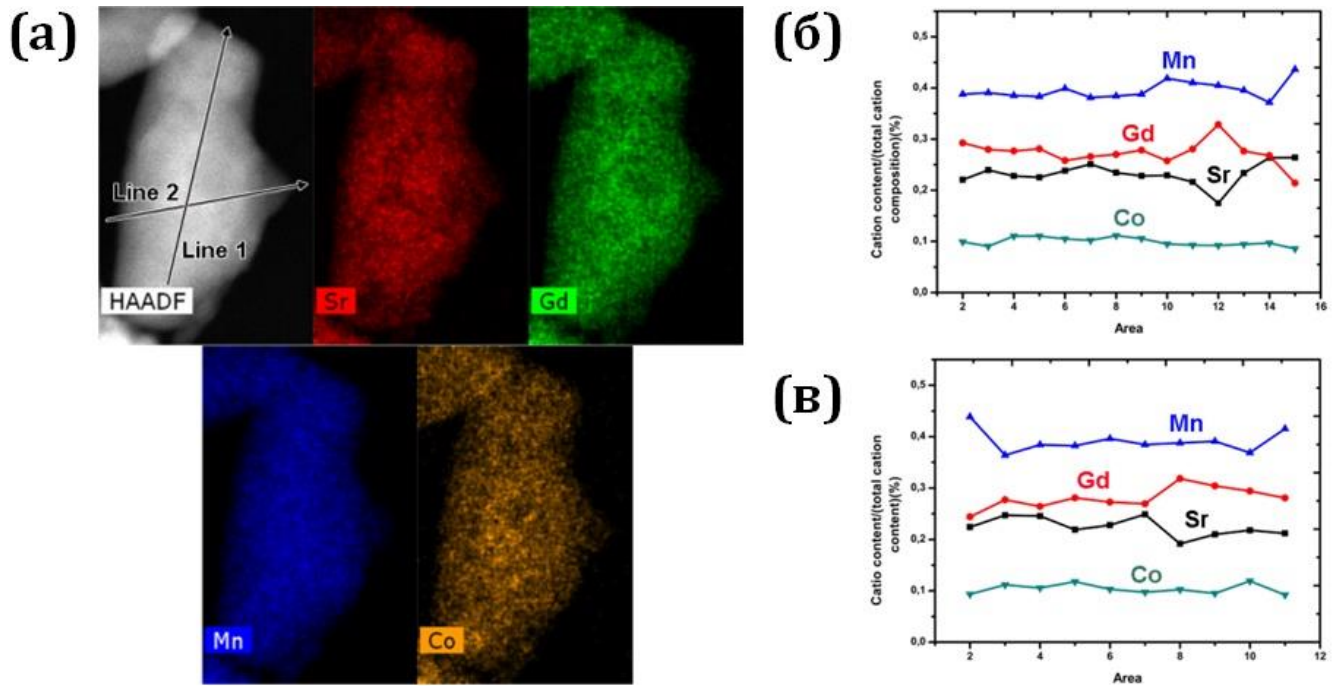


Рисунок 2.5. Изображение СПЭМ для кристаллита $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и содержание обозначенных катионов в нём по данным ЭДРС: (а) абсолютное содержание, полученное в режиме картографирования для всего кристаллита; (б) относительное содержание вдоль направлений «Line 1» (б) и Line 2» (в). Размер кристаллита – 30.4×4.6 нм.

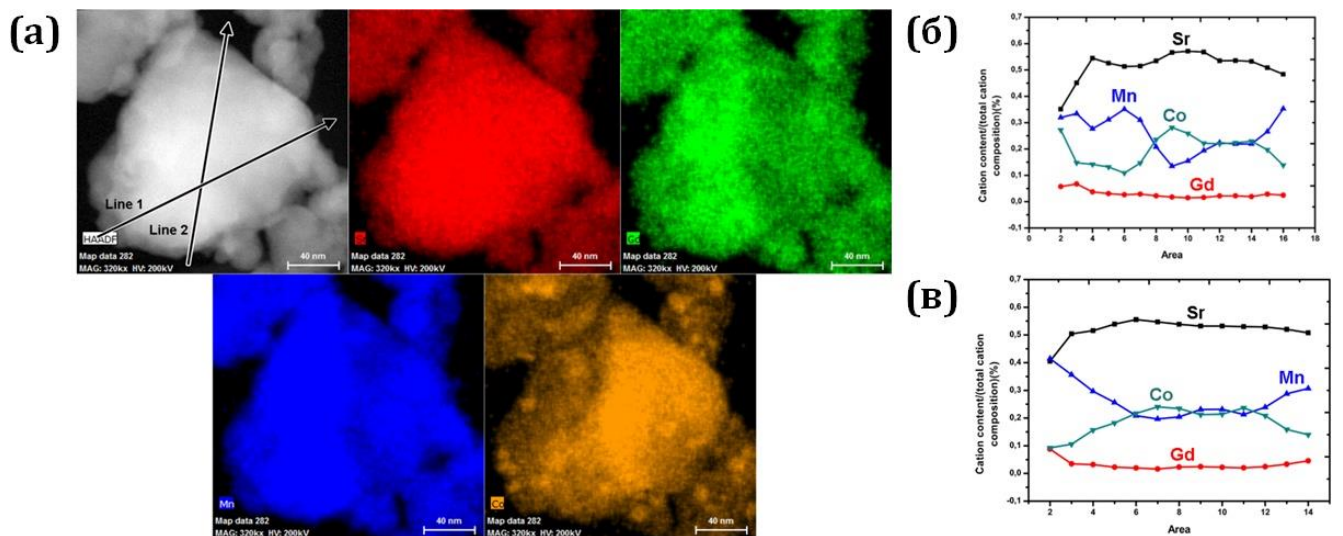


Рисунок 2.6. Изображение СПЭМ для кристаллита $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и содержание обозначенных катионов в нём по данным ЭДРС: (а) абсолютное содержание, полученное в режиме картографирования для всего кристаллита; (б) относительное содержание вдоль направлений «Line 1» (б) и Line 2» (в). Размер кристаллита – 11.0×65.2 нм.

ность по БЭТ. Поверхностную плотность атомов оценивали возведением в степень $\frac{2}{3}$ их объёмной плотности, полученной из кристаллографических данных.

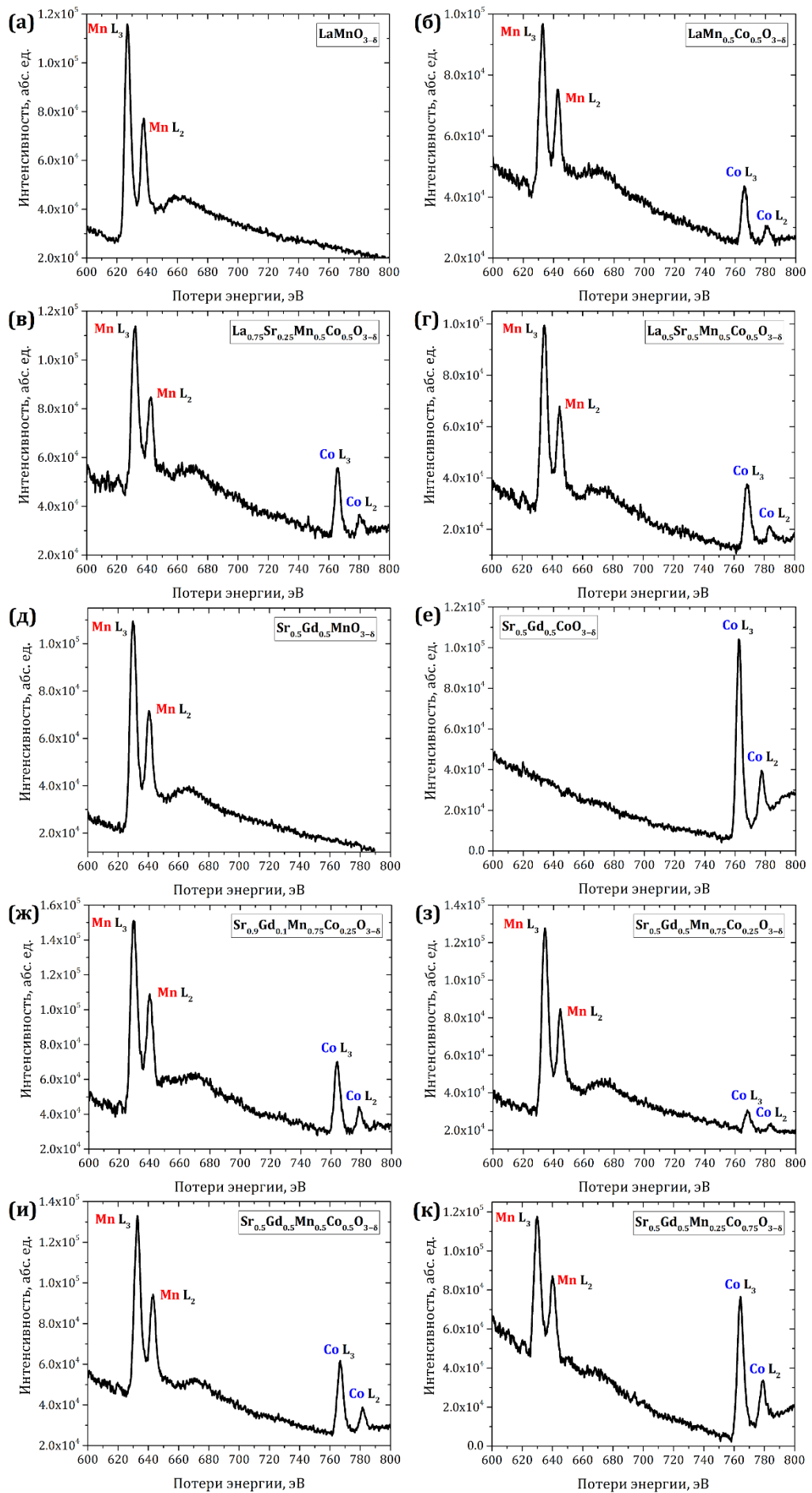


Рисунок 2.7. Спектры СХПЭ перовскитных катализаторов.

2.3. Оборудование и аппаратура

Для взвешивания веществ использовали весы «KERN ABJ 220-4NM», «OHAUS Explorer Pro» и «OHAUS Adventurer» с приборной погрешностью ± 0.0001 г.

Для измерения pH растворов использовали pH-метр «EUTECH Inst. pH 510» с приборной погрешностью pH ± 0.01 .

Электрохимические измерения проводили на установках с ВДЭ «Metrohm Autolab» и ВДЭК «PINE Research Inst.» с помощью бипотенциостата-гальваностата «Autolab PGSTAT302N», оснащённого модулями аналоговой линейной развёртки потенциала «SCAN250» и импеданса «FRA32M».

Отбор малых объемов растворов проводили с помощью микродозаторов «THERMO Scientific» и «VITLAB» на 0.1-10 мкл, 100-1000 или 500-5000 мкл с инструментальной погрешностью 0.1%.

Для приготовления рабочего электролита использовали фторопластовую (PFA) мерную колбу на 250 мл («VITLAB», ± 0.15 мл при 20°C) и полиметилпентеновую (PMP) мерную колбу на 50 мл («VITLAB», ± 0.06 мл при 20°C).

Для полирования рабочих электродов использовали полировальную машину «Mintech 233» и водные полировочные пасты на основе Al_2O_3 (размеры частиц 1, 0.3 и 0.05 мкм).

Термостатирование электродной ячейки осуществляли с помощью термостата «JULABO ED» с водяным охлаждением.

Для приготовления электродных композиций использовали ультразвуковые ванны «Сапфир», «ELMA Elmasonic S 40» и «BANDELIN Sonorex» (рабочая частота 35 кГц).

2.4. Электрохимическая ячейка и проведение электрохимических измерений

Электрохимические измерения проводили в термостатируемой при 25°C трёхэлектродной ячейке с неразделёнными пространствами, нижняя часть которой изготовлена из тефлона, верхняя – из стекла «Пирекс». Части ячейки стягивали стальным зажимом и дополнительно уплотняли тефлоновой лентой (BS 7786 : 1995 Grade L). Рабочим электролитом служил водный раствор 1 М NaOH (в некоторых экспериментах 0.1 М NaOH). Деаэрирование раствора барботированием N₂ или Ar проводили в течение 1-6 часов, насыщение O₂ – 30-60 мин. В качестве рабочих электродов (рисунок 2.8) использовали вмонтированные в полиэфирэфиркетон (PEEK) цельный ВДЭ (СУ, $d = 3$ мм, «Metrohm Autolab») и разборный ВДЭК (СУ диск, $d = 5$ мм, золотое кольцо, $d_{\text{внутр}} = 6.5$ мм, $d_{\text{внешн}} = 7.5$ мм, тефлоновая изолирующая прокладка, «PINE Research Inst.»). Для предотвращения затекания электролита по микрошероховатостям прокладки на внутреннюю часть ВДЭК наносили тонкую плёнку вакуумной смазки «Apiezon H» (Sigma-Aldrich). Рабочие электроды отполировывали до состояния зеркальной поверхности, промывали большим количеством деионизи-

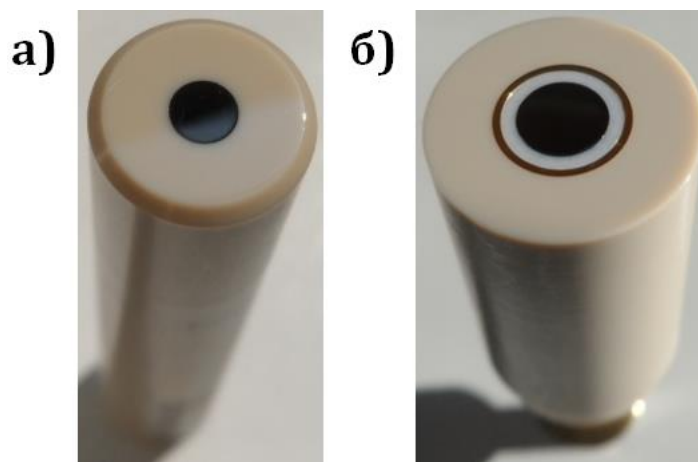


Рисунок 2.8. Внешний вид рабочих электродов, использованных при выполнении данной работы: (а) ВДЭ; (б) ВДЭК.

рованной воды и протирали чистой креповой бумагой, смоченной этанолом. Вспомогательными электродами служили Pt проволоки с видимой площадью поверхности ~ 1 см², электродами сравнения – оксидно-ртутные электроды в том же растворе («Radiometer Analytical» и «CH Instruments Inc.»). Между измерениями вспомогательные электроды хранили в 98 масс.% H₂SO₄. Потенциал оксидно-ртутных электродов

в 1 М NaOH, измеренный¹ отн. ОВЭ в том же растворе, насыщенном H₂ при 25°C, составлял +0.930 В. Значения стандартного электродного потенциала оксидно-ртутного электрода $E^0_{\text{HgO}/\text{Hg}}$ отн. СВЭ (0.0976 В [304], 0.0977 В [4], 0.0982 В [104]) соответствуют $E_{\text{HgO}/\text{Hg}} = +(0.926 \pm 0.001)$ В отн. ОВЭ при 25°C и любом щелочном pH, что хорошо согласуется с измеренным значением. Найденные в литературе значения $E_{\text{HgO}/\text{Hg}}$, измеренные отн. ОВЭ, приведены в таблице 2.1. Значение +0.930 В, полученное в данной работе, очень хорошо согласуется с надёжными данными работы [305]. Все измеряемые в данной работе потенциалы пересчитывали в шкалу ОВЭ по формуле:

$$E_{\text{ОВЭ}} = E_{\text{HgO}/\text{Hg}} + 0.930 \text{ В.} \quad (2.1)$$

Таблица 2.1. Потенциалы оксидно-ртутного электрода сравнения, измеренные отн. ОВЭ в том же растворе.

№	Электролит	$t^\circ\text{C}$	E , В (ОВЭ)	Ссылка
1	1 М NaOH	25	+0.930	Используется в данной работе
2	Растворы щелочей	25	+0.931	[305]
3	0.1 М КОН	Не указана	+0.929	[135]
4	0.03...0.3 М NaOH	25	+0.9264	[306]
5	1 М КОН	23	+0.926	[164]
6	0.672 М NaOH	29.3	+0.9248	[307]
7	0.1 М КОН	Не указана	+0.923	[157]
8	1 М КОН	Комнатная	+0.898	[208]

Для поправки измеряемых потенциалов E на омическое падение ($E - iR$) использовали значение электрического сопротивления между рабочим электродом и электродом сравнения, оцениваемое по высокочастотной отсечке годографов импеданса, регистрируемых при фиксированном потенциале в интервале частот от 0.1 Гц до 100 кГц с амплитудой 5 мВ.

Перед проведением электрохимических измерений ячейку мыли раствором кислоты Каро (мононадсерной кислоты), после чего тщательно промывали большим количеством деионизированной воды. Водный раствор кислоты Каро готовили [308,309] медленным прикапыванием 98 масс.% H₂SO₄ к равному объёму 30 масс.% H₂O₂ при интенсивном перемешивании и охлаждении льдом или холодной

¹ Измерения проведены Т. Пу (Т. Рох) в Университете Страсбурга.

водой ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}$).

Полученный раствор хранили в стеклянной или перфторированной посуде в тёмном прохладном месте не более трёх месяцев.

Исследование каталитической активности перовскитных катализаторов предваряли установлением области их электрохимической стабильности и сопровождали тестированием на возможную деградацию в условиях КВК и АВК.

2.5. Методика приготовления электродных композиций

Для приготовления оксид/углеродных электродных композиций равные навески углеродного материала и оксидного катализатора тщательно растирали в агатовой ступке в течение 1-2 мин. Полученную смесь взвешивали, прибавляли рассчитанное количество воды (для получения суспензии с концентрацией 0.03–2.6 мг мл⁻¹) и перемешивали при воздействии ультразвука (3-5 мин). Затем для получения желаемой загрузки катализатора (5–400 мкг см⁻²_{гео}) три порции образовавшейся суспензии с помощью микродозатора наносили на поверхность СУ рабочего электрода с промежуточным высушиванием при комнатной температуре. Объём каждой порции составлял 10 мкл для $d = 5$ мм и 3.6 мкл для $d = 3$ мм. На заключительной стадии наносили и высушивали при комнатной температуре порцию (6 мкл для $d = 5$ мм и 2.16 мкл для $d = 3$ мм) водного раствора иономера AS-4 или Nafion, предварительно переведённого¹ в Na⁺-форму, для получения загрузки иономера 1.3 (AS-4) или 2.4 мкг см⁻²_{гео} (Na⁺Nafion). Прежде всего, иономер наносили с целью более надёжной фиксации композиции на электроде.

Приготовление электродных композиций оксид/Ag, оксид/Au, а также нанесение индивидуальных оксида или проводящей добавки проводили аналогичным образом, но без использования агатовой ступки.

¹ Для перевода иономера Nafion в натриевую форму [146,217] к разбавленному водой раствору последнего (5 масс.%) прибавляли эквимольное по H⁺ количество водного раствора NaOH. К полученному раствору добавляли небольшой избыток NaOH, после чего перемешивали в ультразвуке и оставляли на ночь. Приготовленный раствор имел pH 7.2...7.6.

2.6. Подготовка и калибровка рабочих электродов

2.6.1. Подготовка ВДЭ и ВДЭК для изучения реакции восстановления кислорода

а) Влияние загрузки катализатора

Вопрос о влиянии массовой загрузки перовскитных катализаторов ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и LaCoO_3) в их композициях с углеродной добавкой на каталитическую активность в реакции КВК аккуратно изучен в работе [16]. В соответствии с результатами этой работы для исследования активности в реакции КВК в данной работе использованы оксид/углеродные композиции с загрузкой каждого компонента $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$, что должно обеспечить максимальную степень использования поверхности катализатора и привести к образованию на рабочем электроде достаточно тонкого каталитического слоя.

б) Определение коэффициента эффективности кольцевого электрода

Метод ВДЭК широко используется в литературе для исследования реакции КВК на электродах с нанесёнными композициями, а возможные инструментальные проблемы при использовании этого метода в случае тонкослойных электродов отсутствуют. Проблемы, связанные с пористостью каталитического слоя, могут, однако, возникать при увеличении загрузки катализатора. При использовании ВДЭК, как и в случае гладких электродов, устанавливают значение коэффициента эффективности N кольцевого электрода, характеризующего долю продукта, попадающего с дискового электрода на кольцевой при вращении ВДЭК. Коэффициент N кольцевого электрода ВДЭК, применявшегося в данной работе, экспериментально определён по токам восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на дисковом электроде и сопряжённым токам окисления образующегося $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на кольцевом электроде при разных скоростях вращения (рисунок 2.9а). Коэффициент N определяется только геометрией ВДЭК и не должен зависеть от скорости вращения электрода. Экспериментально определённое значение коэффициента эффективности при разных скоростях вращения составило от (24.0 ± 0.1) до $(25.2 \pm 0.1)\%$ (рисунок 2.9б), что очень хорошо согласуется с теоретически рассчитанным (25.55%) по формуле [140,141,310]:

$$N = 1 - F\left[\frac{\alpha}{\beta}\right] + \beta^{\frac{2}{3}}(1 - F[\alpha]) - (1 + \alpha + \beta)^{\frac{2}{3}}\left(1 - F\left[\frac{\alpha}{\beta}(1 + \alpha + \beta)\right]\right), \quad (2.2)$$

где

$$\alpha = \left(d_2/d_1\right)^3 - 1, \quad \beta = \left(d_3/d_1\right)^3 - \left(d_2/d_1\right)^3,$$

d_1 , d_2 и d_3 – диаметр диска, внутренний и внешний диаметры кольца соответственно, а функция $F[\theta]$ задана выражением:

$$F[\theta] = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \ln \frac{(1 + \theta^{1/3})^3}{1 + \theta} + \frac{3}{2\pi} \operatorname{arctg} \frac{2\theta^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{4}.$$

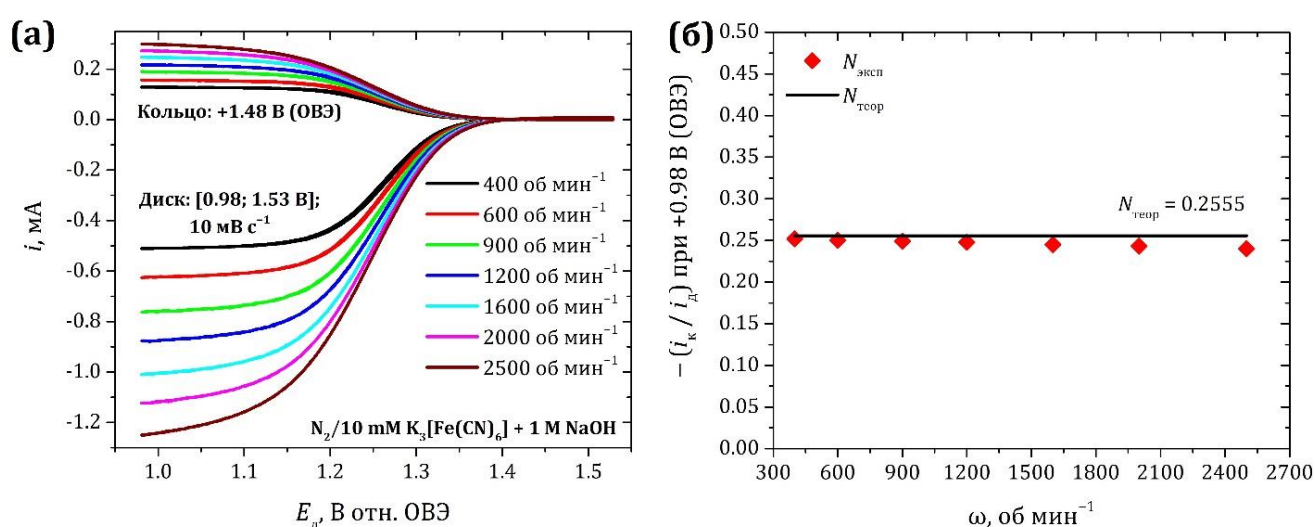


Рисунок 2.9. (а) ЦВА стеклоглеродного дискового электрода при +0.98...+1.53 В (ОВЭ) в растворе, содержащем 10 мМ $K_3[Fe(CN)_6]$ и 1 М NaOH, и соответствующие им токи на золотом кольцевом электроде при +1.48 В (ОВЭ) при разных скоростях вращения; (б) отношение токов на кольце и диске при +0.98 В (ОВЭ) в зависимости от скорости вращения электрода.

Незначительное снижение коэффициента N при больших скоростях вращения электрода можно объяснить усиливающимися конвективными осложнениями. На основании рисунка 2.9б оптимально использование не слишком высоких (до 1600 об мин⁻¹) скоростей вращения ВДЭК.

в) Определение числа переносимых электронов и каталитической активности в реакции восстановления кислорода

Определение методом ВДЭ общего числа электронов, переносимых в реакции КВК, основано на применении уравнения Левича для предельного диффузионного тока восстановления кислорода [139,141]:

$$|i_d^{\text{ВДЭ}}| = 0.62n_{\text{КВК}}FS_{\text{гео}}D_{\text{O}_2}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_{\text{O}_2}, \quad (2.3)$$

где $n_{\text{КВК}}$ – общее число переносимых в реакции электронов, F – постоянная Фарадея ($F \approx 96485.33$ Кл моль⁻¹), $S_{\text{гео}}$ – геометрическая площадь дискового электрода (в см²), D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода (в см² с⁻¹), ν – кинематическая вязкость раствора (в см² с⁻¹), ω – циклическая частота вращения диска ($\omega = 2\pi f$ рад с⁻¹, где f – частота его вращения в герцах), c_{O_2} – концентрация растворённого кислорода в объёме раствора (в моль см⁻³). В качестве параметров для 1 М NaOH использовали значения $D_{\text{O}_2} = 1.65 \times 10^{-5}$ см² с⁻¹, $\nu = 0.011$ см² с⁻¹ и $c_{\text{O}_2} = 8.1 \times 10^{-7}$ моль см⁻³ в насыщенном O₂ растворе [311].

Поскольку КВК протекает в смешанном режиме, для измеряемого тока i при фиксированном потенциале можно записать:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62n_{\text{КВК}}FS_{\text{гео}}D_{\text{O}_2}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_{\text{O}_2}}, \quad (2.4)$$

где i_k – кинетический ток КВК. По наклону линейной зависимости i^{-1} от $\omega^{-0.5}$, в соответствии с уравнением (2.4), можно вычислить число электронов $n_{\text{КВК}}$. Используя величины измеряемого тока и предельного диффузионного тока при фиксированной скорости вращения электрода, для каждого потенциала можно вычислить кинетический ток. Такая процедура определения числа электронов и извлечения кинетического тока получила в литературе название процедуры Коутецкого-Левича [311].

Определение $n_{\text{КВК}}$ проводят также методом ВДЭК, в котором гидропероксид-ион, образующийся при КВК на дисковом электроде, может быть зафиксирован по токам его окисления на кольцевом электроде. В этом случае выход HO_2^- по току и $n_{\text{КВК}}$ рассчитывают по формулам [311]:

$$\text{BT}(\text{HO}_2^-) = \frac{2i_k}{N|i_d| + i_k}, \quad (2.5)$$

$$n_{\text{КВК}} = 4 - 2[\text{BT}(\text{HO}_2^-)], \quad (2.6)$$

где i_k – измеряемый ток на кольцевом электроде, исправленный на фоновый ток, i_d – измеряемый ток на дисковом электроде, исправленный на фоновый ток, N – коэффициент эффективности кольцевого электрода. В такой расчёт, в отличие от процедуры Коутецкого-Левича, не заложена зависимость от скорости вращения элект-

трода, а корректность определяемых величин во многом зависит от измеряемых токов на кольце. При этом отсутствие тока на кольце необязательно означает, что HO_2^- не образуется – это означает, что HO_2^- может претерпевать дальнейшие превращения (восстановление или разложение), либо оставаться прочно адсорбированным на дисковом электроде.

2.6.2. Подготовка ВДЭК для изучения реакции выделения кислорода

а) Определение числа переносимых электронов в сопряжённой реакции на кольцевом электроде и выбор его потенциала

При исследовании реакции АВК методом ВДЭК кислород, выделяющийся на диске, может быть зафиксирован по токам его восстановления на кольцевом электроде. Потенциал кольца должен быть выбран в области, отвечающей предельному диффузионному току восстановления кислорода. Для этого исследовали КВК на золотом кольце в растворе 1 М NaOH, насыщенном кислородом (рисунок 2.10а). Потенциалом кольца для всех экспериментов на ВДЭК для АВК выбран +0.3 В (ОВЭ), отвечающий середине площадки предельного тока.

Общее число переносимых в КВК электронов, вычисленное¹ по процедуре Котецкого-Левича при каждом потенциале кольца, приведено на рисунке 2.10б. Как можно видеть, в широкой области потенциалов КВК на используемом в данной работе поликристаллическом Au кольце характеризуется переносом двух электронов, что полностью согласуется с литературными данными для щелочных растворов [312,313]. Для проверки того, что образующаяся H_2O_2 (гидропероксид-ион) далее не восстанавливается при этих потенциалах на кольце, проведён дополнительный эксперимент по катодному поведению Au кольца в деаэрированном растворе, содержащем 0.84 мМ H_2O_2 и 1 М NaOH (вставка к рисунку 2.10а). Видно, что при потенциале +0.3 В (ОВЭ) не происходит восстановления H_2O_2 , а незначительный ток может быть связан с восстановлением оксидов, образовавшихся при окислении поверхности золота пероксидом водорода.

¹ Вычисление проводили по процедуре, описанной в подразделе 2.6.1, с той лишь разницей, что вместо уравнения (2.3) использовали уравнение для вращающегося кольцевого электрода (ВКЭ) [141]:

$$|i_d^{\text{ВКЭ}}| = 0.155 n_{\text{КВК}} F \pi (d_3^3 - d_2^3)^{2/3} D_{\text{O}_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_{\text{O}_2}.$$

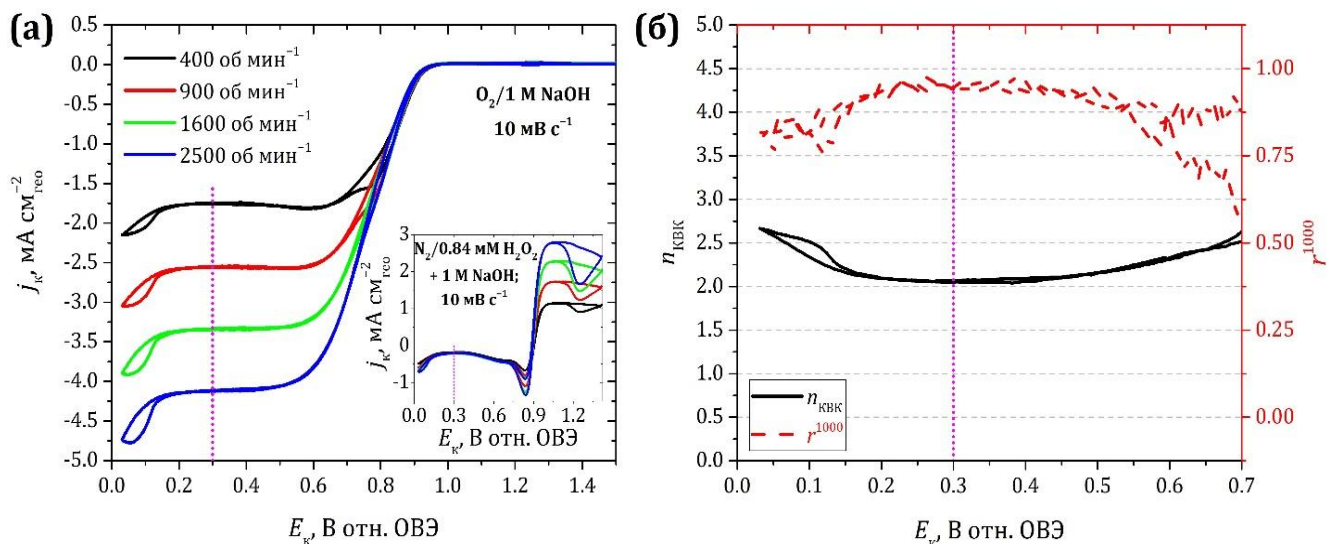


Рисунок 2.10. (а) ЦВА золотого кольцевого электрода при разных скоростях вращения в растворе 1 М NaOH, насыщенном кислородом; (б) общее число электронов, переносимых в КВК, и коэффициент r линейной аппроксимации Пирсона в степени 1000.

б) Учёт фоновых токов и определение выхода кислорода по току

Деаэрирование растворов, необходимое для изучения АВК методом ВДЭК, понижает концентрацию растворённого в рабочем электролите кислорода лишь до некоторого остаточного значения, что обуславливает ненулевой ток КВК на золотом кольцевом электроде при +0.3 В (ОВЭ) в отсутствие тока АВК на дисковом электроде. Для корректного нахождения выхода O_2 по току в реакции АВК измеряемый ток на кольце должен быть исправлен на такой фоновый ток, в противном случае определяемый ВТ(O_2) окажется завышенным. В этом случае ВТ может быть вычислен по формуле:

$$\text{ВТ}(O_2) = \frac{4}{n_{\text{КВК}}} \cdot \frac{|i_{\text{к}}|}{N i_{\text{д}}}, \quad (2.7)$$

где 4 и $n_{\text{КВК}}$ – числа электронов, переносимых в реакциях АВК на дисковом и КВК на кольцевом электродах соответственно, $i_{\text{к}}$ – измеряемый ток на кольцевом электроде, исправленный на фоновый ток, $i_{\text{д}}$ – измеряемый ток на дисковом электроде, N – коэффициент эффективности кольцевого электрода. Относительная погрешность определения ВТ(O_2) составляет 4%.

В нестационарных измерениях фоновые токи связаны также с зарядением поверхности. При потенциодинамическом определении ВТ(O_2) в области малых пе-

ренапряжений АВК, при которых токи заряжения и токи АВК сопоставимы, измеряемые токи на диске могут быть исправлены на ток заряжения путём усреднения токов на анодном и катодном ходе ЦВА. Однако такой способ нельзя использовать, если в исследуемой области потенциалов, помимо токов заряжения и токов АВК, протекают токи необратимого окисления электродного материала, обуславливающие гистерезис наблюдаемого анодного тока.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Решение методических проблем

3.1.1. Выбор дисперсионной среды для приготовления суспензий каталитических композиций

В литературе в качестве дисперсионной среды для приготовления каталитических композиций, как правило, используют алифатические спирты, воду или водно-спиртовые смеси. Несмотря на то, что использование спиртов приводит к более качественному диспергированию компонентов композиции и их более равномерному нанесению на электрод, чем использование воды, нельзя исключать риска химического взаимодействия спирта с оксидным катализатором (особенно если последний содержит катионы металлов в высокой степени окисления, способные окислять спирт). Для выяснения этого вопроса на примере катализатора $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и углеродной добавки Сибунит-152 был приготовлен ряд электродных композиций, нанесённых из суспензий, в которых дисперсионной средой были вода, изопропанол или их смесь (1:1 по объёму). ЦВА соответствующих композиций в узком интервале потенциалов вблизи потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) приведены на рисунке 3.1.

Видно, что при использовании спирта для приготовления оксид/углеродной

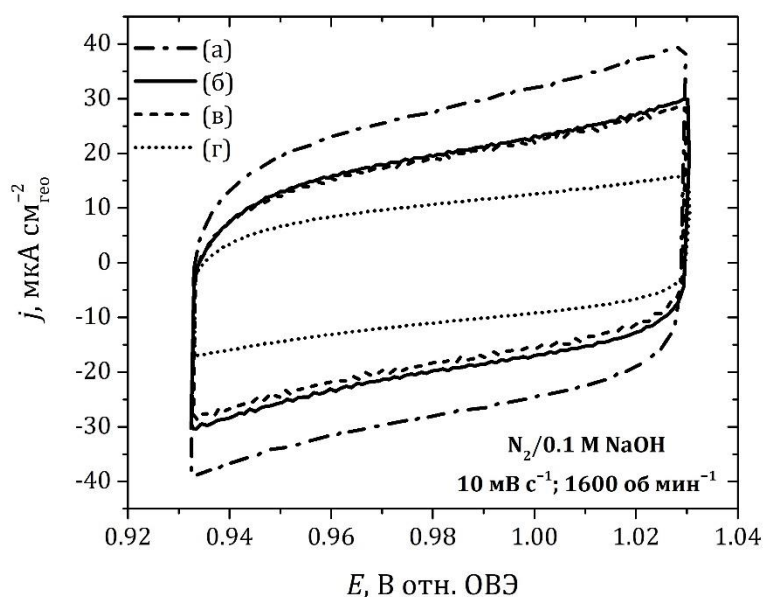


Рисунок 3.1. ЦВА композиции $\text{Cu}/\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Сибунит-152}/\text{Na}^+\text{Nafion}$ (загрузка оксида и углерода по $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$), нанесённой из суспензии на основе: (а) воды; (б-в) водно-спиртовой смеси; (г) изопропилового спирта. Время приготовления суспензии 5 мин (а, б, г) или 30 мин (в).

композиции наблюдаемая величина поляризационной ёмкости заметно снижается, что может быть следствием химического восстановления оксидного катализатора на стадии приготовления оксид/углеродной суспензии. Снижение ёмкости сильно зависит от концентрации спирта в смеси и практически не зависит от времени ультразвукового воздействия. По этой причине все электродные композиции, использованные в данной работе, наносили исключительно из водных суспензий.

3.1.2. Проблема снижения каталитической активности оксидных катализаторов при длительном хранении

При тестировании перовскитных катализаторов выяснилось, что их электрохимический отклик может изменяться со временем хранения на воздухе. На рисунке 3.2а показано, что активность перовскита $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ в реакции АВК и его псевдоёмкость в узкой области потенциалов значительно снижаются уже спустя несколько месяцев после синтеза катализатора и его хранения в закрытой стеклянной таре при комнатной температуре.

На рисунке 3.2б на примере перовскита $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ показано, что прокаливание перовскита в течение нескольких часов при температуре, не превышающей температуры синтеза (в данном случае 700°C), позволяет значительно увеличить его активность в реакции АВК после длительного хранения в комнатных

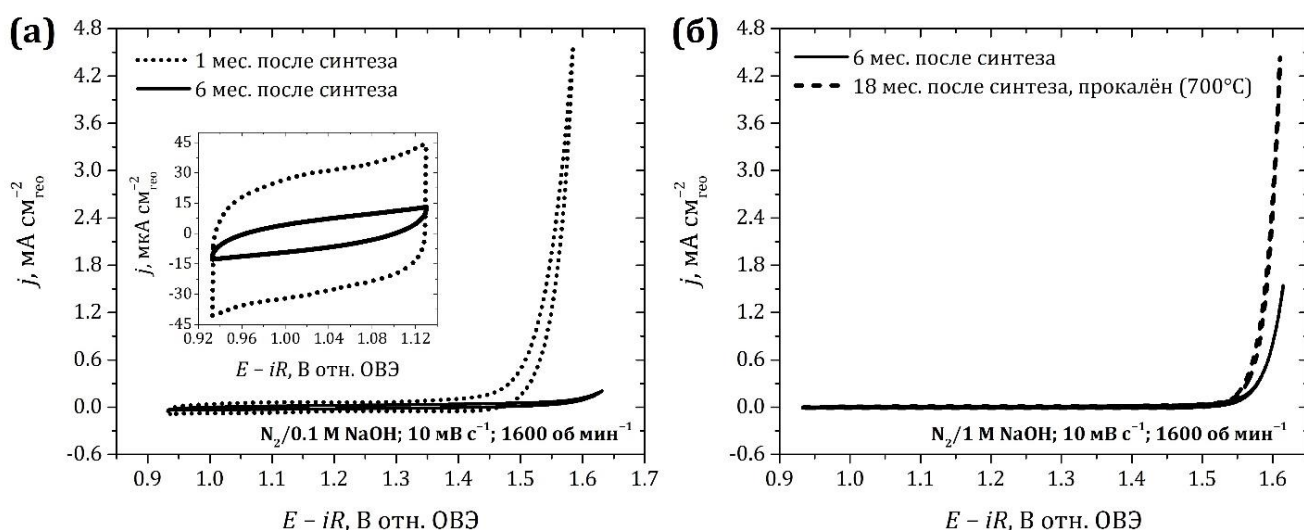
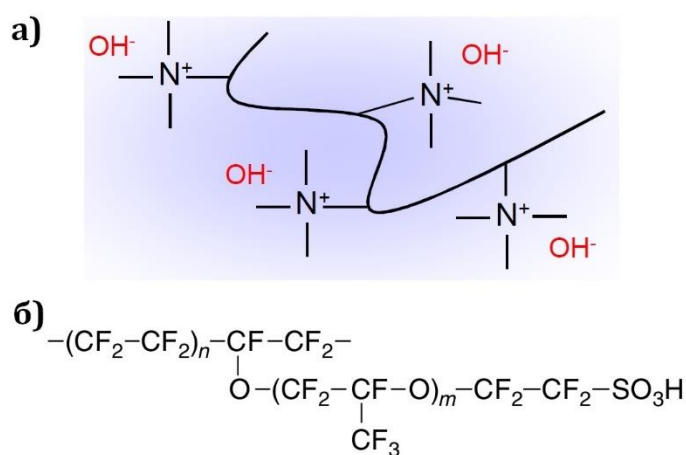


Рисунок 3.2. Изменение электрокаталитической активности композиций СУ/перовскит/Сибунит-152/ Na^+Nafion в реакции АВК через 1, 6 и 18 месяцев после синтеза перовскитов: (а) $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$; (б) $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$. Загрузки оксида и углерода $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$.

Структура используемых иономеров представлена на рисунке 3.3. Nafion® представляет собой полимерную сульфокислоту с разветвлённой перфторированной эфирной цепью [3], в то время как AS-4 – полимерный четвертичный амин с линейной углеводородной цепью [296].



На рисунке 3.4 приведены ЦВА стеклоуглеродного рабочего электрода, покрытого иономерами AS-4 или Na⁺Nafion, в разных интервалах потенциала. Чтобы минимизировать окисление СУ, использовали высокую скорость развёртки потенциала. Видно, что при нанесении любого из иономеров токи на СУ изменяются мало (т.е. покрытие иономером не блокирует доступную поверхность электрода), и не происходит необратимого восстановления или окисления обоих иономеров. На этом основании в данной работе для фиксации электродных композиций использованы оба иономера. Поскольку фиксирующие свойства AS-4 оказались более выраженными, чем у Na⁺Nafion, загрузка последнего была примерно вдвое больше.

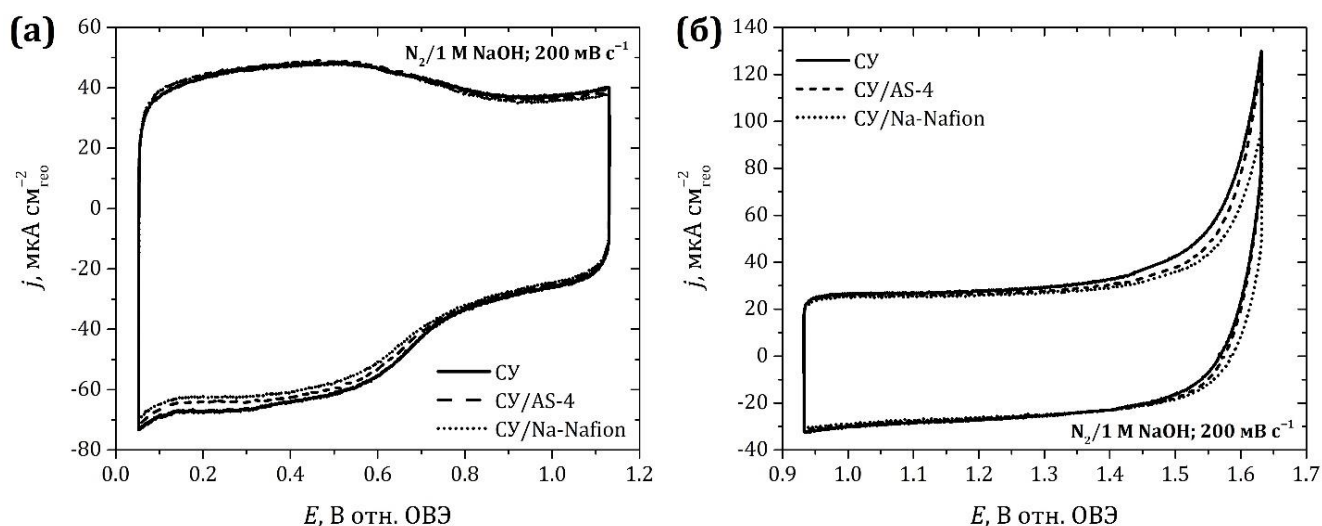


Рисунок 3.4. ЦВА стеклоуглеродного электрода, покрытого иономером AS-4 ($1.3 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$) или Na⁺Nafion ($2.4 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$), при: (а) потенциалах, предшествующих АВК; (б) потенциалах АВК. Скорость развёртки 200 мВ с^{-1} .

3.1.4. Применимость методов ВДЭ и ВДЭК для изучения реакции восстановления кислорода

Чтобы разрешить вопрос о корректности определения $n_{\text{КВК}}$ по уравнениям (2.4) и (2.6), проводили КВК на свежеотполированном ВДЭК без нанесения на дисковый электрод какого бы то ни было компонента для чистоты эксперимента. Соответствующие ЦВА на стеклоуглеродном дисковом электроде, из которых вычтены те же ЦВА в растворе фона, приведены на рисунке 3.5а. Особенностью КВК на свежеотполированном СУ является отсутствие чётко выраженной предельной площадки в области первой волны. Кривые такой же формы для КВК на СУ в NaOH приведены в работах [314,315]. Авторы полагают, что на отполированной поверхности СУ имеются два типа активных центров, что обуславливает наличие двух волн КВК в этой области потенциалов. Токи на кольце (рисунок 3.5б), исправленные на фоновый ток при $E_d = +0.93 \text{ В (ОВЭ)}$, позволяют детектировать HO_2^- во всей области потенциалов, а $\text{ВТ}(\text{HO}_2^-)$ составляет 50-75% (рисунок 3.5в). Серии кривых регистрировали от больших скоростей вращения электрода к малым, после чего снова возвращались к первоначальной высокой скорости вращения. Токи на кольце в результате поляризации (пунктирная кривая) немного увеличились, а $\text{ВТ}(\text{HO}_2^-)$ практически не изменился, однако оказался отличным от наблюдаемого для наименьшей скорости вращения электрода. Можно предположить, что токи на кольце (и, следовательно,

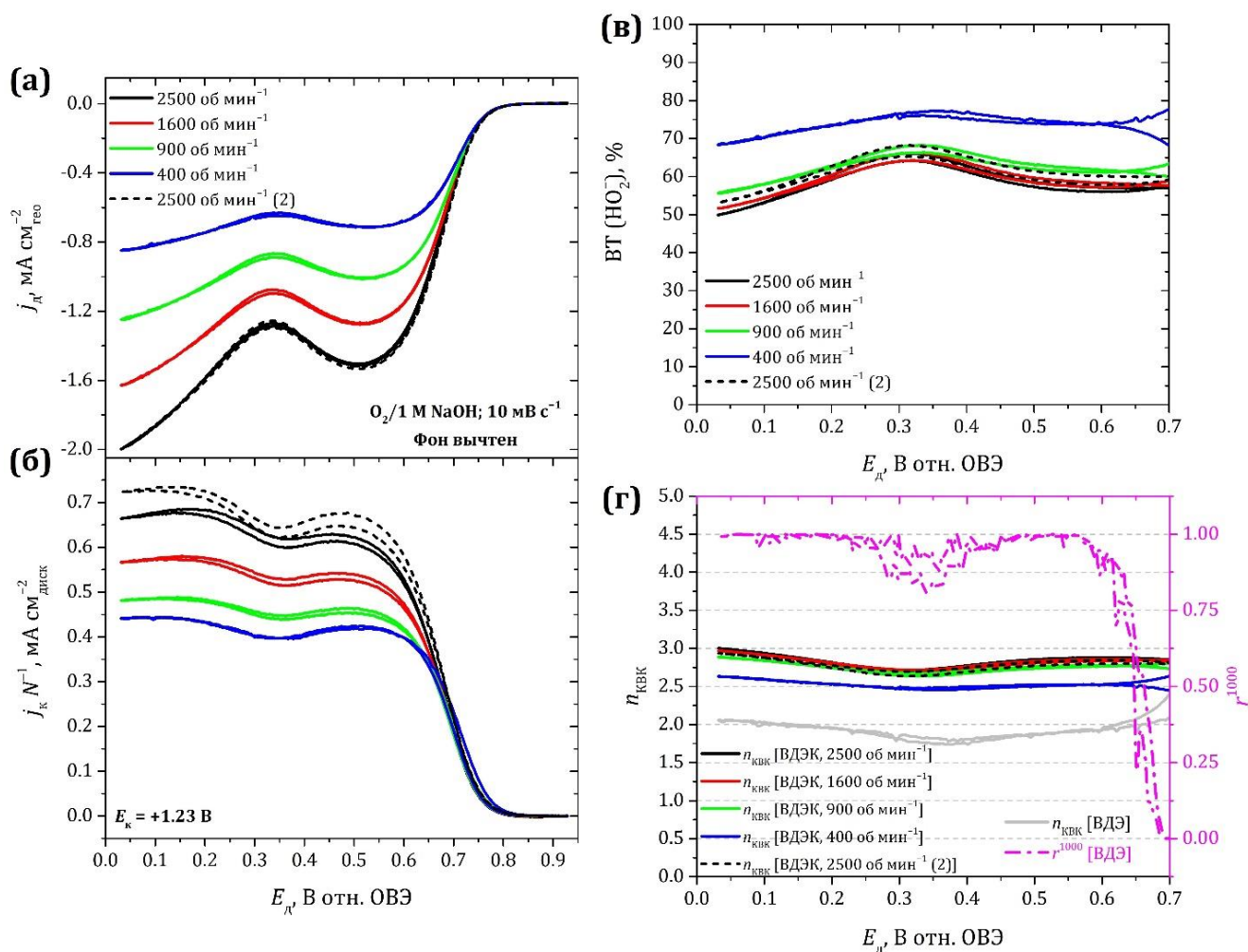


Рисунок 3.5. ЦВА СУ электрода при разных скоростях вращения в растворе 1 М NaOH, насыщенном кислородом: (а) токи на диске; (б) токи на кольце; (в) выход HO_2^- по току; (г) общее число переносимых в КВК электронов, вычисленное по уравнениям (2.4) и (2.6), и коэффициент r линейной аппроксимации Пирсона в степени 1000.

ВТ) занижены, т.к. часть HO_2^- продолжает оставаться прочно адсорбированной на СУ и/или участвует в частичном окислении его поверхности, что приведёт к завышению n_{KVK} , рассчитываемого по уравнению (2.6). Рассчитанное таким образом по данным ВДЭК n_{KVK} приведено на рисунке 3.5г. Видно, что во всей области потенциалов $n_{KVK} = 2.5 \dots 3$, что формально отвечает параллельному восстановлению O_2 до пероксида и воды. В литературе имеются примеры [316,317] КВК на углеродных материалах (не допированных гетероэлементами), при котором в области первой волны $n_{KVK} > 2$. Однако в работе [315] показано, что при катодной поляризации отполированного СУ в растворе с добавкой H_2O_2 не происходит восстановления последней. Более того, n_{KVK} , рассчитанное по уравнению (2.4) по процедуре Коутецкого-Левича, близко к 2 (рисунок 3.5г), а не 2.5-3 (заниженные значения n_{KVK} при потенциалах +0.3...+0.4 В (ОВЭ) не могут быть корректными по причине отклонения

от единицы в этой области коэффициента r линейной аппроксимации Пирсона между i^{-1} от $\omega^{-0.5}$, возведённого¹ в 1000-ую степень).

Таким образом, нахождение числа переносимых в КВК электронов оптимальнее проводить по процедуре Коутецкого-Левича при использовании ВДЭ, а не ВДЭК в силу особенностей системы углерод/ H_2O_2 .

3.1.5. Применимость метода ВДЭК для изучения реакции выделения кислорода

Поскольку в литературе имеются противоречивые сведения как о влиянии загрузки оксидного катализатора на его активность в АВК [208,222,318–321], так и о применимости ВДЭК для селективного определения $\text{BT}(\text{O}_2)$ [211–217], необходимо исследовать эти проблемы на примере сравнительно простой модельной системы перед тем, как исследовать АВК на оксид/углеродных композициях. С этой целью в данной работе проведены [299] соответствующие эксперименты на «эталонном» катализаторе АВК – диоксиде иридия. Поскольку IrO_2 обладает электропроводностью, близкой к аналогичной для металлов, введение проводящей добавки не требуется, и наблюдаемый анодный ток на IrO_2 может быть почти полностью отнесён к выделению кислорода.

На рисунке 3.6а приведены ЦВА IrO_2 , нанесённого на СУ с разными массовыми нагрузками (от 5 до 400 $\text{мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$), а на рисунке 3.6б – полученные их интегрированием величины зарядов, исправленные на вклад СУ. Как можно видеть, заряд линейно увеличивается с нагрузкой, что указывает на полноту использования поверхности катализатора в указанном интервале нагрузок.

На рисунке 3.6в приведены ЦВА IrO_2 в более широкой области потенциалов, демонстрирующие редокс-переход(ы) Ir(III)/Ir(IV) на поверхности оксида. ЦВА, полученные до и после экспериментов по АВК (см. ниже), совпадают, что свидетельствует об удовлетворительной стабильности IrO_2 при потенциалах выделения кислорода, по крайней мере, в течение часа. Годографы импеданса, зарегистрированные для проведения в дальнейшем поправки измеряемых потенциалов на омическое падение при исследовании АВК, приведены на рисунке 3.6г на примере за-

¹ Возведение в высокую степень позволяет селективно отсеять те значения r , которые были наименее близки к единице.

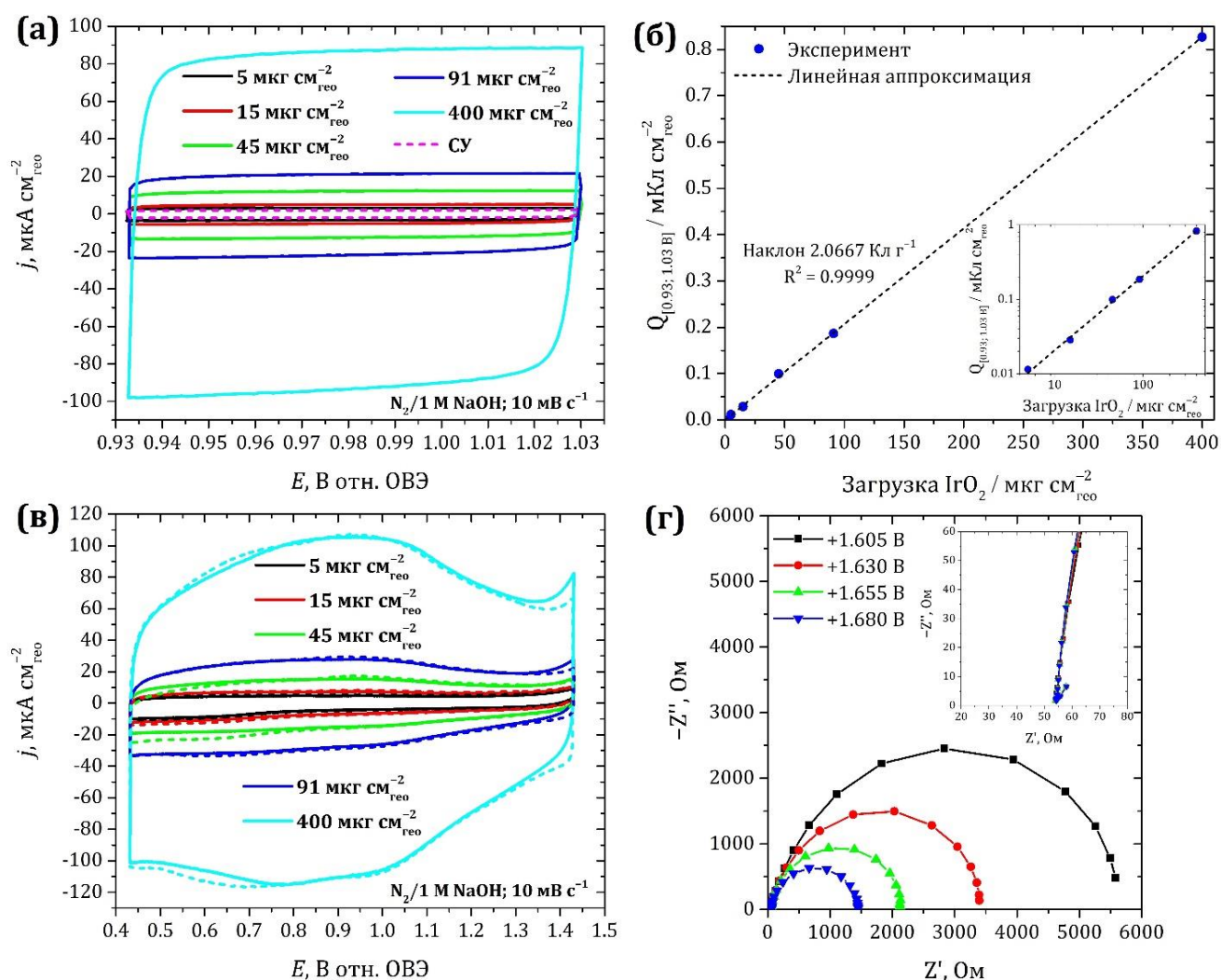


Рисунок 3.6. (а) ЦВА композиций $CY/IrO_2/AS-4$ с разными нагрузками IrO_2 в интервале потенциалов $+0.93...+1.03$ В и (б) заряды, полученные интегрированием этих ЦВА (на вставке представлен этот же график в билогарифмических координатах); (в) ЦВА композиций $CY/IrO_2/AS-4$ с разными нагрузками IrO_2 в интервале потенциалов $+0.43...+1.43$ В до (сплошные кривые) и после (пунктирные кривые) экспериментов по АВК; (г) годографы импеданса, зарегистрированные на композиции $CY/IrO_2/AS-4$ с нагрузкой IrO_2 $5 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$ при разных потенциалах АВК и 900 об мин^{-1} .

грузки $5 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$. Видно, что величина высокочастотной отсечки годографов остаётся постоянной с ростом потенциала, по крайней мере, до $+1.68$ В (ОВЭ).

На рисунке 3.7 приведены ЦВА IrO_2 на CY с разными нагрузками, полученные методом ВДЭК при потенциалах АВК. Наличие симметричных токов на кольце подтверждает выделение кислорода на диске. Гистерезис токов на кольце, которому задан постоянный потенциал, увеличивается с ростом тока на диске и может быть связан с замедленным транспортом O_2 из глубины пор катализатора. При увеличении скорости вращения электрода наблюдаемый гистерезис уменьшается, причём

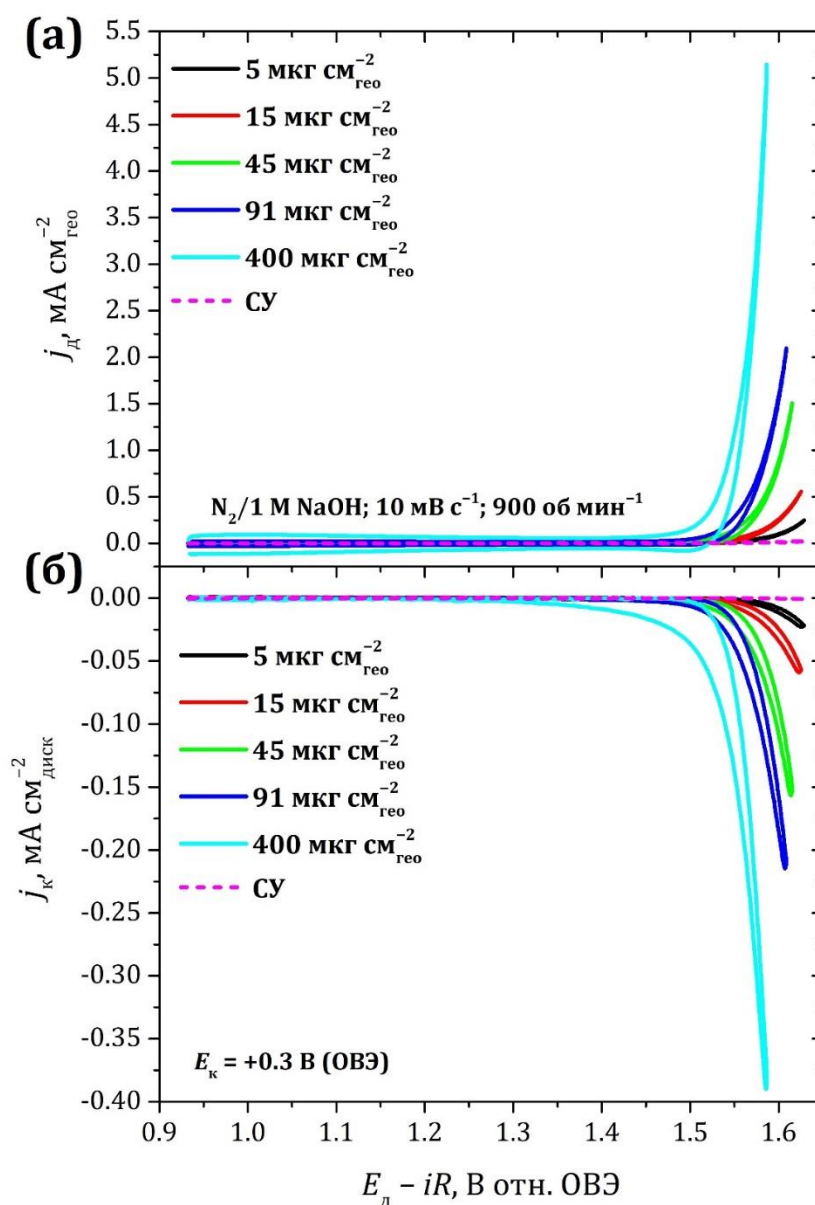


Рисунок 3.7. ЦВА композиций $\text{SU}/\text{IrO}_2/\text{AS-4}$ с разными загрузками IrO_2 при потенциалах АВК: (а) токи на диске; (б) токи на кольце.

токи на анодном ходе кривых остаются неизменными, а потому могут быть использованы для вычисления $\text{BT}(\text{O}_2)$.

Токи АВК IrO_2 , отнормированные на массовую загрузку катализатора и исправленные на вклад тока заряжения, приведены на рисунке 3.8. Как можно видеть, каталитическая активность не зависит от загрузки в исследованном интервале, а наблюдаемый выход кислорода достигает 80-85%. Нелинейная зависимость каталитической активности от загрузки катализатора, наблюдавшаяся в работах [208,222,318–321] при невысоких загрузках (до $1000 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$), может быть связана с неполным исправлением измеряемого потенциала на омическое падение

(или отсутствием такового), недостаточной проводимостью каталитического слоя [236] и, возможно, его неравномерностью. Независимость токов АВК от загрузки катализатора, наблюдаемая в данной работе, свидетельствует о достоверности измерения каталитической активности.

Чтобы проверить возможное влияние газовыделения на ВТ, реакцию АВК исследовали в потенциостатическом режиме (рисунок 3.9) при +1.63 В (ОВЭ). В этом случае при малых загрузках ВТ(O_2) постоянен и близок к 100%, а при увеличении загрузки быстро снижается. Снижение можно связать с возникновением локального пересыщения приэлектродного слоя кислородом, в результате чего последний не растворяется в электролите, а выделяется в форме газовых пузырьков, и не улавливается кольцом. В доказательство этого на рисунке 3.10 приведены транзиенты тока на IrO_2 с самой высокой загрузкой ($400 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$), полученные до и после принудительного удаления газовых пузырей путём извлечения ВДЭК из ячейки. После каждого удаления пузырей ток на кольцевом электроде и ВТ(O_2) возрастают до первоначального значения, быстро затем убывающего во времени.

Чтобы проверить применимость метода ВДЭК для определения ВТ(O_2) на оксид/углеродных композициях, зарегистрированы транзиенты тока (рисунок 3.11) на композициях $SU/La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ или $La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ /Сибунит-152/AS-4, с малой загрузкой оксидного катализатора ($15 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$) в условиях, аналогичных указанным выше для IrO_2 . Видно, что на композиции с меньшим анодным током выход кислорода постоянен и близок к 100%, а на композиции с большим – близок к 100% в первые минуты анодной поляризации, после чего снижается во времени, что связано с накоплением газовых пузырьков. На индивидуальных СУ и углеродной добавке Сибунит-152 выход кислорода при гораздо меньших величинах анодного тока достигает 70%, что свидетельствует о параллельном протекании реакции анодного окисления углерода. Однако по сравнению с анодными токами оксид/углеродных композиций токи окисления СУ и Сибунита-152 достаточно малы, что обуславливает близкий к 100% ВТ(O_2) на соответствующих оксид/углеродных композициях.

Из приведённых данных следует, что образование газовых пузырьков на пористых электродных композициях является главной причиной снижения наблюдаемых ВТ(O_2) в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах. При этом в

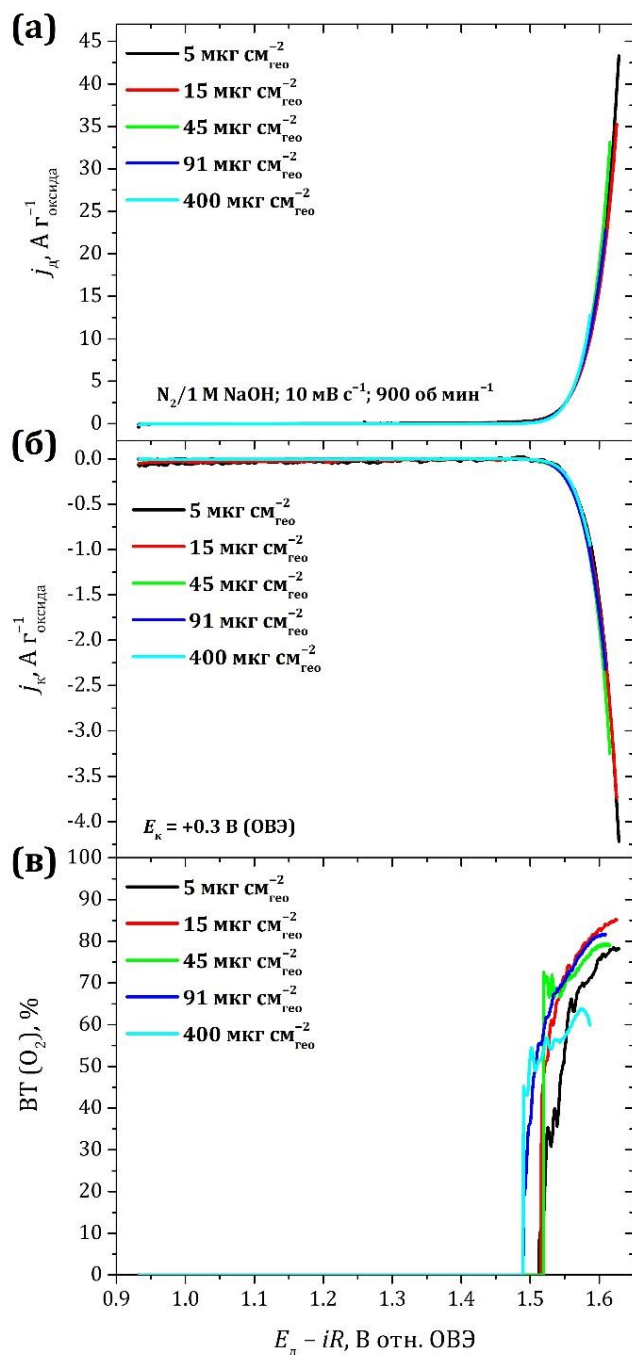


Рисунок 3.8. ЦВА композиций СУ/IrO₂/AS-4 с разными нагрузками IrO₂ при потенциалах АК, отнормированные на массу катализатора: (а) токи на диске; (б) токи на кольце; (в) ВТ(O₂). Токи исправлены на вклад подложки (СУ).

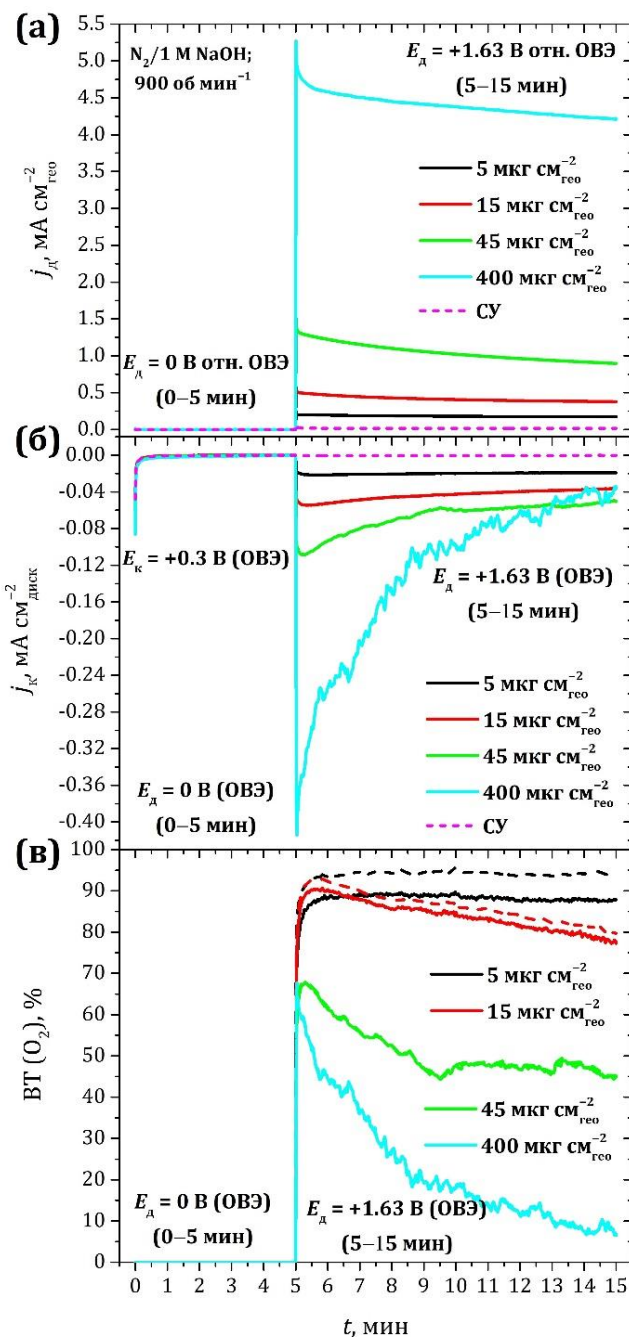


Рисунок 3.9. Транзиенты тока композиций СУ/IrO₂/AS-4 с разными нагрузками IrO₂ при 0 В (0–5 мин) и 1.63 В (5–15 мин): (а) токи на диске; (б) токи на кольце; (в) ВТ(O₂). Пунктирные кривые получены после исправления на вклад подложки (СУ).

качестве критической величины плотности тока АК, выше которой начинается газовыделение, как в случае IrO₂, так и в случае оксид/углеродных композиций можно указать 0.4...0.5 мА см⁻²_{гео}. Поскольку неоднородности на поверхности катализатора

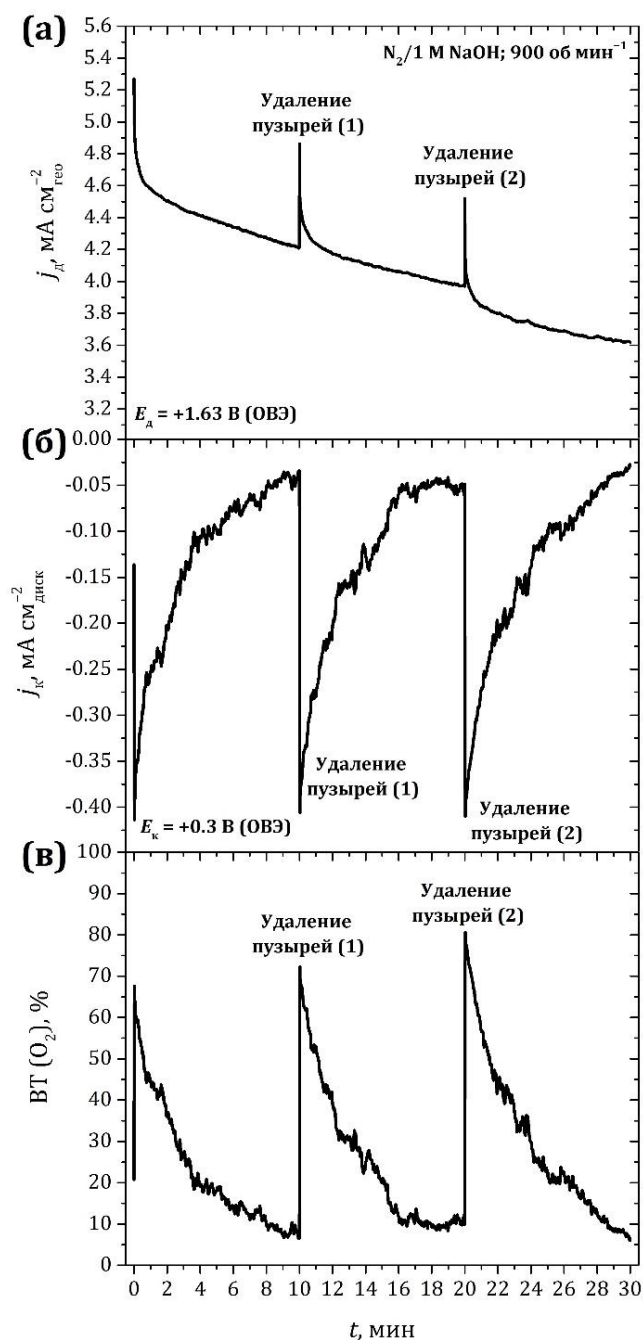


Рисунок 3.10. Транзиенты тока композиции $\text{Cu}/\text{IrO}_2/\text{AS-4}$ с загрузкой IrO_2 $400 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$ при $+1.63 \text{ В}$ до и после принудительного удаления пузырей кислорода: (а) токи на диске; (б) токи на кольце; (в) $\text{ВТ}(\text{O}_2)$.

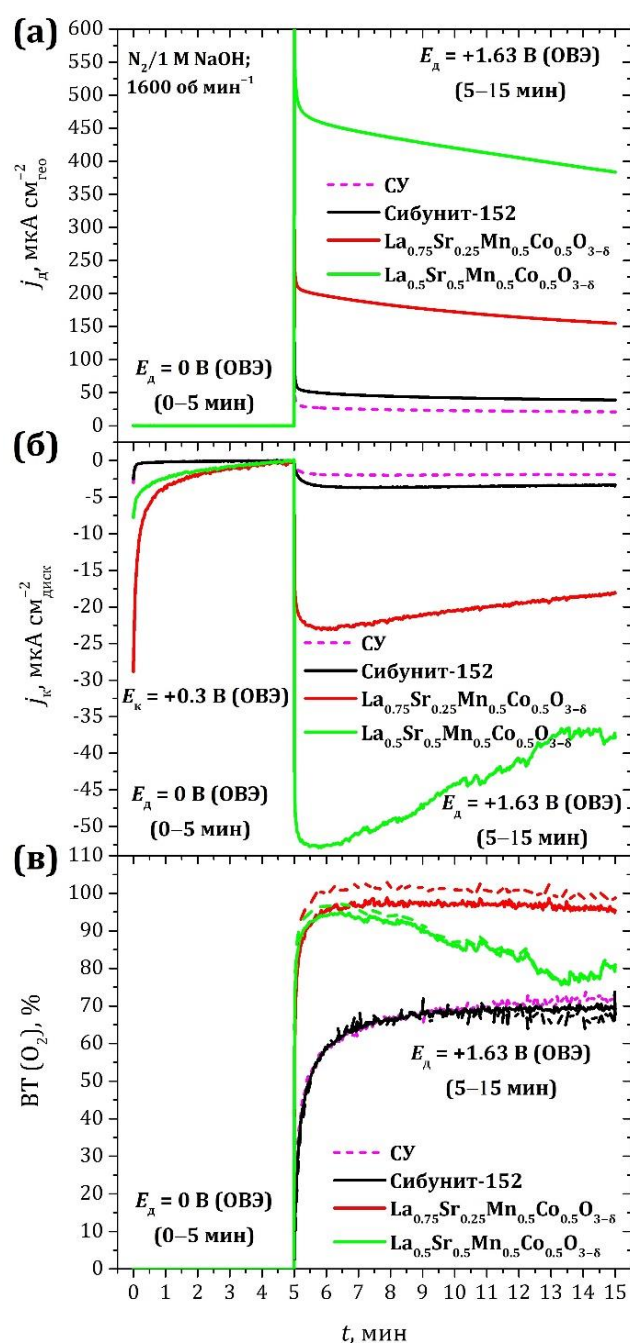


Рисунок 3.11. Транзиенты тока некоторых оксид/углеродных композиций с загрузкой каждого компонента $15 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$ при $+1.63 \text{ В}$: (а) токи на диске; (б) токи на кольце; (в) $\text{ВТ}(\text{O}_2)$. Пунктирные кривые получены после поправки на вклад подложки (Cu).

могут служить центрами зародышеобразования газовых пузырьков, критическая величина может зависеть как от микроструктуры, так и от пористости катализатора, и должна быть экспериментально установлена для каждого конкретного ка-

тализатора и/или композиции. Очевидным способом избежать газовыделения является уменьшение тока АВК путём использования малых загрузок катализатора либо не слишком высоких потенциалов. Другим способом могло бы служить увеличение степени локального пересыщения кислородом приэлектродного слоя раствора. Известно [322], что в водных растворах приэлектродный слой газовыделяющих электродов обладает склонностью к пересыщению по O_2 . В частности, 10-15-кратное пересыщение кислородом наблюдали в 5.8 М NaOH [323] и 7-120-кратное – в 2 М NaOH [324]. Однако в работах [324,325] показано, что степень пересыщения растёт с увеличением плотности тока (которая для корректного определения ВТ не должна быть слишком высокой), а образование плоского газового зародыша происходит уже при 30-кратном пересыщении [324]. Согласно работе [326] пересыщение уменьшается при увеличении скорости вращения электрода (которое способствует удалению газовых пузырей). Влияние на газовыделение через степень пересыщения оказывается, таким образом, существенно ограниченным из-за того, что определяющие пересыщение иные факторы действуют в противоположном направлении.

3.1.6. Проблема пассивации электродной подложки при анодной поляризации

В подразделе 1.2.2 описано, что при анодной поляризации углеродных материалов на их поверхности формируются кислородсодержащие группы, а поляризационная ёмкость увеличивается. Аналогичного поведения можно ожидать для СУ рабочего электрода, используемого в данной работе в качестве подложки. Рост ёмкости подложки в процессе анодной поляризации является осложнением при исследовании электрохимического поведения нанесённых на подложку дисперсных материалов, если собственные токи заряжения последних сопоставимы с токами заряжения окисленной подложки. Чтобы проследить эволюцию поляризационной ёмкости СУ при окислении, на ВДЭК регистрировали транзиенты тока свежеотполированного СУ при разных потенциалах в области АВК (рисунок 3.12а). Соответствующие токи на кольце (рисунок 3.12б) подтверждают протекание реакции АВК на СУ, а выходы кислорода при потенциалах не более +1.73 В (ОВЭ) достигают ~100% (рисунок 3.12в). Токи окисления СУ (рисунок 3.12г), рассчитанные как $j_d (1 - \text{ВТ}_{O_2})$,

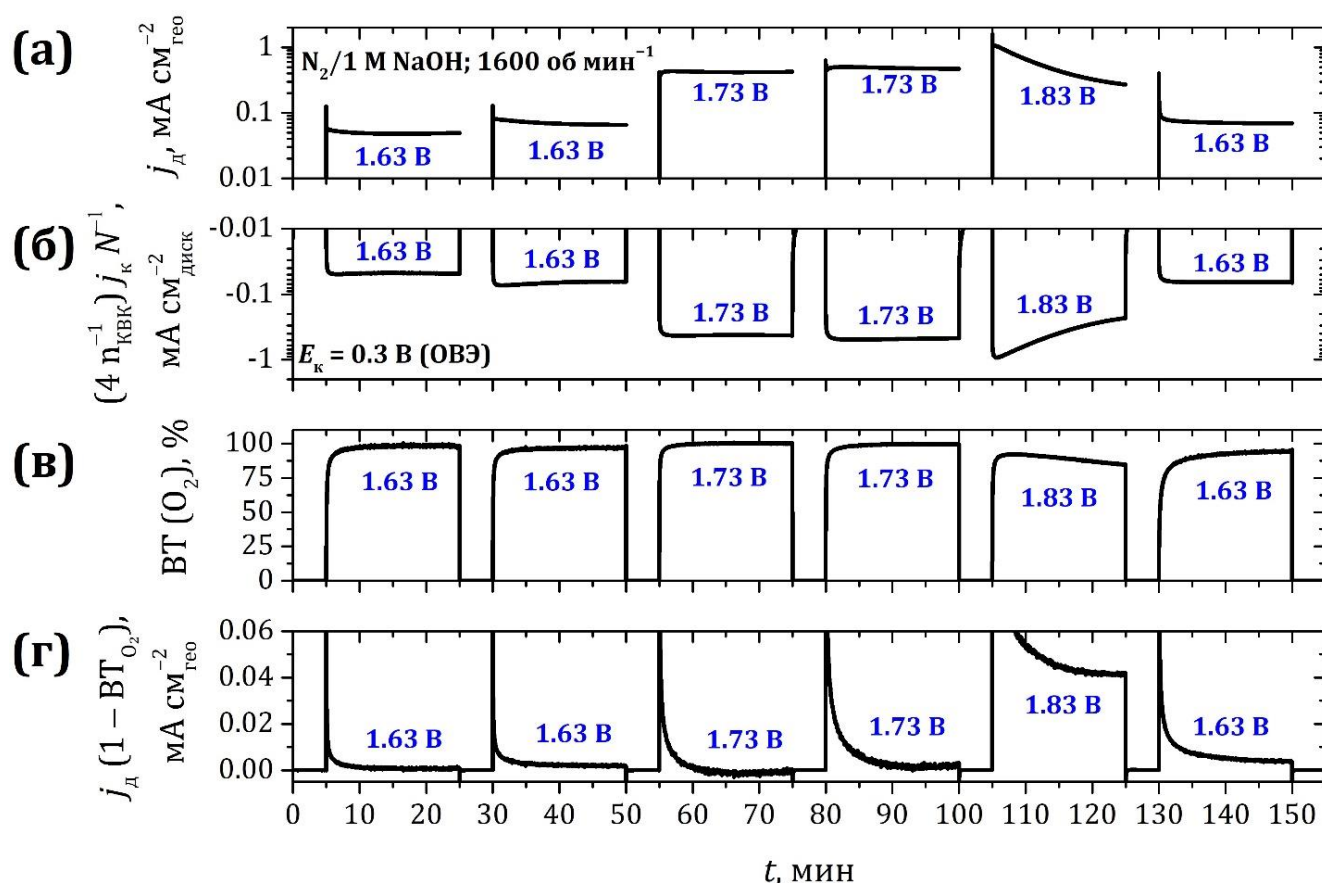


Рисунок 3.12. Транзиенты тока свежеотполированного СУ, последовательно зарегистрированные в течение 10 мин при указанных потенциалах отн. ОБЭ: (а) токи на диске; (б) токи на кольце; (в) $BT(O_2)$; (г) токи окисления СУ.

уменьшаются во времени до нуля при потенциалах не более +1.73 В, что свидетельствует о пассивации углеродной поверхности, и заметно увеличиваются при +1.83 В. Рост тока окисления может быть также связан с увеличением фактора шероховатости поверхности СУ при нестационарном окислении [63]. При возвращении после +1.83 В к первоначальному потенциалу +1.63 В ток окисления становится выше, чем при первоначальной поляризации при этом потенциале.

На рисунке 3.13а приведены ЦВА СУ, зарегистрированные до анодной поляризации (кривая 1) и в промежутках между последовательными потенциостатическими экспериментами. На рисунке 3.13б отражена эволюция заряда, полученного интегрированием этих ЦВА. Видно, что при анодной поляризации заряд (или пропорциональная ему псевдоёмкость СУ) растёт до некоторого предела, после чего практически не меняется. Предельный заряд может отвечать максимально достижимому заполнению поверхности СУ кислородсодержащими группами. Косвенным подтверждением образования поверхностных групп может служить поведение вы-

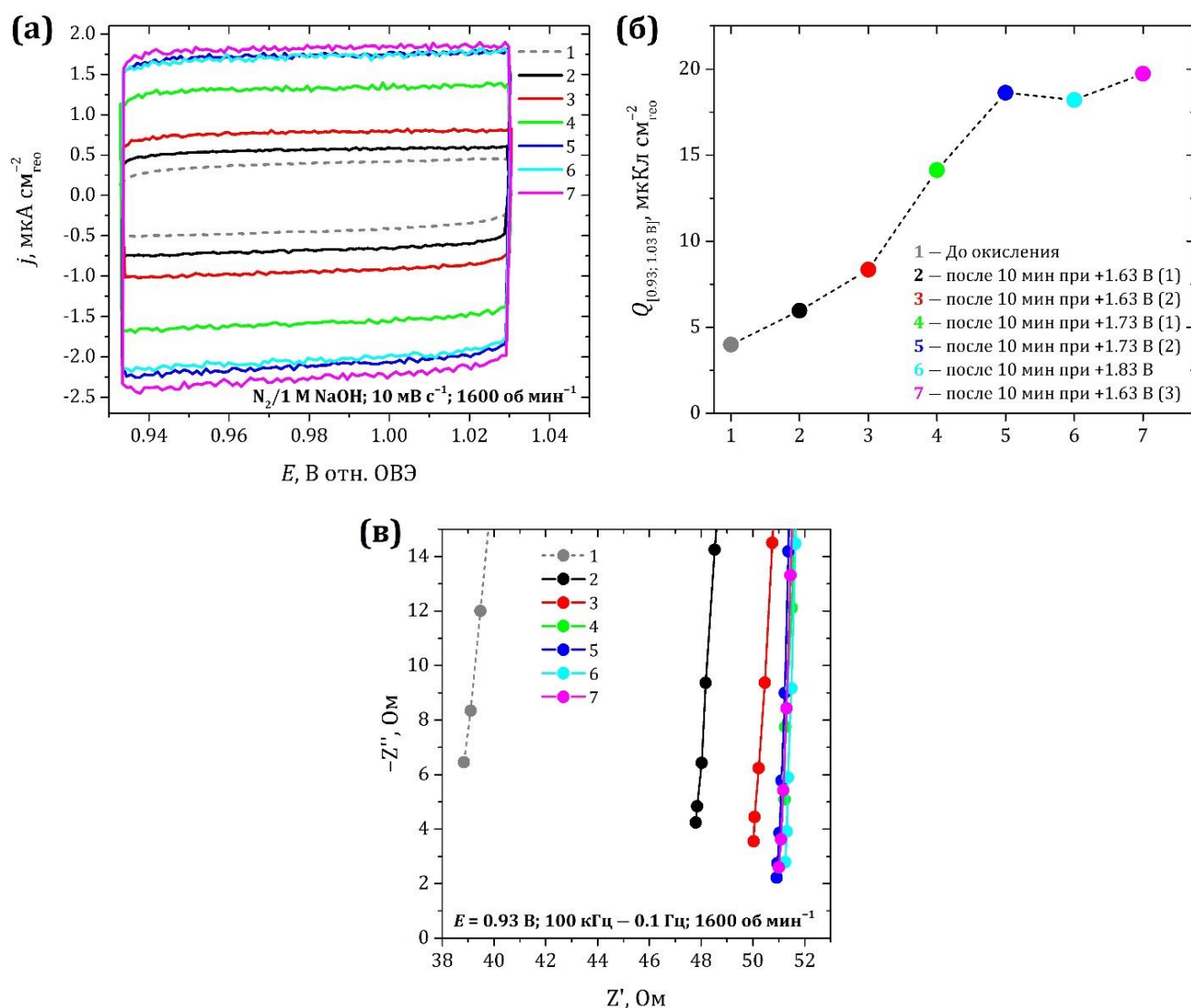


Рисунок 3.13. Эволюция (а) ЦВА; (б) полученных их интегрированием зарядов и (в) высокочастотных отсечек годографов импеданса до последовательной анодной поляризации свежееотполированного СУ и в промежутках между потенциостатическими экспериментами (транзистенты на рисунке 3.12).

сокочастотной отсечки годографов импеданса, зарегистрированных при потенциале вблизи ПРЦ для тех же состояний СУ (рисунок 3.13в). Видно, что окисление СУ приводит к росту электрического сопротивления между СУ и электродом сравнения при неизменной конфигурации ячейки. Это означает, что для корректной омической поправки при исследовании АВК годографы импеданса следует регистрировать после анодной поляризации, а не до, причём регистрацию следует проводить для каждой новой нанесённой на подложку композиции.

Из данных, приведённых на рисунках 3.12 и 3.13, следует, что при исследовании систем, токи заряжения которых сопоставимы с токами заряжения окисленной подложки, необходимо переполитировать СУ электрод перед каждым новым нане-

сением каталитической композиции. При исследовании активности оксидных катализаторов, токи КВК или АВК на которых значительно (более, чем на 2 порядка) превышают вклад окисленной подложки, такая переполровка не требуется. Последний случай благоприятен при исследовании композиций, наносимых из водной среды: окисление гидрофобного свежеотполированного СУ приводит к его гидрофилизации и лучшей растекаемости по нему суспензии, что обуславливает более качественное и воспроизводимое нанесение на электрод. Например, в работах [145,163] поверхность СУ перед нанесением каталитической композиции принудительно окисляли именно с целью гидрофилизации поверхности.

При выполнении данной работы руководствовались именно такой логикой – не переполровывали СУ в некоторых случаях при исследовании КВК или АВК на высокоактивных оксидных катализаторах.

3.2. Выбор проводящей добавки для оксидных катализаторов кислородных реакций

3.2.1. Влияние проводящей добавки на степень использования поверхности катализатора

а) Степень использования в области электрохимической стабильности

Из обзора литературы следует, что каталитическая активность полупроводниковых оксидных катализаторов зависит от степени использования их поверхности в присутствии той или иной проводящей добавки. Для оптимизации проводящей добавки к перовскитным катализаторам KBK и ABK (на примере $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$) в данной работе исследовали [327] ряд углеродных материалов (Сибунит-152, Vulcan XC-72R и ацетиленовая сажа), а также порошок серебра, которое в литературе ранее тоже рассматривали в этом качестве для реакции ABK [109–117].

На рисунке 3.14а приведены ЦВА композиций $\text{Cu}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{AS-4}$ и $\text{Cu}/\text{AS-4}$ в узком интервале потенциалов вблизи ПРЦ. ЦВА оксида демонстрирует типичное омическое искажение, а после поправки на вклад подложки – очень низкую поляризационную ёмкость. Напротив, в присутствии любой углеродной добавки (рисунок 3.14б) омическое искажение исчезает, а ёмкость заметно увеличивается. То же самое происходит и в присутствии Ag добавки¹ (рисунок 3.14в). На рисунке 3.14г приведены ЦВА оксида в присутствии каждой добавки, исправленные на независимо измеренный вклад добавки и отнормированные на массу оксида. Видно, что в присутствии серебра поляризационная ёмкость оксида заметно увеличивается, в присутствии углеродных добавок увеличивается ещё больше и для всех трёх углеродных материалов близка по величине. Если предположить², что степень использования поверхности оксида в присутствии углеродных добавок достигает 100%, то в случае серебряной добавки эта величина составляет ~60%, а в случае оксида без добавки – менее 0.1%.

В предварительных экспериментах в качестве проводящих добавок для окси-

¹ Чтобы получить сопоставимый объём порошков Ag и оксида, содержание Ag в композиции по массе выбирали в 4 раза большим, чем оксида, с учётом различий плотности.

² Предположение основано на том, что заряд, экспериментально полученный интегрированием ЦВА этого оксида в интервале +0.63...+1.13 В отн. ОВЭ (~126 мкКл $\text{см}^{-2}_{\text{БЭТ}}$, см. подраздел 3.4), не уступает вычисленному, затрачиваемому на одноэлектронное перезарядание монослоя поверхности оксида, обусловленное Mn и Co атомами (~110 мкКл $\text{см}^{-2}_{\text{ист}}$).

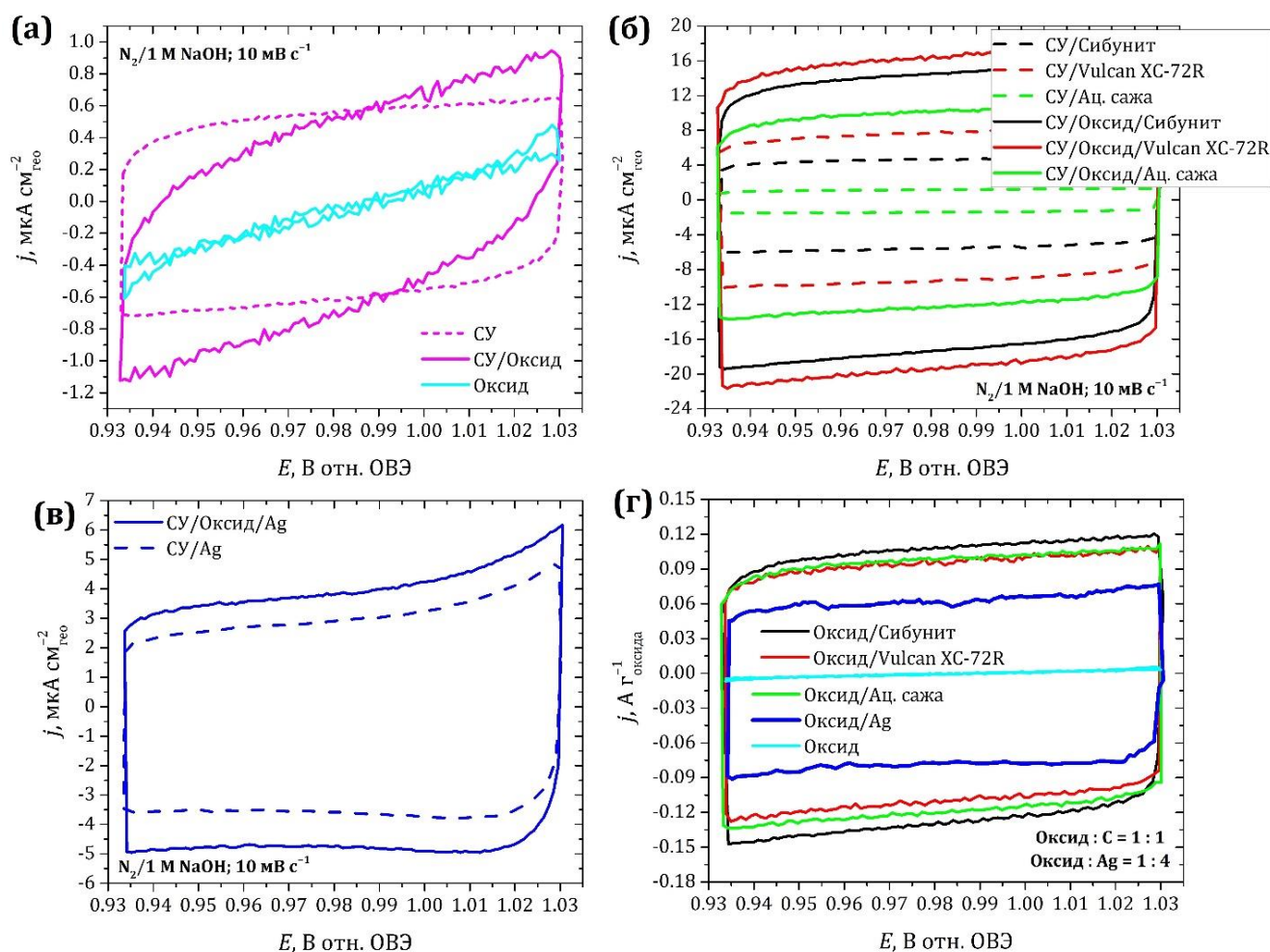


Рисунок 3.14. ЦВА композиций $\text{SU}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{AS-4}$: (а) в отсутствие проводящих добавок; (б) в присутствии углеродных добавок; (в) в присутствии Ag добавки; (г) в присутствии каждой добавки после вычитания вклада последней. Пунктирными кривыми обозначены ЦВА индивидуальных добавок. Загрузка оксида $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$ (а, б, г) или $15 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$ (в), углерода – $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$, Ag – $60 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$.

дных катализаторов на примере перовскита $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ со сравнительно высокой электропроводностью также тестировали порошок Au (99.99%, 50-100 нм, US Research Nanomaterials) и коллоидное серебро, полученное цитратным способом, описанным в работе [328]. При использовании загрузок $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ и добавки $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$ наблюдали в случае Au низкую степень утилизации поверхности катализатора (6%), в случае коллоидного Ag – близкую (28%) к величине, полученной в случае порошка Ag (25%). При использовании четырёхкратного избытка порошка Ag или Au ($364 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$) степень использования поверхности оксида ($91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$) составляла 55% и 10% соответственно, а в случае оксида без добавки эта величина составляла 4%.

Таким образом, введение каждой из исследованных добавок увеличивает сте-

пень использования поверхности оксидного катализатора в области электрохимической устойчивости добавок, при этом наибольший эффект достигается при использовании углеродных добавок.

б) Степень использования в реакции восстановления кислорода

Для сравнения влияния разных проводящих добавок на степень использования поверхности $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ в реакции КВК зарегистрированы ЦВА оксида в отсутствие и в присутствии проводящих добавок в 1 М NaOH, насыщенном кислородом (рисунок 3.15а). На рисунке 3.15б приведены соответствующие тафелевские кривые. Катодную поляризацию осуществляли в интервале потенциалов, отвечающем области электрохимической стабильности $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (подробнее см. ниже подраздел 3.3.1). Видно, что введение каждой добавки значительно увеличивает степень использования поверхности катализатора и его активность. Наибольшая каталитическая активность достигается при использовании углеродных материалов Сибунит-152 и Vulcan XC-72R. В присутствии ацетиленовой сажи активность заметно ниже, а в присутствии Ag – ещё ниже. Кинетические токи при +0.85 В (ОВЭ), определённые по процедуре Коутецкого-Левича и исправленные

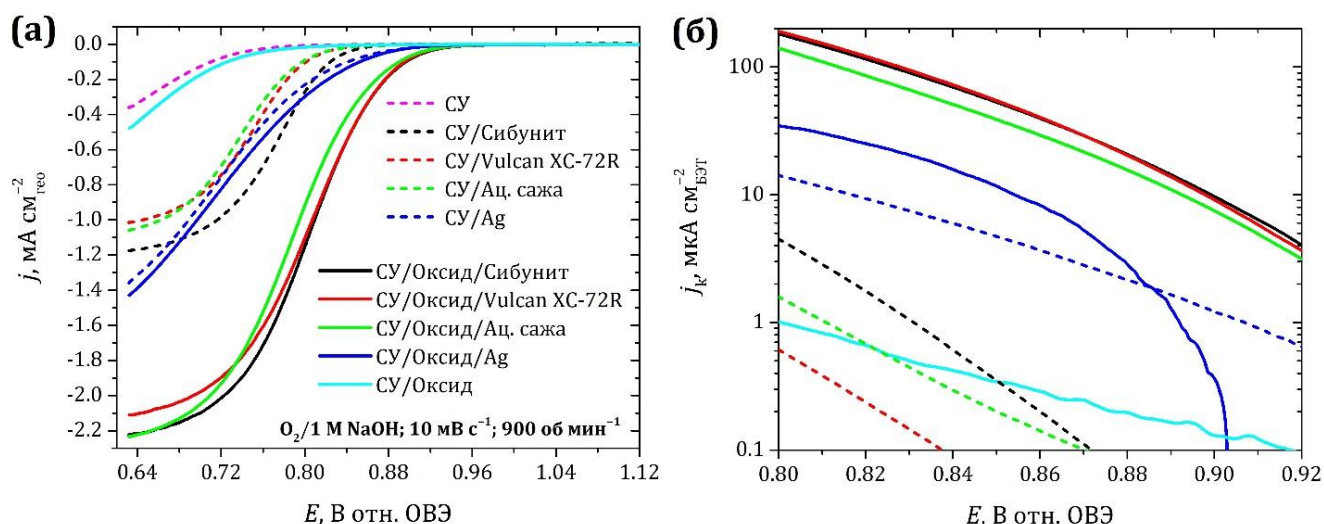


Рисунок 3.15. (а) ЦВА композиций $\text{Cu}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ /добавка/AS-4, $\text{Cu}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ /AS-4, $\text{Cu}/\text{добавка}/\text{AS-4}$ и $\text{Cu}/\text{AS-4}$ в реакции КВК; (б) соответствующие тафелевские кривые. В случае композиции оксид/Ag загрузка оксида $23.4 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гел}}$, во всех остальных случаях загрузка оксида и добавки по $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гел}}$. Тафелевские кривые исправлены на независимо измеренный вклад добавки (подложки) и нормированы на удельную поверхность по БЭТ. В качестве удельной поверхности порошка Ag использовали величину $19 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, вычисленную в предположении о сферичности частиц и их среднем диаметре 30 нм.

на независимо измеренный вклад каждой добавки, составляют 55, 53, 39 и 12 мкА см⁻²_{БЭТ} при использовании Vulcan XC-72R, Сибунита-152, ацетиленовой сажи и Ag соответственно. Активность оксида без добавок составляет при этом потенциале 0.3 мкА см⁻²_{БЭТ}. Меньшая активность в КВК в присутствии ацетиленовой сажи, чем в присутствии Сибунита-152 и Vulcan XC-72R, также обнаружена для α-Mn₂O₃ в работе [74], что может быть связано с меньшей собственной активностью ацетиленовой сажи в КВК. Для всех оксид/углеродных композиций $n_{\text{КВК}}$, найденное по процедуре Коутецкого-Левича, близко к 4. В случае оксид/серебряной композиции процедура оказалась неприменима из-за слабой зависимости измеряемого тока от скорости вращения электрода в указанном интервале потенциалов, поэтому $n_{\text{КВК}}$ определяли методом ВДЭК в потенциостатическом режиме (рисунок 3.16). Видно, что при любых скоростях вращения ВТ(НО₂⁻) постоянен во времени и составляет ~15%, что соответствует $n_{\text{КВК}} \approx 3.7$.

Из литературы известно, что в щелочной среде Ag является активным катализатором КВК, уступающим по активности платине всего лишь на порядок [145]. Поскольку различие между измеряемыми токами на Ag и композиции оксида с Ag довольно мало (рисунок 3.15а), а при низких перенапряжениях становится нулевым, можно ожидать, что каталитическая активность композиции оксид/Ag определяется серебряным компонентом, а не оксидным. Тем не менее, индивидуальный порошок Ag демонстрирует не самую высокую каталитическую активность, уступающую активности Pt на два порядка (рисунок 3.15б). Некоторое понимание причин пониженной активности Ag могут дать эксперименты с ВДЭК (рисунок 3.17). Видно, что на индивидуальном Ag в интервале +0.63...+1.03 В (ОВЭ) КВК протекает с накоплением значительного количества гидропероксид-иона (40-60%). Это противоречит данным работ [329,330], согласно которым при КВК на гранях Ag(100), Ag(111) и Ag(110) в 0.1 М КОН $n_{\text{КВК}} \approx 4$, а ВТ(НО₂⁻) не превышает 0.5-2%. Однако в работе [331] показано, что при КВК на каждой из граней Ag(100), Ag(111) и Ag(110) в 0.1 М КОН $n_{\text{КВК}}$ зависит от потенциала электрода в интервале 0...0.95 В (ОВЭ) и изменяется от 2 до 4. Можно предположить, что наночастицы Ag, обладающие избытком поверхностной энергии, в процессе нанесения на электрод окисляются и/или адсорбируют примеси, не подвергающиеся катодному восстановлению в интервале +0.63...+1.03 В. Однако если увеличить катодную границу до +0.05 В (ОВЭ), то

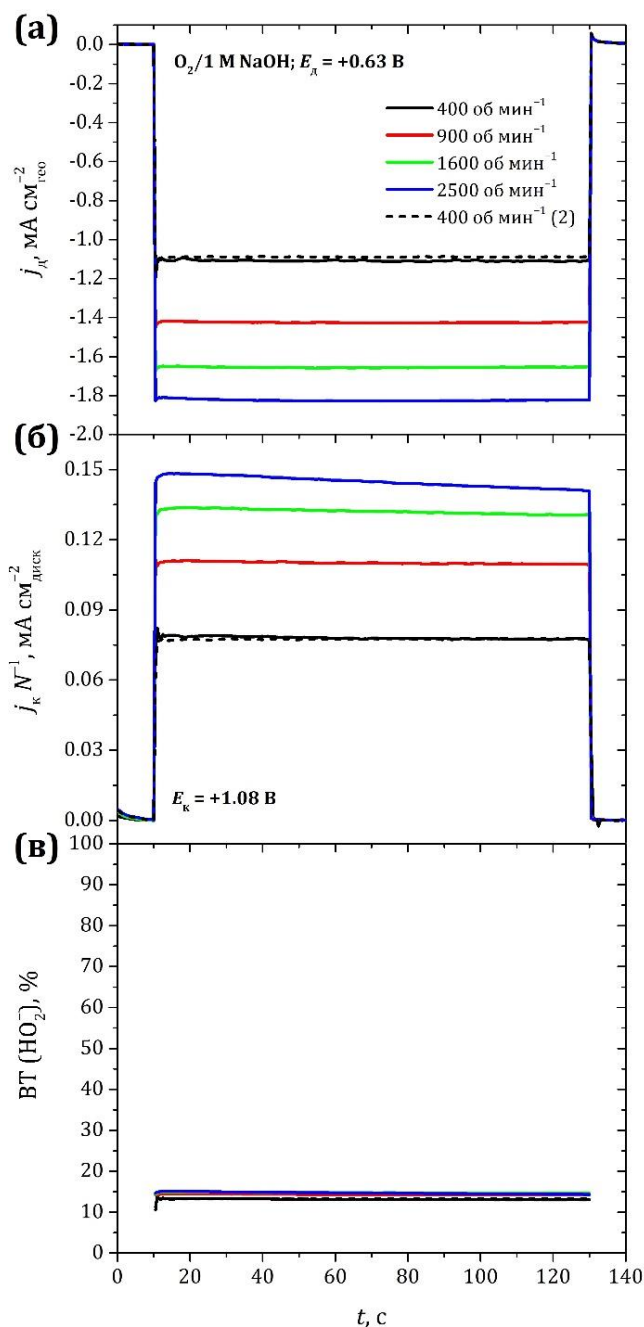


Рисунок 3.16. Транзиенты тока композиции $\text{SU/La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ag}/\text{AS-4}$: (а) токи на диске при $E_d = +0.63 \text{ В}$; (б) токи на кольце при $E_k = +1.08 \text{ В}$; (в) $\text{BT}(\text{HO}_2^-)$. Загрузка оксида $23.4 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$, $\text{Ag} - 91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$. Короткая поляризация с $E_d = +0.93 \text{ В}$ при $t = 0-10$ и $130-140 \text{ с}$ применена для записи фоновых токов на кольце и коррекции на них.

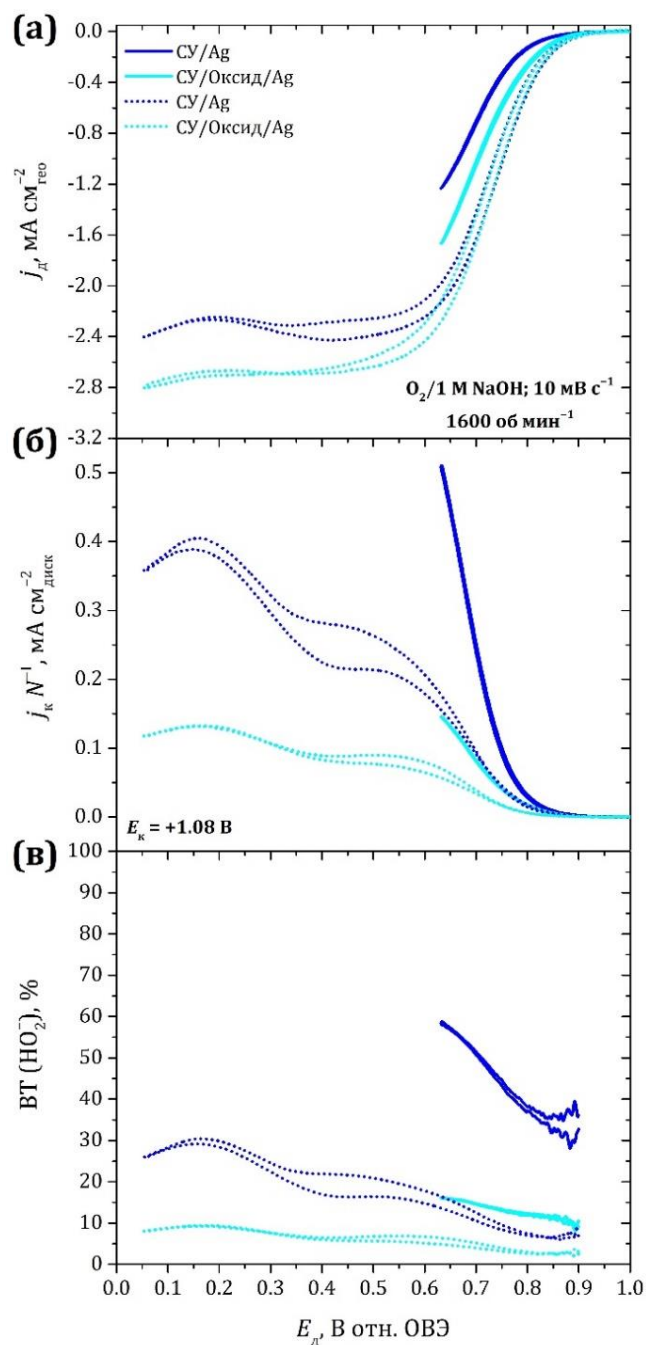


Рисунок 3.17. ЦВА композиций $\text{SU/La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ag}/\text{AS-4}$ и $\text{SU}/\text{Ag}/\text{AS-4}$ с разной катодной границей: (а) токи на диске; (б) токи на кольце при $E_k = +1.08 \text{ В}$; (в) $\text{BT}(\text{HO}_2^-)$. Загрузка оксида $23.4 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$, $\text{Ag} - 91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$. Токи на диске исправлены на фоновый ток, кроме композиции оксид/Ag в интервале $0.05 \dots 1.03 \text{ В}$. Токи на кольце исправлены на фоновый ток при $E_d = +1.03 \text{ В}$.

ВТ(HO_2^-) заметно снижается, а каталитическая активность резко увеличивается и превышает активность композиции оксид/Ag в интервале +0.63...+1.03 В (рисунок 3.17), что можно объяснить восстановлением оксидной плёнки на поверхности Ag и/или очисткой его поверхности при глубокой катодной поляризации. Применение такой поляризации к оксид/серебряной композиции некорректно для определения активности по причине необратимого восстановления перовскита при этих потенциалах (подробнее см. ниже подраздел 3.3.1). Тем не менее, из рисунка 3.17 следует, что в интервале +0.05...+1.03 В (ОВЭ) кинетические токи на оксиде и продуктах его восстановления в присутствии Ag не отличаются от кинетических токов на индивидуальном Ag. Следовательно, каталитическая активность композиции определяется в основном серебром. При этом в присутствии оксида заметно снижается ВТ(HO_2^-). Поскольку среди металлов Ag является самым активным катализатором восстановления и разложения пероксида водорода [332], можно заключить, что активность $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ в пероксидных реакциях оказывается ещё выше.

Таким образом, введение каждой из исследованных добавок увеличивает степень использования поверхности оксидного катализатора в реакции КВК в области его электрохимической устойчивости, при этом наибольший эффект, как и в предыдущем случае, достигается при использовании углеродных добавок.

в) Степень использования в реакции выделения кислорода

Каталитическая активность оксида $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ в реакции АВК в присутствии углеродных и серебряной добавок, а также анодное поведение индивидуальных добавок исследованы методом ВДЭК [327].

На рисунке 3.18 приведены ЦВА углеродных материалов и Ag при потенциалах выделения кислорода. В каждом случае на дисковом электроде наблюдается заметный анодный ток. Токи на кольцевом электроде свидетельствуют о выделении кислорода на всех углеродных материалах. На Ag при этих потенциалах кислород не выделяется, а незначительный ток на кольце может быть связан с вкладом СУ подложки. ВТ(O_2) на углеродных материалах составляет не менее 40-70%, соответственно 60-30% анодного тока на диске затрачивается на окисление материалов. В случае Ag практически весь наблюдаемый ток на диске соответствует анодному окислению Ag.

Аналогичные ЦВА, зарегистрированные для каждой из исследованных добавок в присутствии $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, приведены на рисунке 3.19. По токам на диске и кольце можно заключить, что в присутствии любой из углеродных добавок активность оксида в АВК значительно увеличивается и во всех трёх случаях достигает близких величин. Выход кислорода составляет 85-95% и, как было показано в подразделе 3.1.5, может быть недооценён при измерениях в потенциодинамическом режиме. Для нахождения $\text{ВТ}(\text{O}_2)$ в потенциостатическом режиме зарегистрированы транзиенты тока оксид/углеродных композиций при потенциалах АВК (рисунок 3.20). Как при потенциале +1.53 В (ОВЭ), соответствующем начальному участку АВК, так и при потенциале +1.63 В (ОВЭ) выходы кислорода во всех случаях на 5-15% превышают аналогичные, наблюдаемые в нестационарном режиме (рисунок 3.19в). При +1.63 В (ОВЭ) $\text{ВТ}(\text{O}_2)$ близки к 100%, но их определение осложнено сильным газовыделением.

В случае Ag добавки ток оксида на диске превышает аналогичный для индивидуального оксида. Однако токи на кольце доказывают, что количество кислорода, выделяемое на оксиде в присутствии Ag и без него, практически одинаково, а больший ток на диске соответствует анодному окислению Ag. Очень важным для корректности такого вывода является понимание процессов, происходящих на серебре.

Во-первых, анодная поляризация Ag в щёлочи может приводить к образованию не только фазовых оксидов серебра, но и растворимых гидроксокомплексов Ag(I), Ag(II) или Ag(III) [126–128]. Например, при вращении Ag дискового электрода, покрытого плёнкой AgO (3 мкм) и не подверженного поляризации, в 1 М КОН на кольцевом электроде при потенциалах $-0.4...+0.8$ В (ОВЭ) можно наблюдать восстановление продуктов химического растворения AgO [124]. Для нахождения $\text{ВТ}(\text{O}_2)$ по уравнению (2.7) кольцевому электроду задавали потенциал +0.3 В (ОВЭ), при котором все имеющиеся в системе растворимые соединения Ag(I), Ag(II) или Ag(III) восстанавливаются с образованием металлического серебра. Появление Ag на Au кольце может привести к увеличению $n_{\text{КВК}}$ от 2 (характерного для Au, см. рисунок 2.10) до 4 (что характерно для Ag, см. рисунок 3.17). Чтобы установить $n_{\text{КВК}}$ при измерениях на серебросодержащих композициях, сразу же после экспериментов по АВК (рисунки 3.18 и 3.19) рабочий электролит насыщали O_2 и регистрировали ЦВА кольцевого электрода при разных скоростях вращения электрода (рисунок 3.21а),

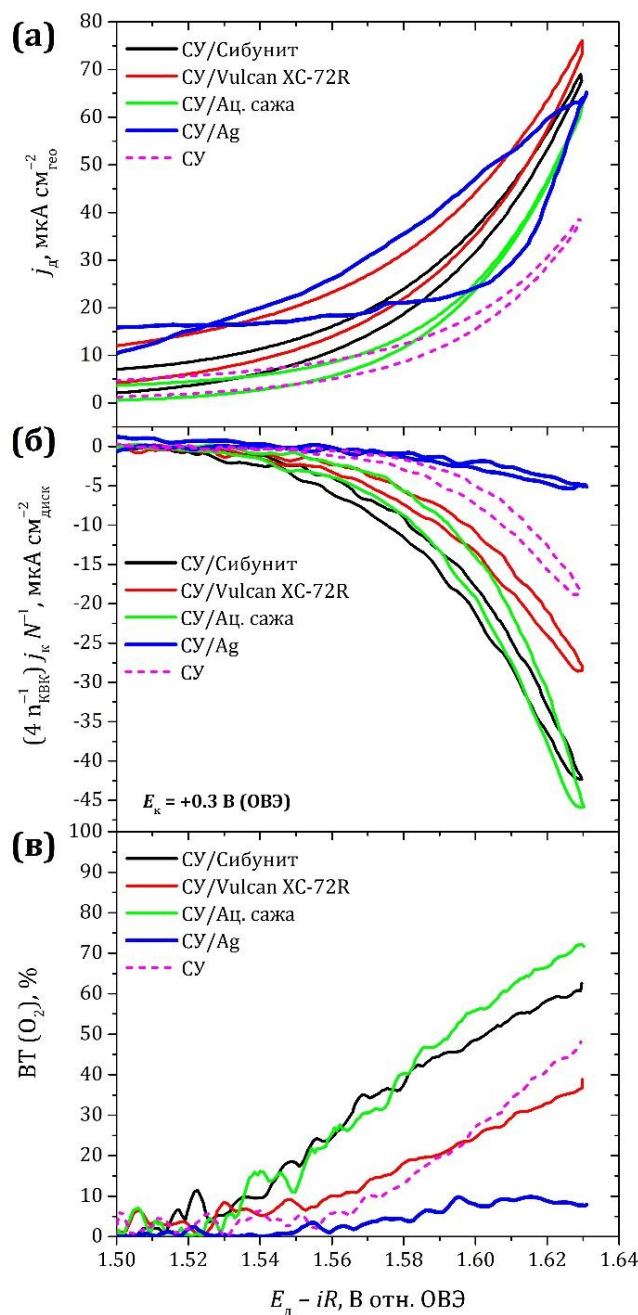


Рисунок 3.18. ЦВА композиций СУ/углерод/AS-4 и СУ/Ag/AS-4 при потенциалах АВК в 1 М NaOH при 5 мВ с^{-1} : (а) токи на диске; (б) токи на кольце при $E_k = 0.3 \text{ В}$; (в) $E_{\text{onset}}(\text{O}_2)$. Загрузка углерода $15 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$, Ag – $60 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$.

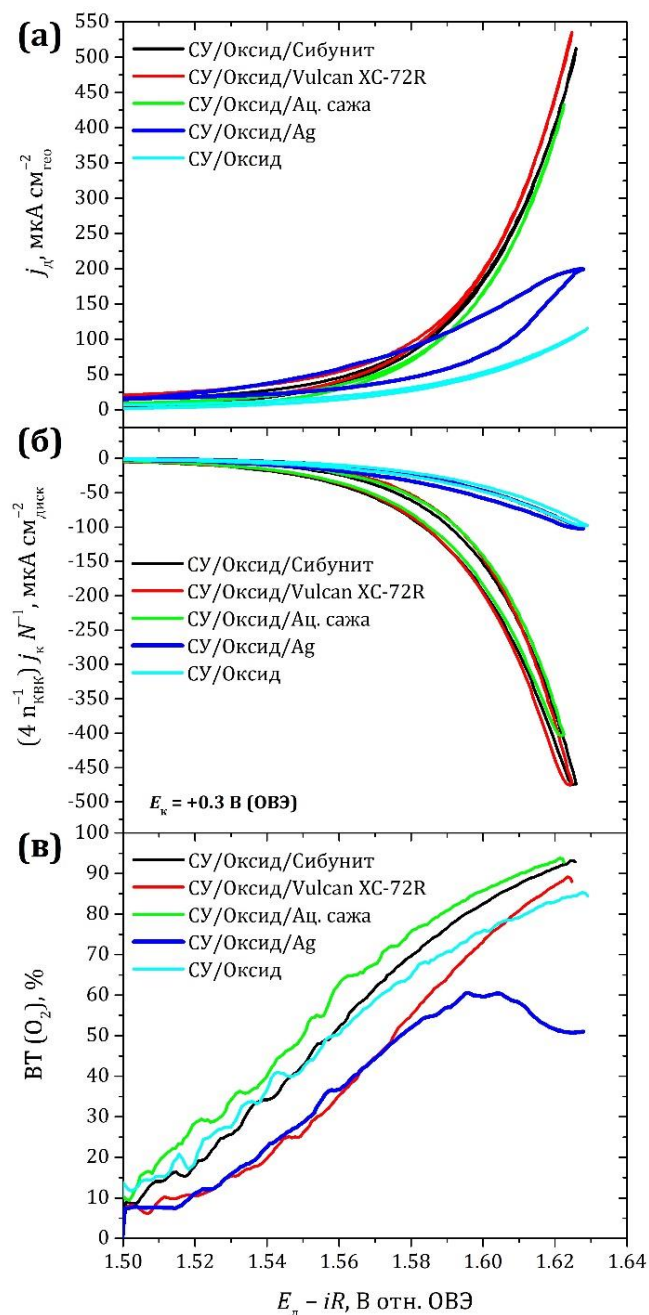


Рисунок 3.19. ЦВА композиций СУ/ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ /добавка/AS-4 при потенциалах АВК в 1 М NaOH при 5 мВ с^{-1} : (а) токи на диске; (б) токи на кольце при $E_k = 0.3 \text{ В}$; (в) $E_{\text{onset}}(\text{O}_2)$. Загрузка оксида и углерода по $15 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$, Ag – $60 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$.

причём для имитации условий экспериментов по АВК дисковому электроду задавали постоянный потенциал $+1.63 \text{ В (ОВЭ)}$. Полученные ЦВА демонстрируют заметно больший предельный ток КВК по сравнению с ЦВА золотого электрода (см.

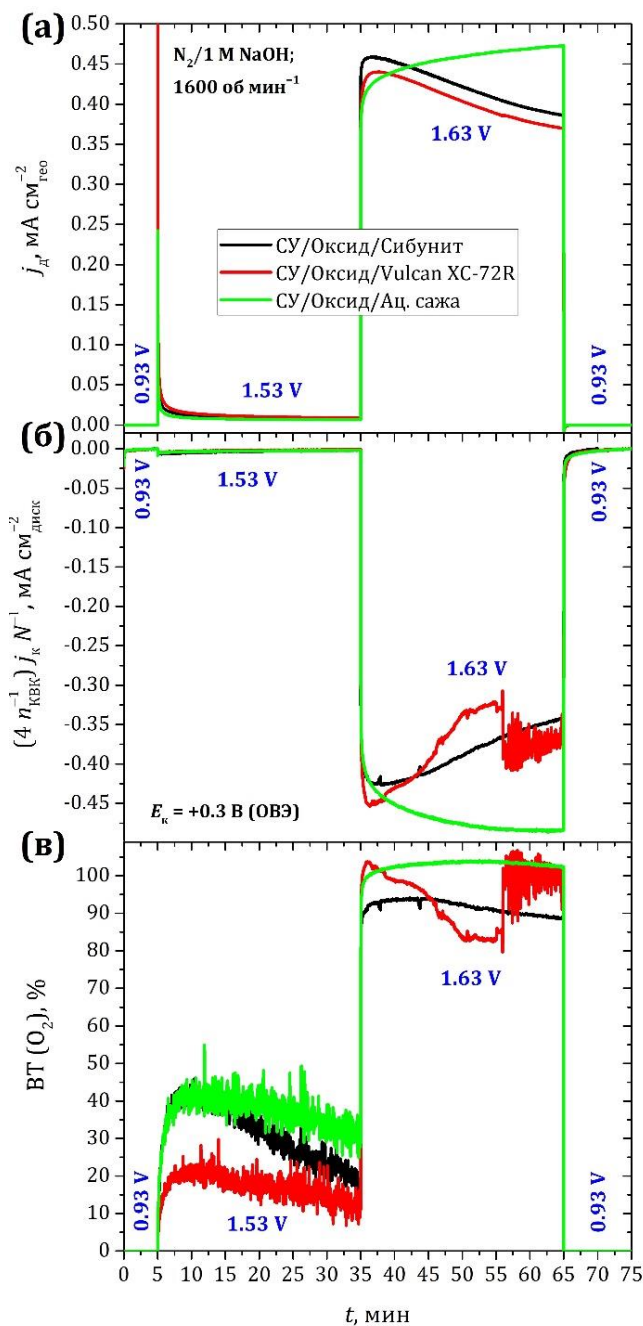


Рисунок 3.20. Транзиенты тока композиций $\text{SU}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{углерод}/\text{AS-4}$: (а) токи на диске; (б) токи на кольце при $E_k = +0.3$ В; (в) ВТ(O_2). Загрузка оксида и углерода $15 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$. Короткая поляризация с $E_{\partial} = +0.93$ В при $t = 0-5$ и $65-75$ мин применена для записи фоновых токов на кольце и коррекции на них.

рисунок 2.10), а также гистерезис между токами на прямом и обратном ходе кривых, увеличивающийся со скоростью вращения электрода. Гистерезис существенно уменьшается при увеличении скорости развёртки потенциала (от 5 до 200 мВ с^{-1}) и

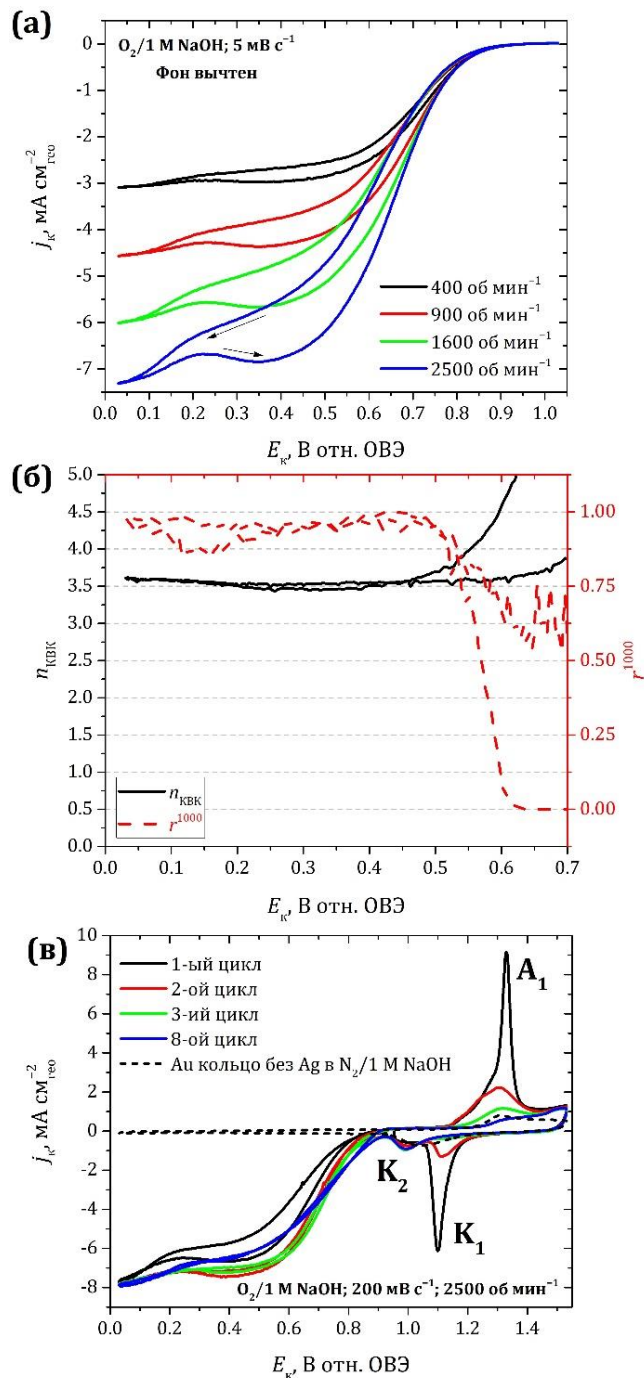


Рисунок 3.21. ЦВА Au кольца, покрытого серебром, в КВК: (а) при 5 мВ с^{-1} и (б) соответствующие значения $n_{\text{КВК}}$ и r^{1000} ; (в) при 200 мВ с^{-1} после смещения анодной границы до $+1.53$ В (ОВЭ).

может быть связан с окислением переосаждённого Ag. При этом $i_{\text{КВК}}$, найденные по процедуре Коутецкого-Левича, совпадают на катодном и анодном ходе кривых и составляют 3.5 в широком интервале потенциалов (рисунок 3.21б). Чтобы дополнительно убедиться в наличии Ag на Au кольце, регистрировали ЦВА с заходом в анодную область (рисунок 3.21в). Наличие пиков A_1 и K_1 , отсутствующих на ЦВА чистого Au, подтверждает присутствие Ag: эти пики отвечают процессу $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag(I)} + e^-$. Формальная толщина осадка серебра, оценённая по закону Фарадея и заряду под пиком A_1 , составляет ~ 1 нм. Наличие пика K_2 , отвечающего десорбции кислорода с Au электрода, позволяет заключить, что осадок Ag не является сплошным.

Во-вторых, восстановление Ag(I) , Ag(II) или Ag(III) на кольцевом электроде вносит дополнительный вклад в токи КВК на кольце. Для корректного определения $\text{BT(O}_2\text{)}$ необходимо разделить эти вклады. С этой целью проводили анодную поляризацию композиции Cu/Ag/AS-4 в интервале потенциалов +0.78...+1.63 В (ОВЭ) методом ВДЭК при разных потенциалах кольца (рисунок 3.22). Видно, что за откликом редокс-пары¹ Ag(I)/Ag (при $E_d \approx 1.2$ В) следует анодная «петля», отвечающая началу дальнейшего окисления Ag(I) до Ag(II) или Ag(III) . При этом на кольцевом электроде при $E_k = 1.2$ В не детектируется никакого катодного тока восстановления растворимых форм Ag(II) или Ag(III) . Напротив, при $E_k = 0.3$ В на кольцевом электроде детектируется предельный диффузионный ток восстановления Ag(I) в Ag (при $E_d \approx 1.15\text{...}1.55$ В), а при потенциалах АВК – ток КВК (при $E_d > 1.55$ В). Ток КВК и предельный ток восстановления Ag(I) в Ag, таким образом, легко могут быть разделены. Чтобы убедиться в том, что детектирование Ag(II) или Ag(III) на кольце возможно, анодную поляризацию композиции Cu/Ag/AS-4 продолжали до потенциала +1.83 В (рисунок 3.23). В этом случае на анодном ходе появляется анодный пик при $E_d \approx 1.65$ В, отвечающий образованию соединений Ag(II) или Ag(III) . При этом на кольцевом электроде при $E_d > 1.7$ В и $E_k = 1.2$ В детектируется небольшой катодный ток восстановления Ag(II) или Ag(III) . При $E_k = 0.3$ В на кольцевом электроде, как и в предыдущем случае, детектируются предельный ток восстановления Ag(I) в Ag и смешан-

¹ Осцилляции в области катодного пика на композициях с Ag, нанесённым на Cu в порошковой форме, всегда наблюдали при вращении электрода и почти никогда для стационарного электрода. Такие же осцилляции найдены в работах [110–112]. Причиной их возникновения могут быть как полупроводниковая природа восстанавливающей плёнки Ag_2O , так и особенности массопереноса в порах такой плёнки.

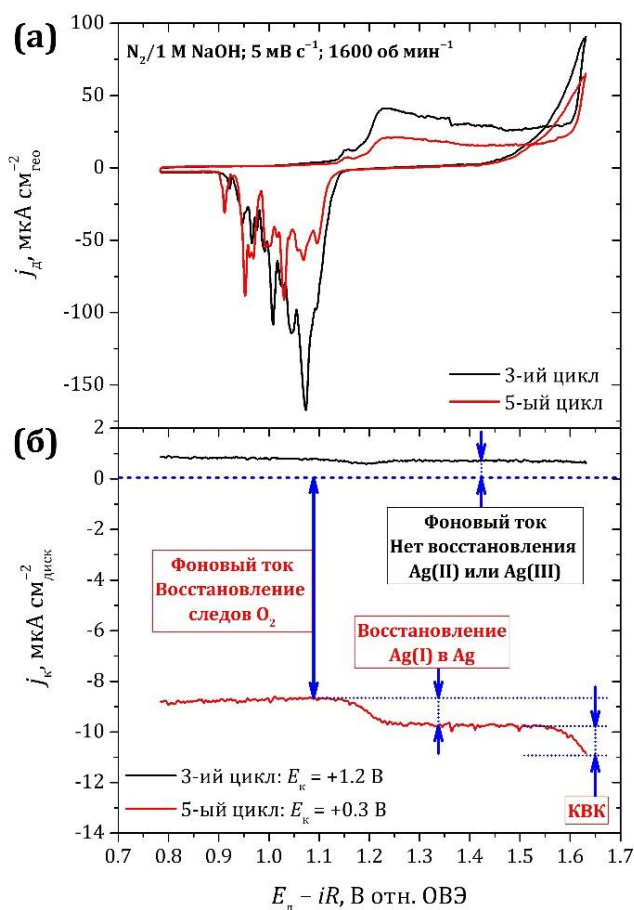


Рисунок 3.22. ЦВА композиции СУ/Ag/AS-4: (а) токи на диске в интервале +0.78...+1.63 В; (б) токи на кольце при $E_k = 1.2$ или 0.3 В.

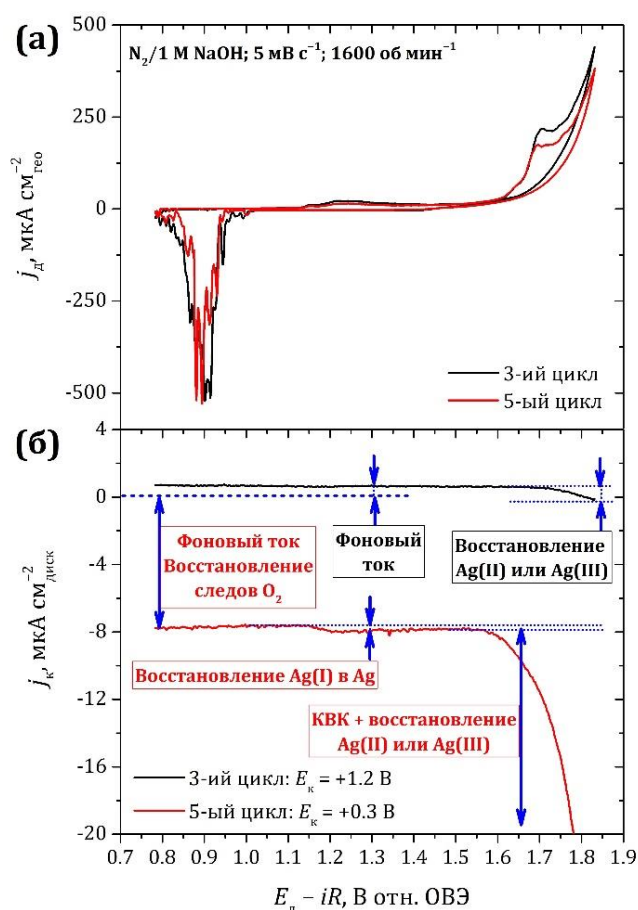


Рисунок 3.23. ЦВА композиции СУ/Ag/AS-4: (а) токи на диске в интервале +0.78...+1.83 В; (б) токи на кольце при $E_k = 1.2$ или 0.3 В.

ный ток, включающий ток КВК и ток восстановления Ag(II) или Ag(III). В этом случае ток КВК также легко может быть выделен вычитанием катодного тока на кольце при $E_k = 1.2$ В. Кривые, приведённые на рисунке 3.22, регистрировали также для оксид/серебряной композиции, чтобы убедиться, что выделяющийся на оксиде O_2 не вызывает дополнительного химического окисления Ag. Соответствующие токи на кольце при $E_k = 1.2$ В показали в этом случае отсутствие токов восстановления Ag(II) или Ag(III).

В случае серебросодержащих композиций для нормирования токов на кольце и нахождения ВТ(O_2), приведённых на рисунках 3.18 и 3.19, использовали $n_{\text{КВК}} = 3.5$ и описанную выше процедуру извлечения токов КВК.

Таким образом, серебро, в отличие от углеродных материалов, не может использоваться в качестве проводящей добавки в реакции АВК по причине окисления

поверхности и утраты металлической проводимости. В реакции КВК серебро демонстрирует сопоставимую или бóльшую собственную активность по сравнению с активностью оксид/серебряной композиции.

3.2.2. Исследование стабильности углеродных добавок в условиях реакции выделения кислорода

Поскольку все углеродные материалы при потенциалах АВК подвержены анодному окислению, в данной работе проведено [333] детальное исследование их анодного поведения в более широком интервале потенциалов и при бóльших временах, чем описанное в предыдущем подразделе.

Морфологические, структурные и электрохимические характеристики исследованных углеродных материалов сопоставлены в таблице 3.1. Из данных низкотемпературной адсорбции N_2 следует, что некоторые углеродные материалы обладают значительным количеством микропор, которые могут оказаться недоступными для рабочего электролита при проведении электрохимических измерений. Чтобы элиминировать вклад микропор в удельную поверхность, определяемую методом БЭТ, данные по адсорбции азота обрабатывали также в рамках модели ВЈН. Величины поляризационной ёмкости $C_{ВЈН}$, полученные в интервале +0.93...+1.03 В (ОВЭ) вблизи ПРЦ, уменьшаются в ряду Сибунит-152 > Vulcan XC-72R > ацетиленовая сажа, что может свидетельствовать об увеличении доли базисных граней на поверхности материалов, обращённых к электролиту. Доли базисных граней θ , оценённые по уравнению (1.1), составляют 0.91 ± 0.56 , 0.90 ± 0.56 и 0.97 ± 0.58 для Сибунита-152, Vulcan XC-72R и ацетиленовой сажи соответственно. К сожалению, точная оценка невозможна из-за неопределённости параметров, входящих в уравнение (1.1). С другой стороны, такая оценка может быть сильно завышена в случае неполного смачивания углеродной поверхности электролитом. Данные по краевому углу смачивания подтверждают, что последнее может иметь место. Величины θ , определённые альтернативным способом по селективной адсорбции $PdCl_2$ на углеродных материалах [334], имеют близкие значения для Сибунита-152 и Vulcan XC-72R, и более высокое для ацетиленовой сажи. Размеры углеродных кристаллитов, оцениваемые по размерам областей когерентного рентгеновского рассеяния в направлениях, параллельном (L_a) и перпендикулярном (L_c) графеновым плоскостям, а также вели-

чины межплоскостного расстояния d_{002} , позволяют заключить, что степень кристаллической упорядоченности углеродных материалов увеличивается в ряду Vulcan XC-72R < Сибунит-152 < ацетиленовая сажа. На основании данных, изложенных в обзоре литературы (подраздел 1.2.2), можно ожидать, что в этом ряду также должна увеличиваться устойчивость материалов к анодному окислению.

Таблица 3.1. Морфологические, структурные и электрохимические характеристики углеродных материалов.

Углеродный материал	Сибунит-152	Vulcan XC-72R	Ацетиленовая сажа
$S_{БЭТ}$, м ² г ⁻¹	82	194	64
$S_{ВН}$, м ² г ⁻¹	79	117	47
$S_{\text{микропор}}$, м ² г ⁻¹	19	118	~0
$V_{\text{микропор}}$, мм ³ г ⁻¹	10	59	~0
$C_{БЭТ}$, мкФ см ⁻² _{БЭТ}	6.6	4.6	2.1
$C_{ВН}$, мкФ см ⁻² _{ВН}	6.9	7.7	2.9
$\theta_{\text{по адсорбции PdCl}_2}$ [334]	0.55	0.55	0.76
Краевой угол смачивания, ° [74]	50	85	140
L_a , нм [74]	2.7	2.3	2.9
L_c , нм [74]	2.5	1.9	3.0
d_{002} , нм [74]	0.355	0.364	0.352

На рисунке 3.24 приведены транзиенты анодного тока для углеродных материалов, зарегистрированные в течение 15 мин при потенциалах от +1.53 до +2.03 В (ОВЭ). Чтобы минимизировать вклад подложки, загрузку углерода увеличивали до 91 мкг см⁻²_{гео}. В большинстве случаев анодные токи увеличиваются с ростом потенциала. Токи на кольце подтверждают протекание АВК на углеродных материалах во всём исследованном интервале потенциалов. Выходы кислорода по току увеличиваются с потенциалом, достигая максимума при +1.63...+1.83 В. Соответствующие парциальные токи окисления углеродных материалов (рисунок 3.25а) также нестационарны в большинстве случаев. На примере более низких потенциалов видно, что вклад подложки в общий ток незначителен, и им можно пренебречь при нормировании токов на количество углеродного материала. Анодные токи на рисунке 3.25а интегрировали, и из полученных зарядов по закону Фарадея оценивали потерю массы углерода в предположении о его четырёхэлектронном окислении до СО₂ (СО₃²⁻). Токи окисления, нормированные на остаточную массу углерода и остаточ-

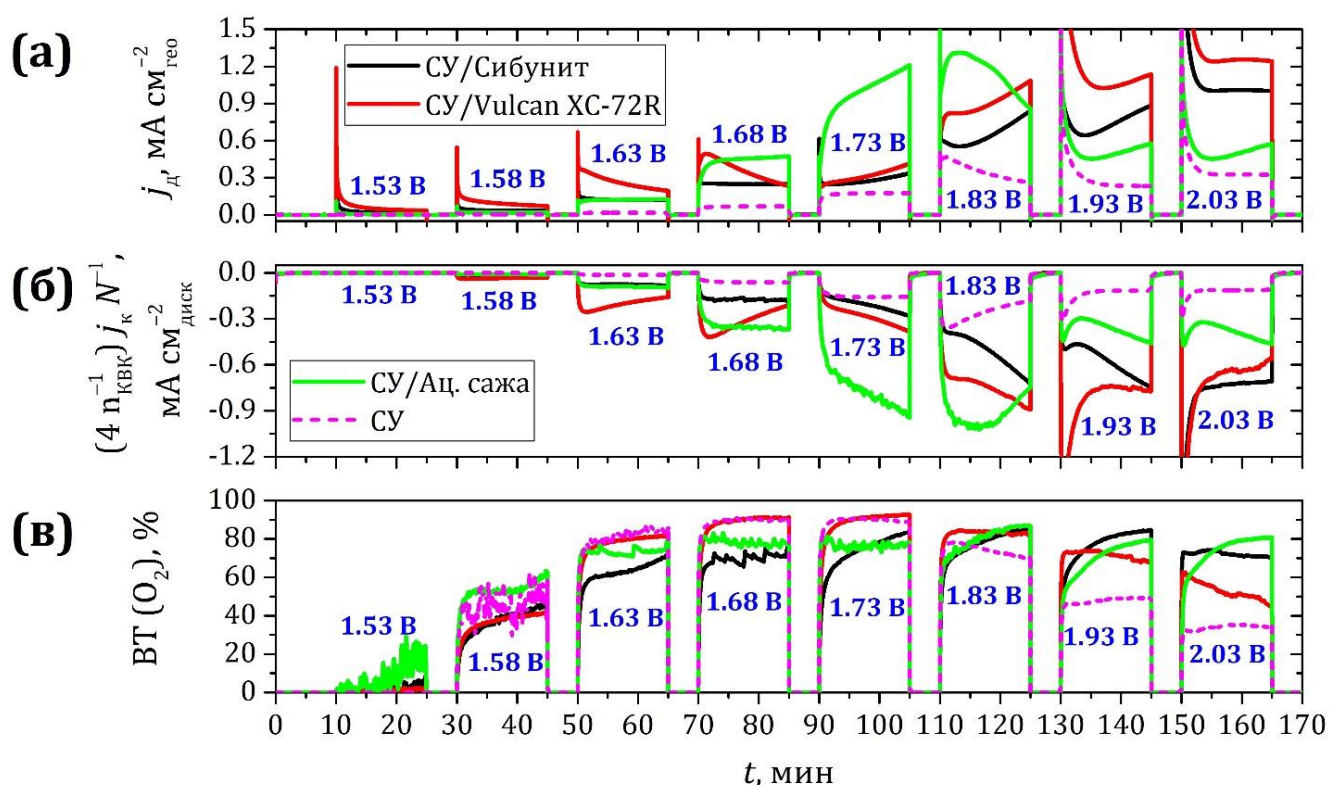


Рисунок 3.24. Транзиенты тока композиций СУ/углерод/AS-4 и СУ/AS-4 при разных анодных потенциалах в 1 М NaOH при 1600 об мин⁻¹: (а) токи на диске; (б) токи на кольце при +0.3 В; (в) ВТ (O₂). Загрузка углерода 91 мкг см⁻²_{зео}. До и после измерений при каждом потенциале проводили короткую (5-10 мин) поляризацию при +0.93 В для регистрации фоновых токов на кольце и исправления на них.

ные поверхности по БЭТ и ВЈН, приведены на рисунке 3.25б-г. По-видимому, для элиминирования вклада недоступных для электролита пор следует отдавать предпочтение нормированию на удельную поверхность по ВЈН.

Токи окисления, достигаемые через 15 мин поляризации при каждом потенциале, приведены на рисунке 3.26а, б. Видно, что при потенциалах, не превышающих +1.63 В, токи окисления увеличиваются в ряду ацетиленовая сажа < Сибунит-152 < Vulcan XC-72R. В этом же ряду уменьшается степень упорядоченности этих материалов, что согласуется с принятыми в литературе представлениями об устойчивости углеродных материалов к окислению в зависимости от кристаллической упорядоченности. Однако при увеличении потенциала от +1.63 до +1.83 В тенденция меняется на противоположную. Можно заметить, что в этой области потенциалов наиболее высока доля тока, расходуемого на кислородную реакцию (рисунок 3.24в). При увеличении потенциала от +1.83 до +2.03 В выход кислорода снижается, и токи окисления снова увеличиваются в ряду ацетиленовая сажа < Сибунит-152 < Vulcan XC-72R. На рисунке 3.26в приведены оценки времени, необходимого для полного

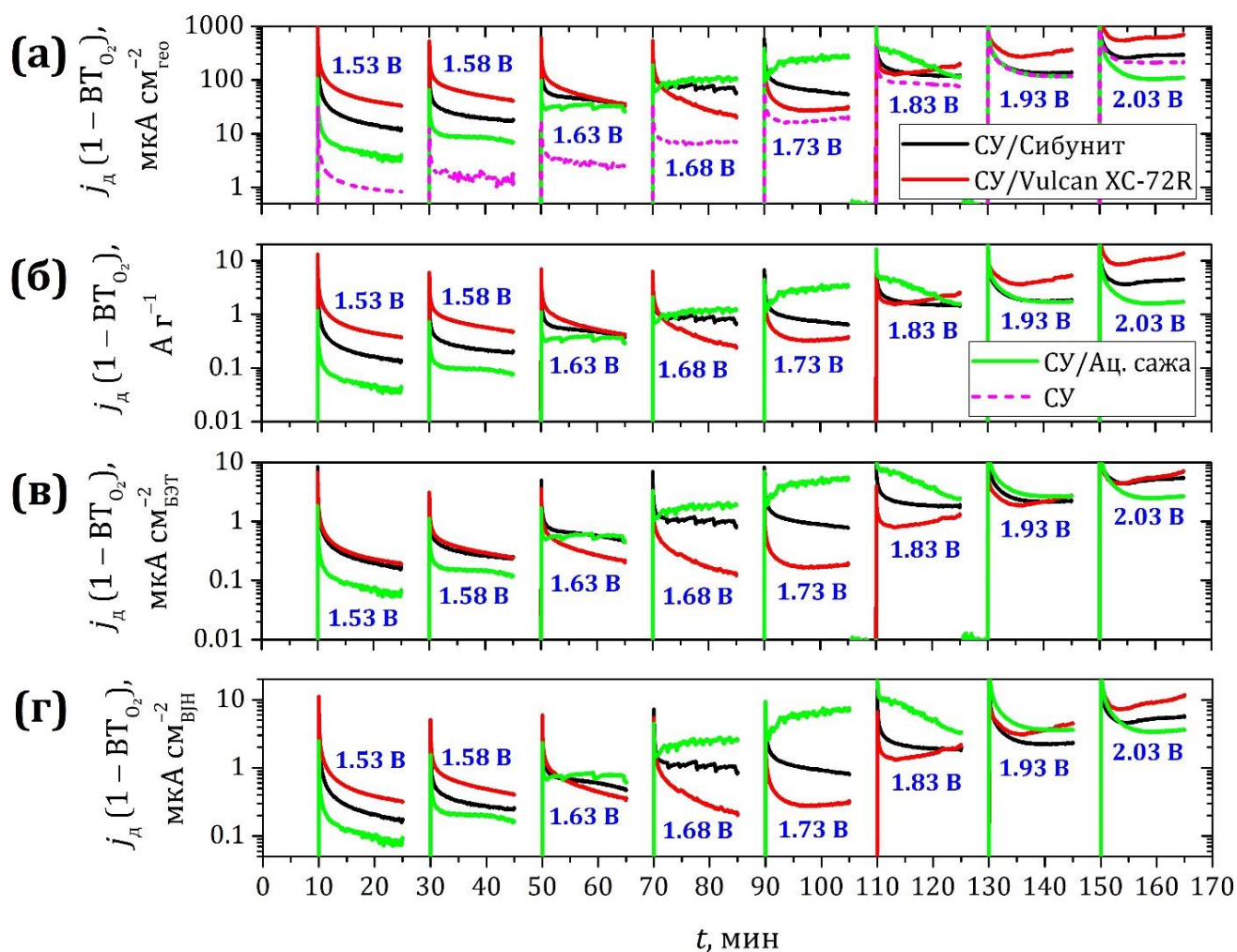


Рисунок 3.25. Токи окисления углеродных материалов, вычисленные по данным рисунка 3.24 и отнормированные на: (а) геометрическую площадь электрода; (б) остаточную массу и остаточную поверхность по БЭТ (в) и V/N (г).

анодного окисления углеродных материалов до CO_2 (CO_3^{2-}). Времена рассчитаны по закону Фарадея в предположении о том, что ток окисления, достигнутый через 15 мин, при каждом потенциале является стационарным. Такое предположение может привести к существенному занижению обсуждаемых времён, однако видно, что они уменьшаются с ростом потенциала и заведомо неудовлетворительны для применения в реальных устройствах. Для более точной оценки времени жизни каждого материала продолжительность анодной поляризации при фиксированном потенциале может быть увеличена для достижения тока окисления, более близкого к стационарному (см. ниже).

Чтобы исследовать влияние параллельного протекания реакции АВК на анодное окисление углеродных материалов, регистрировали транзиенты тока при потенциале +1.63 В (ОВЭ) в течение 5 ч. Во всём этом длительном интервале времени

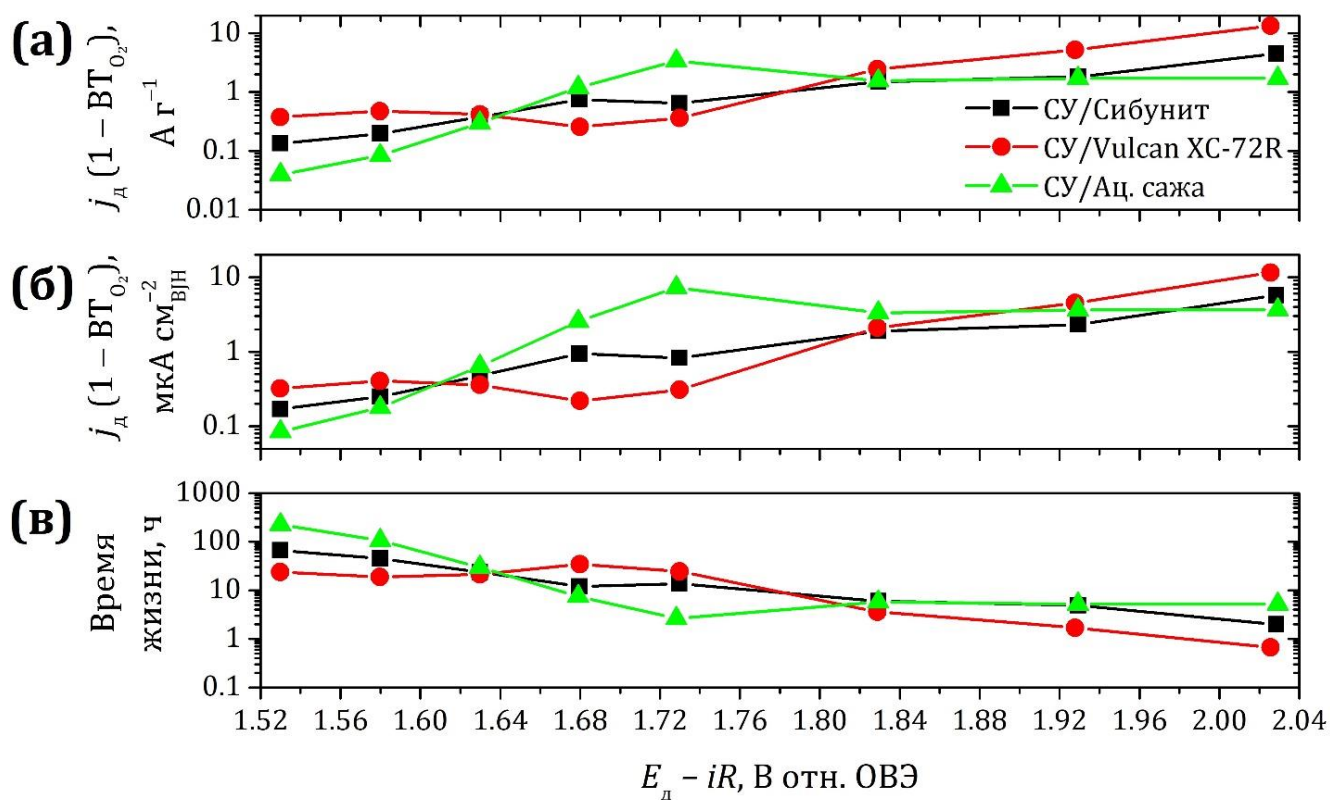


Рисунок 3.26. Зависимость от потенциала: (а, б) токов окисления углеродных материалов, достигаемых через 15 мин поляризации на рисунке 3.25 и отнормированных на остаточную массу (а) или остаточную поверхность по ВН (б); (в) время, необходимое для полного четырёхэлектронного анодного окисления углеродных материалов, оценённые по закону Фарадея.

на углеродных материалах происходит выделение кислорода (рисунок 3.27) с ВТ 60-80%, однако в случае наименее кристаллически упорядоченного Vulcan XC-72R количество выделяемого кислорода уменьшается во времени, а в случае наиболее упорядоченной и гидрофобной ацетиленовой сажи – увеличивается и достигает воспроизводимого плато. Замедление роста может быть связано с накоплением пузырьков кислорода, экранирующих часть поверхности.

Для проверки этого предположения через ~5 ч электрод из ацетиленовой сажи вынимали из раствора, удаляли газовые пузырьки и снова подвергали короткой поляризации в прежних условиях. Вставка к рисунку 3.27в показывает, что ВТ(O_2) после принудительного удаления пузырей увеличился с 70 до 95%, что подтверждает экранирование поверхности при газовыделении. Соответствующие токи окисления углеродных материалов приведены на рисунке 3.28. Поскольку недооценка ВТ(O_2) из-за газовыделения приводит к значительной переоценке токов окисления, в случае ацетиленовой сажи также приведены токи окисления, вычис-

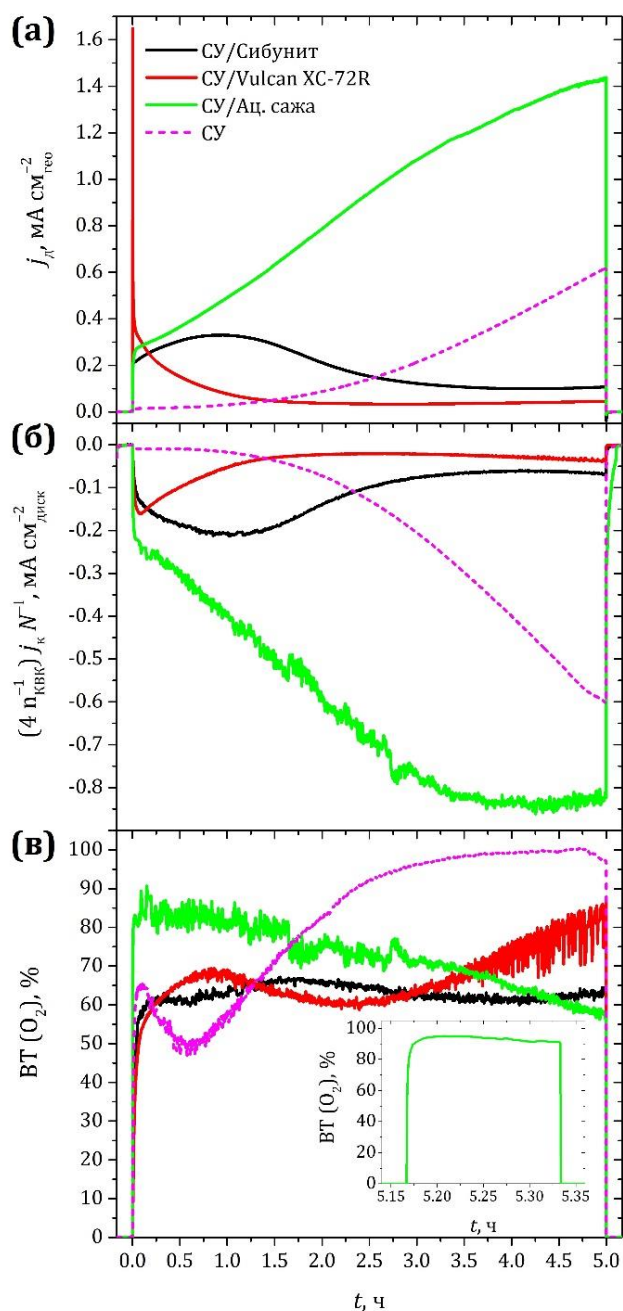


Рисунок 3.27. Транзиенты тока композиций СУ/углерод/AS-4 и СУ/AS-4 в 1 М NaOH при +1.63 В (ОВЭ) и 1600 об мин⁻¹: (а) токи на диске; (б) токи на кольце при +0.3 В; (в) ВТ (O₂). Загрузка углерода 91 мкг см⁻²_{geo}. До и после поляризации при +1.63 В проводили короткую поляризацию при +0.93 В для регистрации фоновых токов на кольце и исправления на них.

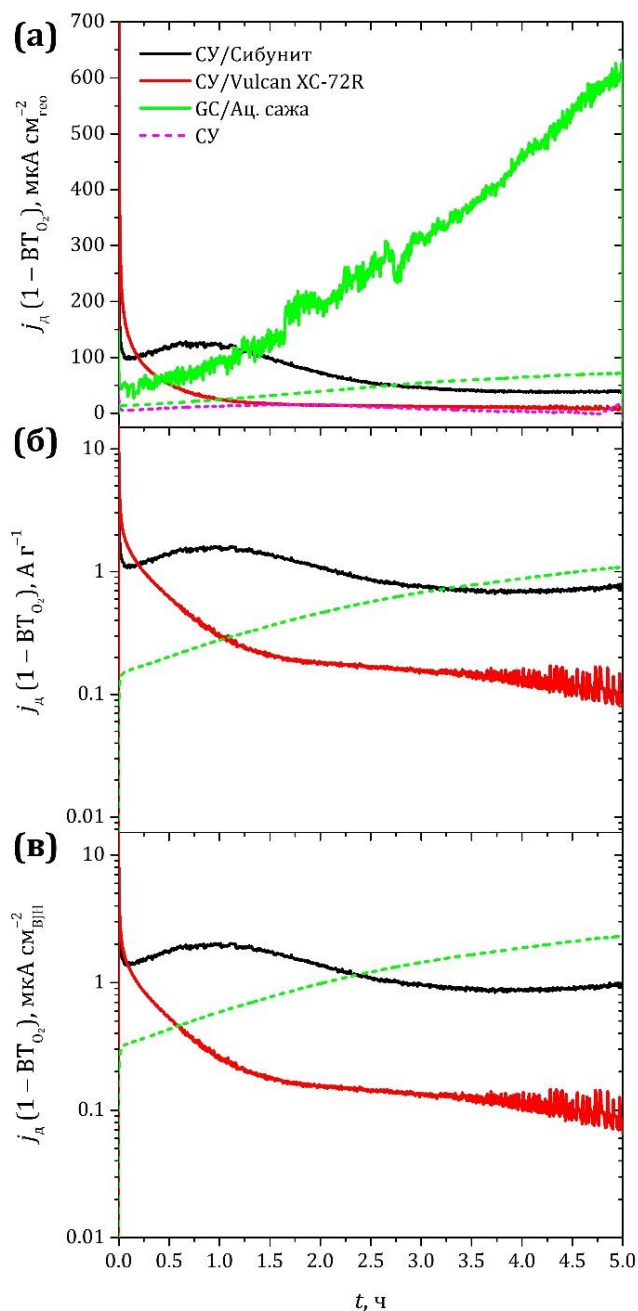


Рисунок 3.28. Токи окисления углеродных материалов, вычисленные по данным рисунка 3.27 и отнормированные на: (а) геометрическую поверхность электрода; (б) остаточную массу углерода; (в) остаточную поверхность по В/Н. Пунктирная кривая получена в предположении о постоянстве ВТ(O₂) для ацетиленовой сажи (95%).

ленные для постоянного ВТ, равного 95% (пунктирные кривые). Видно, что токи окисления углеродных материалов увеличиваются в ряду Vulcan XC-72R < Сибунит-

152 < ацетиленовая сажа, несмотря на то, что в этом ряду степень кристалличности углеродных материалов также увеличивается. Можно заключить, что на фоне параллельно протекающей реакции выделения кислорода на углеродных материалах токи окисления последних определяются в первую очередь не степенью упорядоченности кристаллической структуры, а скоростью реакции АВК. Не исключено, что активные интермедиаты реакции АВК (например, радикалы [42,63,99,100,335]) химически взаимодействуют с поверхностью углеродных материалов, ускоряя их окисление.

После пятичасовой поляризации при +1.63 В окисление Сибунита-152 и Vulcan XC-72R переходит в квазистационарный режим, а ацетиленовой сажи – продолжает ускоряться во времени. Времена жизни материалов, оценённые по токам окисления при $t = 5$ ч и закону Фарадея, составляют 90 ± 20 ч для Vulcan XC-72R, 12 ± 2 ч для Сибунита-152 и формально 8 ± 6 ч для ацетиленовой сажи, в отличие от 20-30 ч, полученных оценкой по данным рисунка 3.26в при малых временах и нестационарных токах.

Токи окисления, приведённые на рисунке 3.28, интегрировали, и на основании полученных зарядов по закону Фарадея оценивали потерю массы углерода в предположении о его четырёхэлектронном окислении до CO_2 (CO_3^{2-}). Потеря массы за 5 часов составила 16% для Vulcan XC-72R, 28% для ацетиленовой сажи и 43% для Сибунита-152.

На рисунке 3.29а приведены ЦВА углеродных материалов в широком интервале потенциалов +0.05...+1.03 В (ОВЭ), зарегистрированные до и после пятичасовой поляризации при +1.63 В. В каждом случае в результате анодного окисления на поверхности образовались кислородсодержащие группы, о чём можно судить по возникновению пары широких редокс-пигов. После нормирования токов на остаточную массу углерода (рисунок 3.29б) становится понятно, что поляризационная ёмкость каждого углеродного материала значительно увеличилась (в 1.6 раза для Vulcan XC-72R, в 3.1 раза для Сибунита-152 и в 4.9 раза для ацетиленовой сажи), несмотря на потерю массы в результате окисления. Можно заметить, что увеличение ёмкости происходит в том же ряду, в котором увеличиваются токи окисления углеродных материалов, однако это увеличение может быть обусловлено сразу несколькими причинами: (1) гидрофилизацией поверхности, приведшей к более глубокому

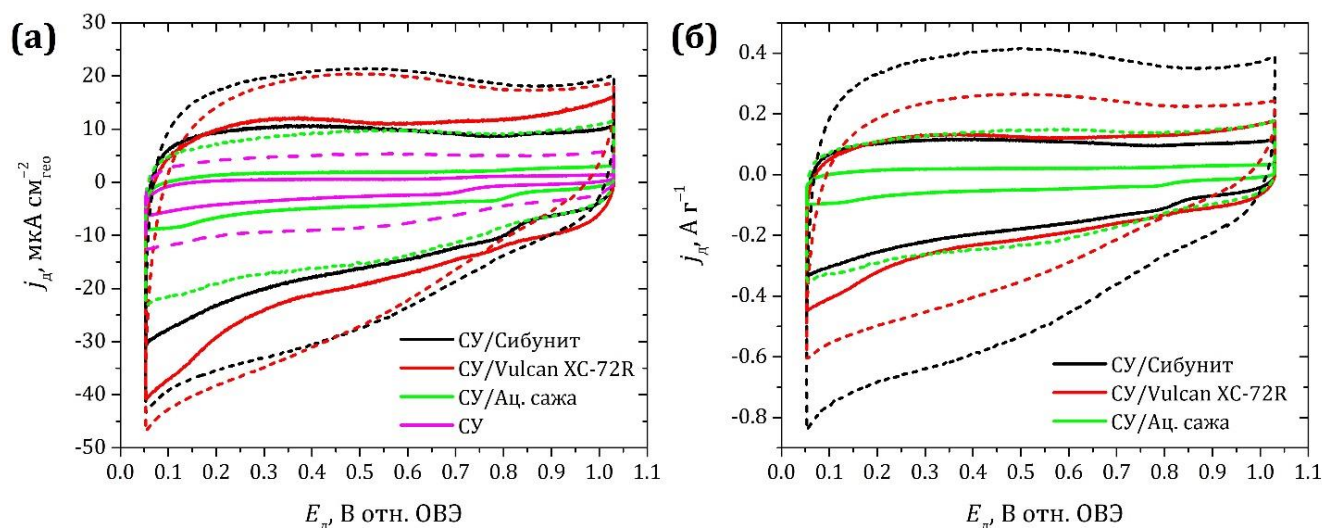


Рисунок 3.29. ЦВА композиций *CY/углерод/AS-4* (а, б) и *CY/AS-4* (а), зарегистрированные в $N_2/1\text{ M NaOH}$ при 10 мВ с^{-1} и 1600 об мин^{-1} до (сплошные кривые) и после (пунктирные кривые) анодной поляризации при $+1.63\text{ В}$ в течение 5 ч , отнормированные на: (а) геометрическую поверхность электрода; (б) остаточную массу углерода.

проникновению электролита в поры материала; (2) появлением кислородсодержащих функциональных групп на поверхности; (3) увеличением фактора шероховатости окисляющейся углеродной поверхности.

На рисунке 3.30 приведены транзистенты тока, зарегистрированные в течение 5 ч на углеродных материалах в присутствии оксидного катализатора $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, а также аналогичный транзистент для оксида без углеродных добавок. Видно, что в ходе пятичасовой поляризации анодные токи оксид/углеродных композиций увеличиваются во времени и всегда оказываются выше анодного тока на оксиде без добавок, что указывает на то, что в присутствии оксида значительная часть углерода не окисляется, по крайней мере, в течение проведения эксперимента. Кроме того, токи на кольце подтверждают, что увеличение анодных токов на диске связано с увеличением скорости выделения кислорода. Сильное газовыделение не позволяет надёжно вычислить $\text{BT}(\text{O}_2)$, однако в случае принудительного удаления пузырей после пятичасовой поляризации $\text{BT}(\text{O}_2)$ на оксид/углеродных композициях достигает не менее 93 ± 4 и $96 \pm 4\%$ при использовании Vulcan XC-72R и ацетиленовой сажи соответственно. Токи окисления Vulcan XC-72R и ацетиленовой сажи в присутствии оксидного катализатора после 5 ч поляризации, таким образом, составляют $0 \dots 74$ и $0 \dots 55\text{ мА см}^{-2}_{\text{гео}}$ соответственно, в то время как в отсутствие катализатора – 9.0 ± 0.4 и $72 \pm 3\text{ мА см}^{-2}_{\text{гео}}$ соответственно. По крайней мере, можно

заклучить, что скорость окисления ацетиленовой сажи в присутствии оксидного катализатора не увеличивается. Рост тока АВК во времени частично может быть связан с вкладом подложки, поскольку в данных экспериментах использовали меньшую загрузку катализатора ($15 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$) для минимизации газовой выделенности. В пользу этого предположения свидетельствует сходство минимумов на кривых $\text{ВТ}(\text{O}_2)$ для оксида и подложки при малых временах (рисунок 3.30в).

Увеличение активности АВК во времени также может быть связано с теми или иными изменениями поверхности катализатора. Данные ЭДРС, полученные в режиме картографирования для $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ до и после пятичасового АВК, показали постоянство элементного состава катализатора. Однако нельзя исключить, что в процессе АВК происходит интеркаляция кислорода (из OH^-) в решётку кислород-дефицитного перовскита, что приводит к увеличению его собственной электропроводности, и, как следствие, каталитической активности композиции. ПЭМ изображения¹ частиц оксидного катализатора до и после пятичасового АВК (рисунок 3.31) не обнаруживают признаков изменения морфологии частиц после анодной поляризации. В совокупности с данными ЭДРС это позволяет сделать вывод о хорошей стабильности $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ при потенциале +1.63 В (ОВЭ).

Также следует отметить, что количество кислорода, выделяемое на оксид/углеродных композициях, коррелирует с собственной активностью углеродных материалов в АВК, что указывает на неаддитивность процесса на электродных композициях.

Для прямого наблюдения за изменением морфологии поверхности углеродных частиц получали набор² изображений ПЭМ до и после пятичасовой поляризации при +1.63 В (ОВЭ) без добавления $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ или в его присутствии. В случае углеродного материала Vulcan XC-72R, который в серии исследованных углеродных материалов демонстрировал наименьшую собственную активность в АВК (рисунок 3.27) и наименьший ток окисления (рисунок 3.28), а также наименьшую потерю массы, анодная поляризация не привела к заметному изменению морфологии частиц ни в композиции с оксидом, ни без него (рисунок 3.32).

¹ По результатам анализа более 30 различных участков.

² По результатам анализа более 70 различных участков в случае каждого из углеродных материалов.

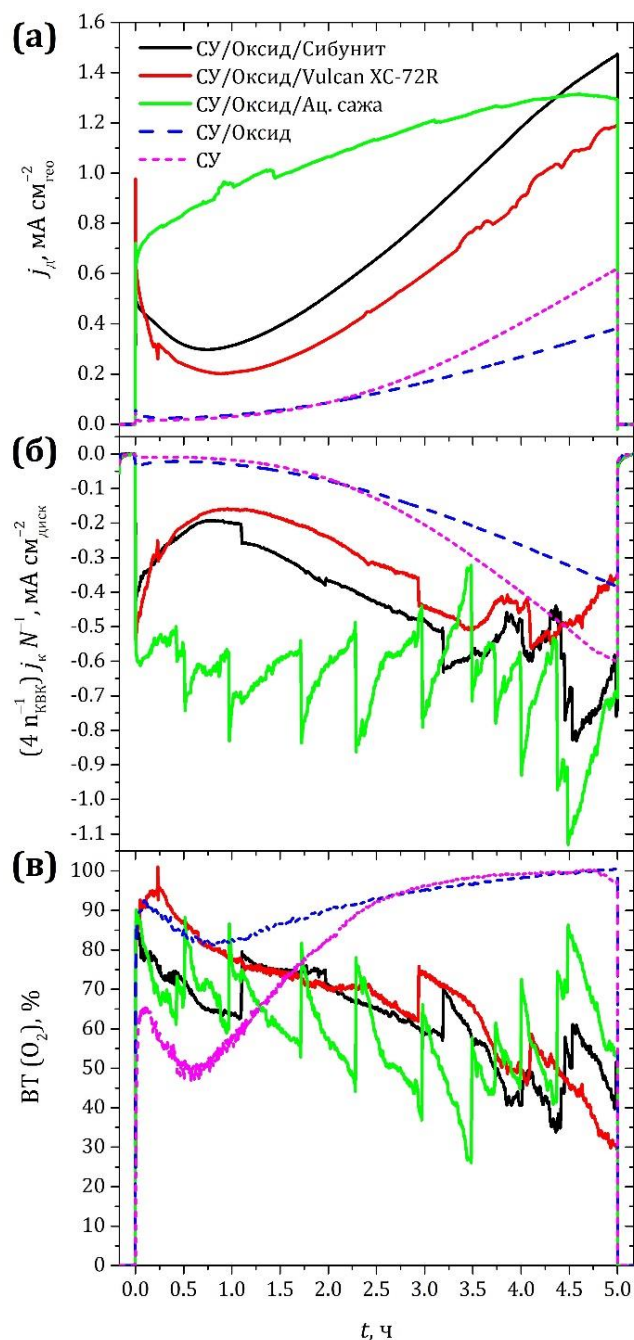


Рисунок 3.30. Транзиенты тока композиций СУ/оксид/углерод/AS-4, СУ/оксид/AS-4 и СУ/AS-4 в 1 М NaOH при +1.63 В (ОВЭ) и 1600 об мин⁻¹: (а) токи на диске; (б) токи на кольце при +0.3 В; (в) VT(O₂). Загрузки оксида и углерода 15 мкг см⁻²_{гео}. До и после поляризации при +1.63 В проводили короткую поляризацию при +0.93 В для регистрации фоновых токов на кольце и исправления на них.

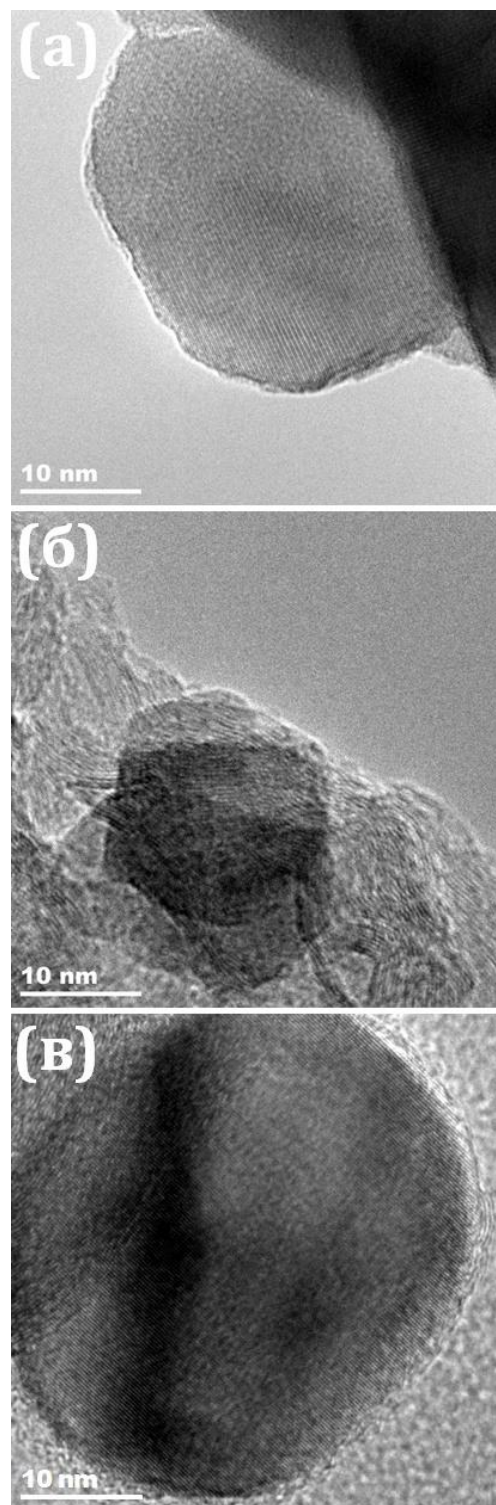


Рисунок 3.31. Изображения ПЭМ частиц $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, полученные до (а) и после (б-в) анодной поляризации в течение 5 ч в 1 М NaOH при +1.63 В (ОВЭ) и 1600 об мин⁻¹: (а) в отсутствие углеродной добавки; (б) в присутствии ацетиленовой сажи; (в) в присутствии Vulcan XC-72R.

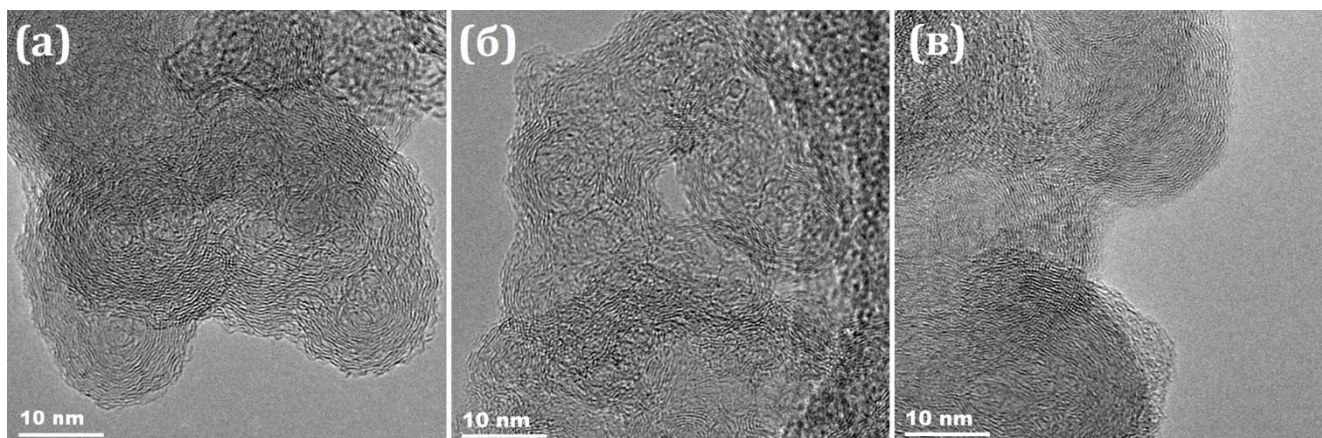


Рисунок. 3.32. Изображения ПЭМ углеродного материала Vulcan XC-72R, полученные до (а) и после (б-в) анодной поляризации в течение 5 ч в 1 М NaOH при +1.63 В (ОВЭ) и 1600 об мин⁻¹: в отсутствие (а-б) и в присутствии (в) оксидного катализатора АВК.

Углеродный материал Сибунит-152 состоит из сажевых частиц, покрытых оболочкой из пироуглерода, образующегося при пиролизе газообразных углеводородов при высокой температуре [336]. Данные ПЭМ с высоким разрешением для Сибунита-152 (рисунок 3.33а, б) показывают, что в некоторых случаях кристаллически упорядоченная пироуглеродная оболочка в результате анодной поляризации подвергается незначительному окислению (рисунок 3.33б), но в большинстве случаев сохраняется в первоначальном виде (рисунок 3.33а). Однако изображения агломератов (рисунок 3.33в, г) наглядно демонстрируют в ряде случаев вскрытие сажевых частиц и «выгорание» их аморфной внутренней части при анодной поляризации с сохранением пироуглеродной оболочки, что объясняет наибольшую потерю массы Сибунита-152 среди исследованных материалов.

Существенное изменение морфологии поверхности произошло в случае ацетиленовой сажи, для которой наблюдали наибольшую среди исследованных материалов собственную активность в АВК (рисунок 3.27) и наибольший ток окисления (рисунок 3.28). В отличие от остальных исследованных углеродных материалов, исходные частицы ацетиленовой сажи демонстрируют высокоупорядоченную структуру с набором изогнуто-линейно-параллельных графеновых слоёв большой протяжённости (рисунок 3.34а). Анодное окисление сажи в отсутствие оксидного катализатора (рисунок 3.34б, в) приводит к разрушению высокоупорядоченных графеновых слоёв по периметру частиц, а вся поверхность при этом сильно аморфизуется. Межплоскостное расстояние d_{002} , оценённое по распределению профиля плотности

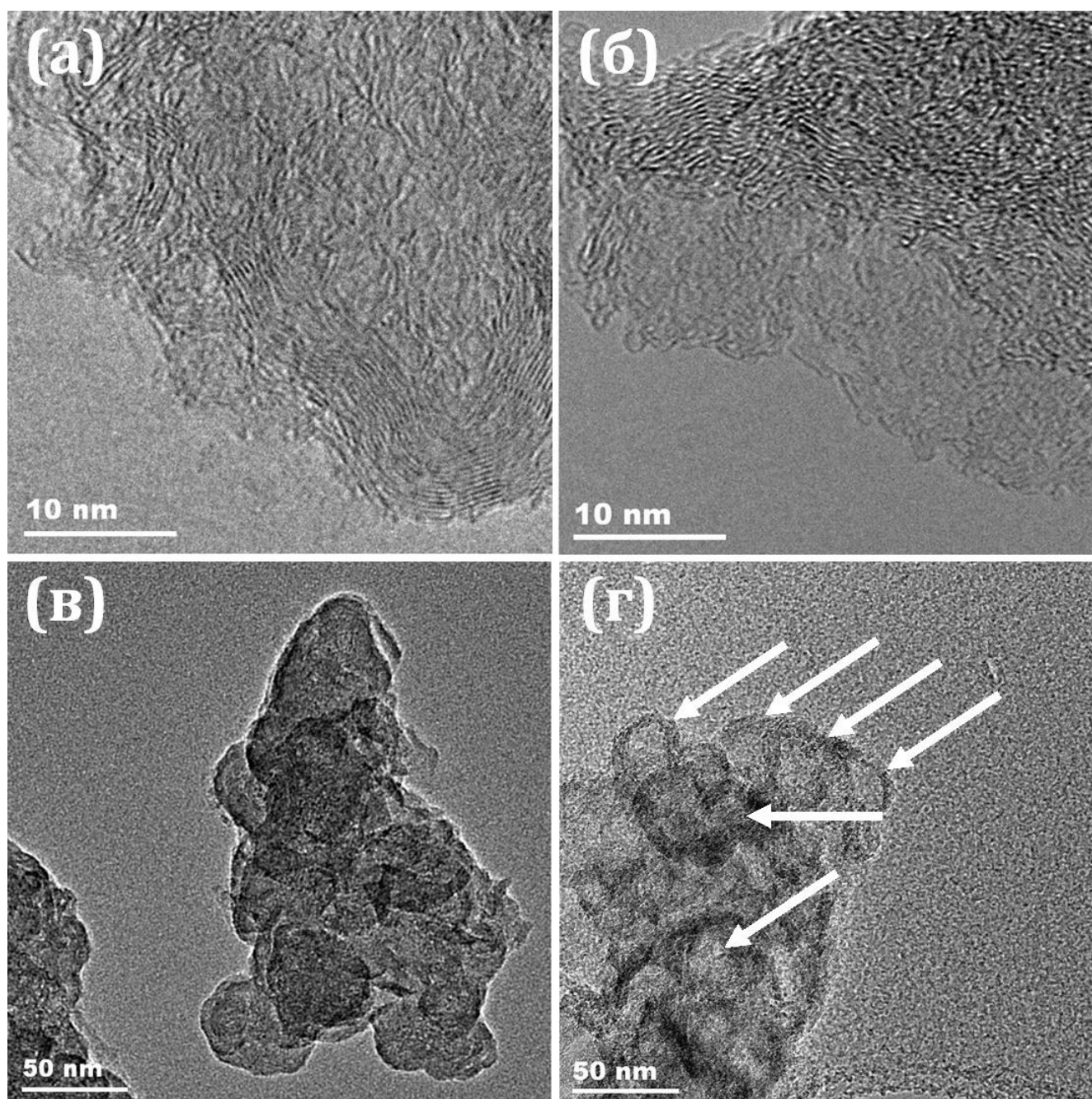


Рисунок 3.33. Изображения ПЭМ углеродного материала Сибунит-152, полученные до (а, в) и после (б, г) анодной поляризации в течение 5 ч в 1 М NaOH при +1.63 В (ОВЭ) и 1600 об мин⁻¹. Стрелками на рисунке (г) показаны примеры углеродных частиц с «выгоревшей» внутренней частью.

изображений ПЭМ, составило ~ 0.35 нм в исходных частицах (что согласуется с данными таблицы 3.1), а после анодной поляризации увеличилось до $\sim 0.44...0.50$ нм в зонах наибольшего окисления. Напротив, в композиции с оксидом окисление сильно тормозится, а упорядоченная микроструктура материала остаётся практически неизменной (рисунок 3.34г). Можно предположить, что активные интермедиаты АВК, образующиеся на углероде и окисляющие его поверхность, претерпевают

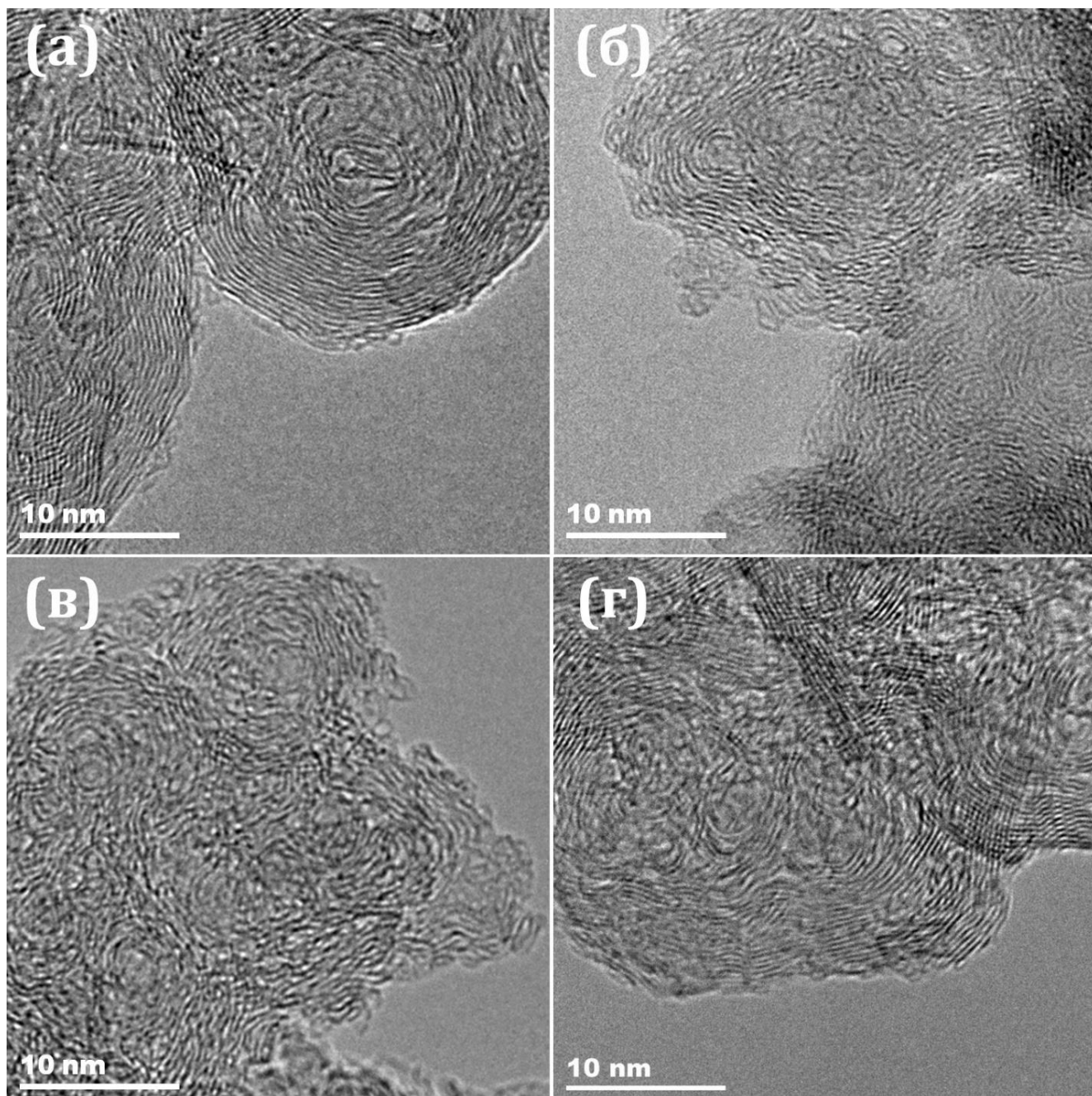


Рисунок 3.34. Изображения ПЭМ ацетиленовой сажи, полученные до (а) и после (б-г) анодной поляризации при 5 ч в 1 М NaOH при +1.63 В (ОВЭ) и 1600 об мин⁻¹: в отсутствие (а-в) и в присутствии (г) оксидного катализатора АВК.

дальнейшие превращения на поверхности оксидного катализатора в процессе выделения кислорода.

Таким образом, устойчивость углеродных материалов к анодному окислению определяется двумя факторами, каждый из которых доминирует в определённом интервале потенциалов. Если ток выделения кислорода превышает ток окисления углерода, устойчивость снижается с ростом скорости выделения кислорода. Если же плотность парциального тока кислородной реакции мала, устойчивость углерода к

окислению, в соответствии с литературными данными, увеличивается с ростом степени кристаллической упорядоченности материалов. При этом в присутствии оксидного катализатора АВК процесс окисления углеродного материала существенно замедляется.

Как показано на примере типичного перовскитного катализатора $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, среди исследованных проводящих добавок для оксидных катализаторов КВК и АВК наибольшие степень использования поверхности и устойчивость к анодному окислению демонстрируют Сибунит-152 и Vulcan XC-72R. Ввиду большой микропористости последнего, в качестве проводящей добавки для перовскитных катализаторов в данной работе отдано предпочтение материалу Сибунит-152.

3.3. Установление границ электрохимической стабильности оксидных катализаторов кислородных реакций

3.3.1. Стабильность при потенциалах восстановления кислорода

Поскольку при потенциалах КВК перовскитные катализаторы могут необратимо восстанавливаться с разрушением кристаллической структуры (см. подраздел 1.3.3), для корректного определения каталитической активности для каждого катализатора установлен [337] интервал потенциалов, отвечающий его электрохимической стабильности.

Процедура исследования электрохимической стабильности катализаторов при потенциалах КВК состояла в следующем. В фоновом растворе регистрировали ЦВА оксид/углеродных композиций (10 циклов) в узком интервале потенциалов вблизи ПРЦ (+0.93...+1.13 В отн. ОВЭ). Затем этот интервал расширяли: катодную границу последовательно смещали с шагом 50 мВ, причём после регистрации второго цикла ЦВА при каждом катодном пределе также регистрировали ЦВА в первоначальном интервале потенциалов (2 цикла). Все ЦВА интегрировали и получали величины зарядов на анодной и катодной ветвях кривой, которые нормировали на ширину интервала потенциалов (ΔE). По поведению полученных ЦВА и зависимостей зарядов от потенциала катодной границы ($E^{\text{кат. гр.}}$) оценивали крайнее значение, при котором ещё не происходит деградации оксидного катализатора (не возникает нарушения баланса заряда на анодном и катодном ходе).

Результаты «холостого» эксперимента на примере углеродной добавки Сибунит-152 в отсутствие оксидного катализатора приведены на рисунке 3.35а-в. Как можно видеть, в указанном интервале потенциалов углеродный материал относительно стабилен: не происходит его необратимого восстановления, а незначительная волна на катодном ходе при ~ 0.8 В (ОВЭ) связана с восстановлением следов остаточного O_2 . Рост заряда при последовательном смещении катодного предела (рисунок 3.35б) связан как с вкладом СУ подложки, так и с более полным перезаряджением поверхностных кислородсодержащих функциональных групп. Некоторый дисбаланс между зарядами на катодном и анодном ходе может быть обусловлен наблюдавшейся в литературе неравновесной адсорбцией кислорода при этих потенциалах [338,339]. Заряды, соответствующие анодной ветви ЦВА, зарегистриро-

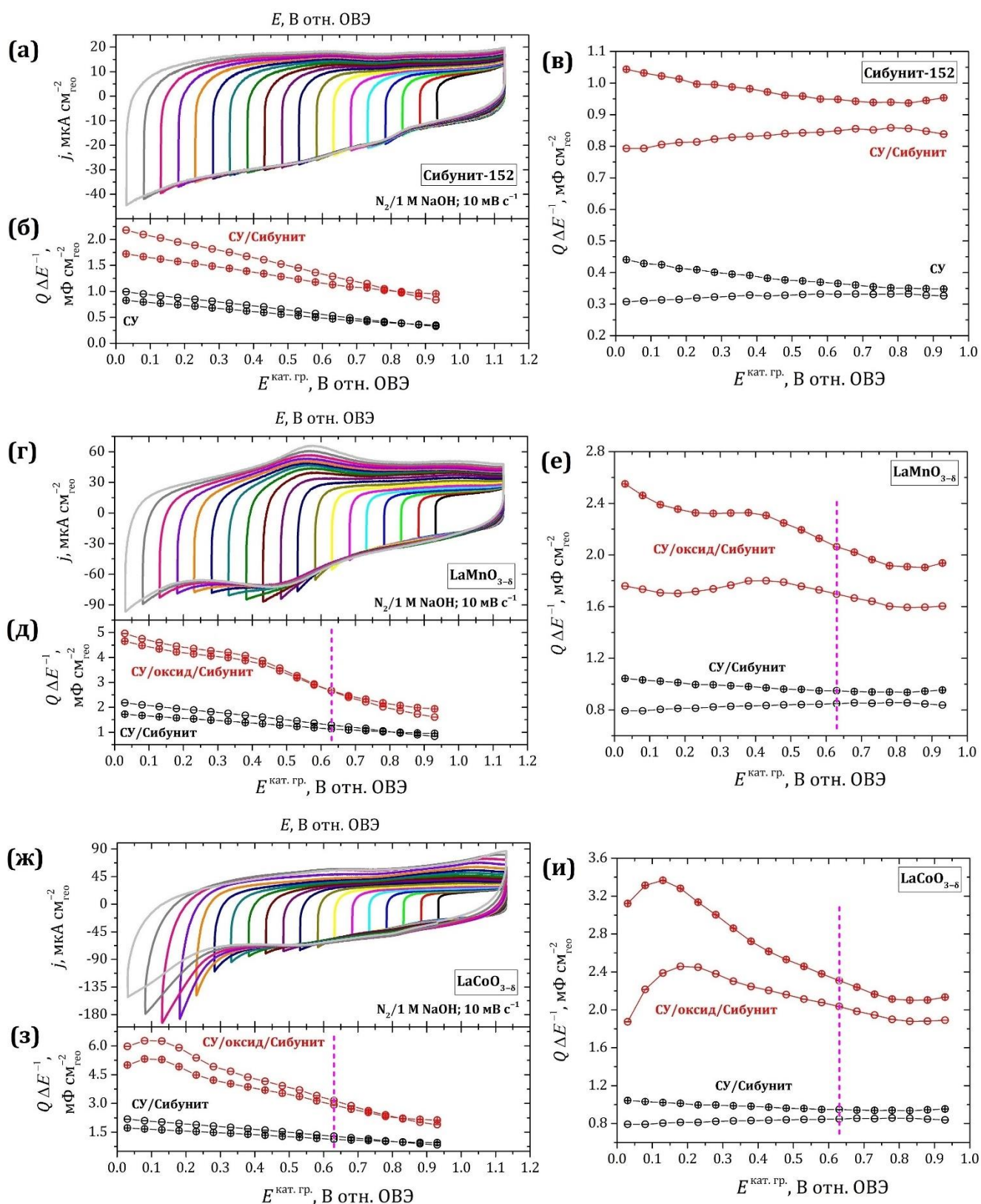


Рисунок 3.35. ЦВА композиций СУ/Сибунит-152/ Na^+NaFion (а) и СУ/оксид/Сибунит-152/ Na^+NaFion (г, ж), зарегистрированные при последовательном смещении катодного предела, и соответствующие заряды на катодном ($\ominus$) и анодном ($\oplus$) ходе кривых (б, д, з), а также аналогичные заряды (в, е, и), полученные интегрированием ЦВА, зарегистрированных в первоначальном интервале потенциалов после очередной катодной поляризации. Загрузки оксида и углерода $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$.

ванных в первоначальном узком интервале потенциалов (рисунок 3.35в), увеличиваются по мере смещения катодного предела в предшествующих циклах, однако на такую же величину уменьшаются заряды на катодном ходе кривых. Это означает, что к токам заряжения добавляется фарадеевский процесс – окисление углеродной поверхности, термодинамически возможное при этих потенциалах (таблица 1.2), и/или окисление H_2O_2 , образующегося при восстановлении следов O_2 .

Результаты эксперимента по электрохимической стабильности $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ приведены на рисунке 3.35г-е. Ожидаемые в системе редокс-превращения в первом приближении могут коррелировать со следующими термодинамическими потенциалами [104]: +0.462 В (ОВЭ) в случае перехода $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$, +0.689 В (ОВЭ) в случае $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$ и +1.014 В (ОВЭ) в случае $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$. ЦВА $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ демонстрируют появление редокс-пары $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ с формальным потенциалом $E_f \approx 0.5$ В (ОВЭ), определяемым как среднее значение между потенциалами катодного и анодного пиков, однако уменьшение высоты пика на катодном ходе в процессе поляризации указывает на то, что процесс не является в полной мере обратимым и сопровождается разрушением кристаллической решётки перовскита. Заряды на катодном и анодном ходе на рисунке 3.35е демонстрируют дисбаланс, увеличивающийся при протекании превращения $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$. Небольшой рост заряда при $E_{\text{кат. гр.}} \geq 0.5$ В (ОВЭ) может быть связан с изменением кислородной стехиометрии перовскита (см. подраздел 1.4.4). В случае кобальтитов редокс-превращения для простых оксидов характеризуются потенциалами [104,340]: +0.561 В (ОВЭ) в случае $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$, +0.738 В в случае $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, +0.758 В (ОВЭ) в случае CoO/CoOOH , +0.876 В (ОВЭ) в случае $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ и +1.152 В (ОВЭ) в случае $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$. ЦВА $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ и заряды (рисунок 3.35ж-и) отражают при катодных пределах ниже ~ 0.5 В (ОВЭ) процесс необратимого восстановления перовскита с образованием Co^{II} , который затем окисляется при $E > 0.9$ В (ОВЭ). В случае смешанных перовскитов $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 3.36) наблюдается одновременное протекание процессов по Mn и Co, вероятно, тех же, что и для индивидуальных $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ и $\text{LaCoO}_{3-\delta}$. Однако положение и форма соответствующих пиков отличаются для разных составов. Рисунок 3.36в, е, и демонстрируют баланс и небольшой рост зарядов на катодном и анодном ходе после поляризации до потенциала ~ 0.63 В (ОВЭ), а при дальнейшем смещении катодной границы баланс заряда нарушается.

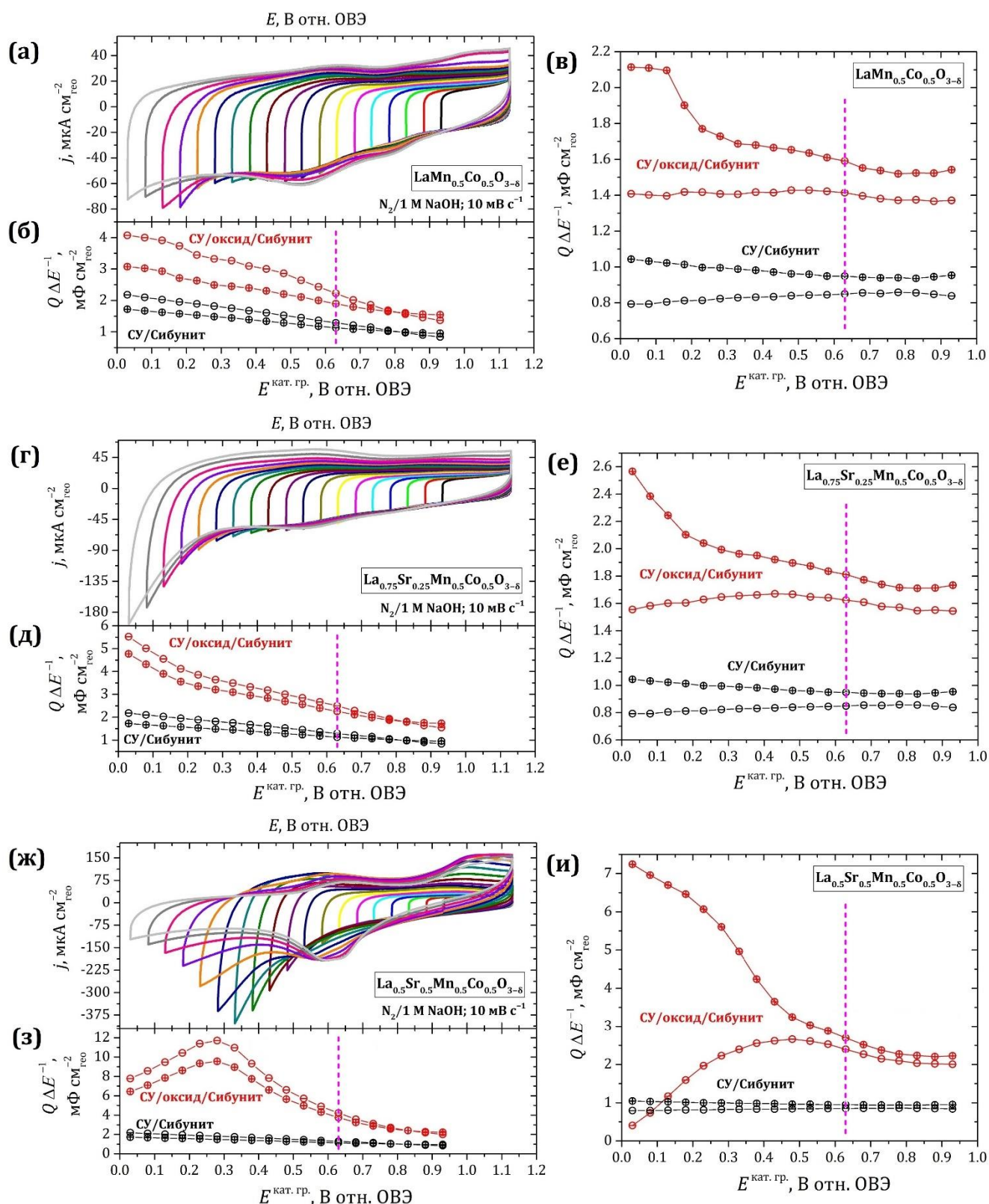


Рисунок 3.36. ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/ Na^+Nafion (а, г, ж), зарегистрированные при последовательном смещении катодного предела, и соответствующие заряды на катодном ($\ominus$) и анодном ($\oplus$) ходе кривых (б, д, з), а также аналогичные заряды (в, е, и), полученные интегрированием ЦВА, зарегистрированных в первоначальном интервале потенциалов после очередной катодной поляризации. Загрузки оксида и углерода $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$.

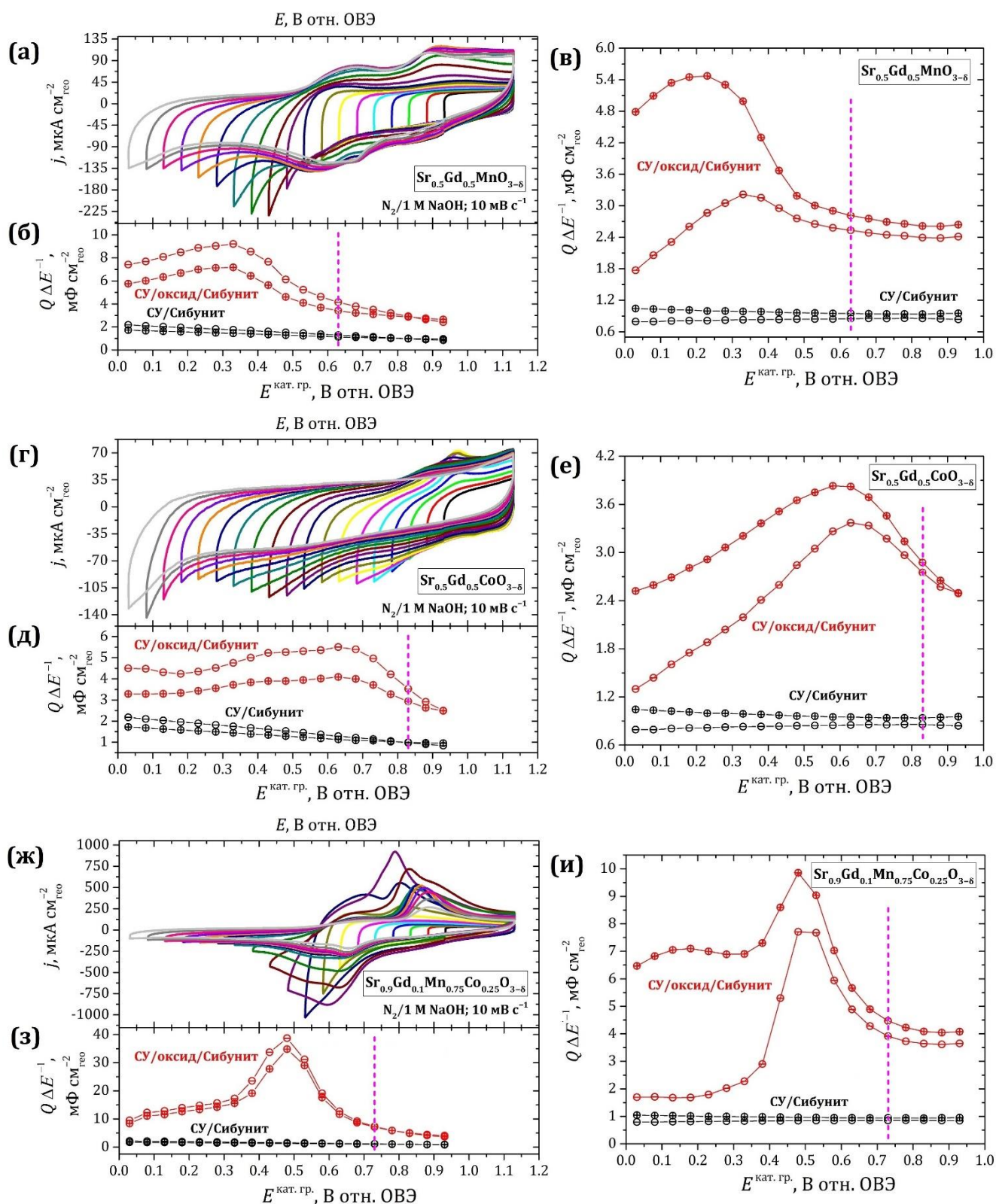


Рисунок 3.37. ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/Na⁺Nafion (а, г, ж), зарегистрированные при последовательном смещении катодного предела, и соответствующие заряды на катодном (⊖) и анодном (⊕) ходе кривых (б, д, з), а также аналогичные заряды (в, е, и), полученные интегрированием ЦВА, зарегистрированных в первоначальном интервале потенциалов после очередной катодной поляризации. Загрузки оксида и углерода 91 мкг см⁻²_{гео}.

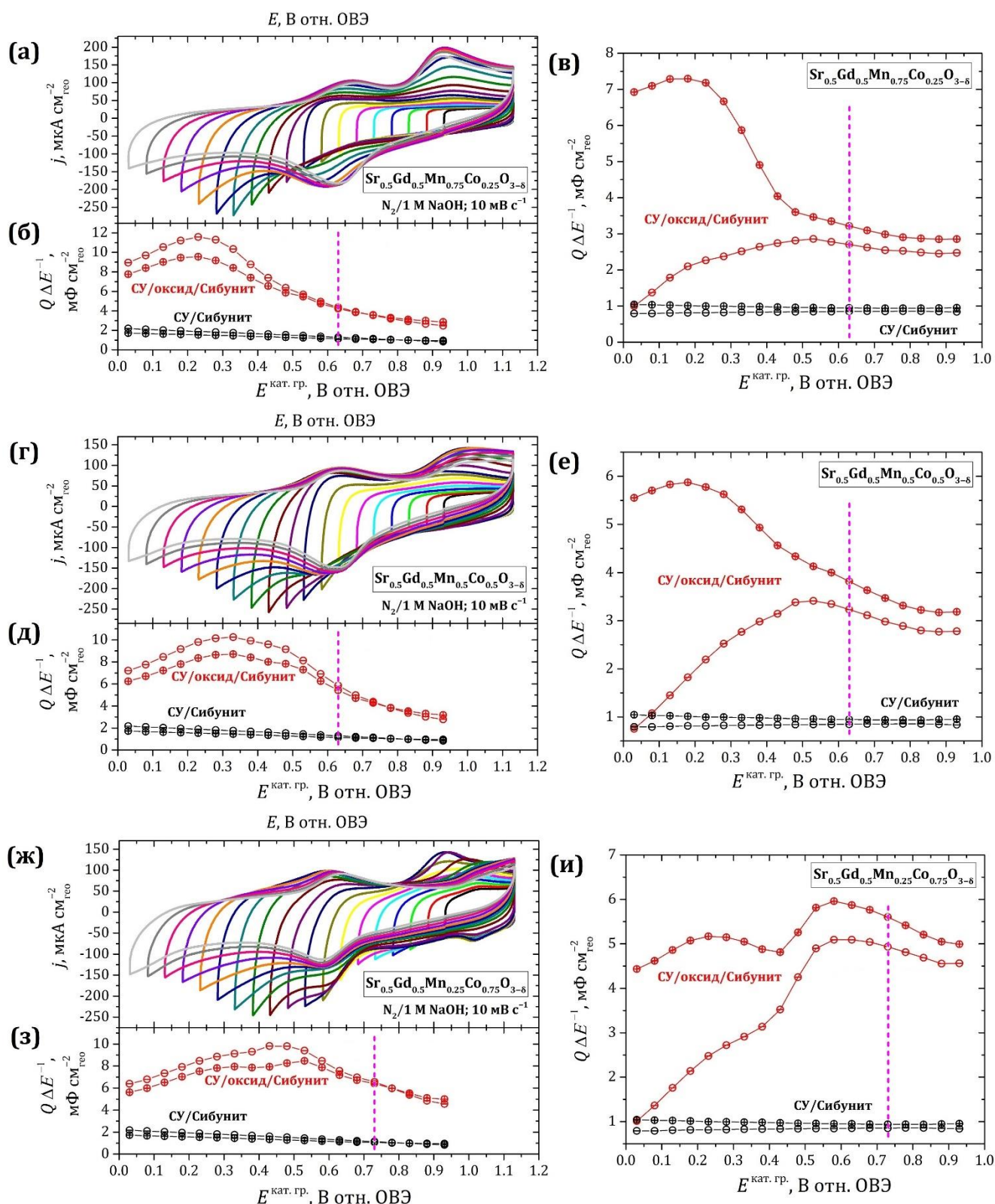


Рисунок 3.38. ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/ Na^+ Nafion (а, г, ж), зарегистрированные при последовательном смещении катодного предела, и соответствующие заряды на катодном ($\ominus$) и анодном ($\oplus$) ходе кривых (б, д, з), а также аналогичные заряды (в, е, и), полученные интегрированием ЦВА, зарегистрированных в первоначальном интервале потенциалов после очередной катодной поляризации. Загрузки оксида и углерода $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$.

В случае перовскитов $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.37а-е) результаты экспериментов наглядно свидетельствуют о необратимых превращениях перовскитов при $E < 0.63...0.83$ В (ОВЭ). В случае смешанных перовскитов $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 3.37ж-и), $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 3.38) наблюдаются аналогичные процессы.

На основании полученных данных исследование реакции КВК в дальнейшем в случае $\text{LaMnO}_{3-\delta}$, $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ проводили при $E \geq +0.63$ В (ОВЭ); в случае $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ – при $E \geq +0.73$ В (ОВЭ); в случае $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – при $E \geq +0.83$ В (ОВЭ).

3.3.2. Стабильность при потенциалах выделения кислорода

Процедура исследования электрохимической стабильности катализаторов при потенциалах АВК (рисунки 3.39-3.42) аналогична процедуре, описанной в предыдущем разделе, но ограничена невозможностью измерения токов заряжения непосредственно в области АВК. В фоновом растворе регистрировали ЦВА оксид/углеродных композиций (10 циклов) в узком интервале потенциалов вблизи ПРЦ (+0.93...+1.13 В отн. ОВЭ), после чего анодную границу интервала последовательно увеличивали с шагом 50 мВ. После регистрации второго цикла ЦВА при каждом значении анодного предела ($E_{\text{ан. гр.}}$) регистрировали ЦВА в первоначальном интервале потенциалов (2 цикла). Все ЦВА интегрировали и получали величины зарядов на анодной и катодной ветвях кривых, из которых рассчитывали общую поляризационную ёмкость $Q \Delta E^{-1}$. По этим данным определяли интервал потенциалов, при котором ещё не происходит явной деградации оксидного катализатора. Результаты такой процедуры для углеродной добавки Сибунит-152 в отсутствие оксидного катализатора приведены на рисунке 3.39а-в. Асимметрия ЦВА (рисунок 3.39а) показывает, что при всех потенциалах анодного предела развёртки, превышающих +1.13 В (ОВЭ), наблюдаются анодные токи окисления углерода. Эти токи не обязательно связаны с окислением до газообразных или растворимых продуктов, но могут отвечать образованию кислородсодержащих групп на поверхности, на что указывает небольшое увеличение (а не уменьшение) ёмкости на рисунке 3.39в при уве-

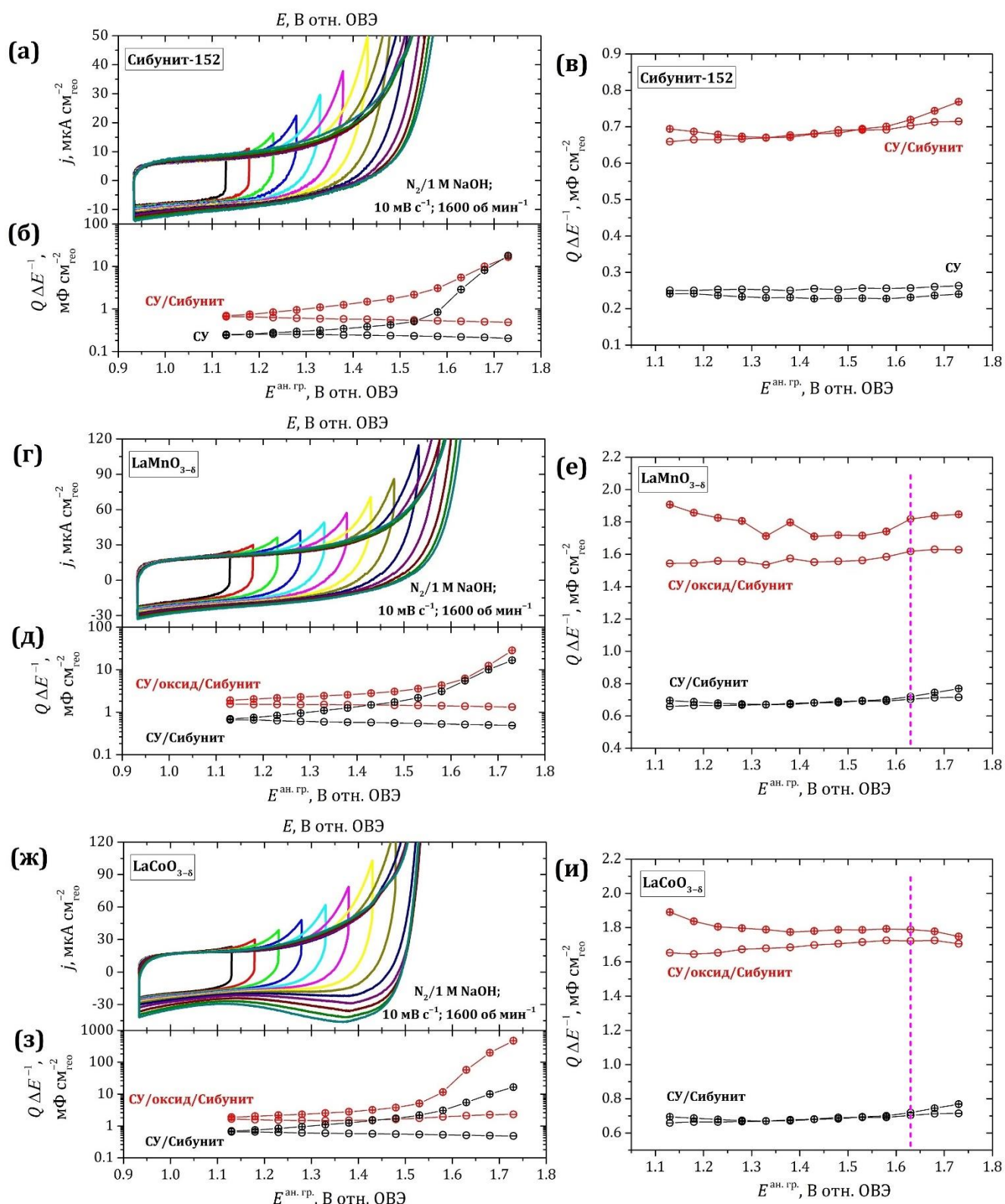


Рисунок 3.39. ЦВА композиций $\text{CU}/\text{Сибунит-152}/\text{Na}^+\text{NaFion}$ (а) и $\text{CU}/\text{оксид}/\text{Сибунит-152}/\text{AS-4}$ (г, ж), зарегистрированные при последовательном увеличении анодного предела, и соответствующие заряды на катодном ($\ominus$) и анодном ($\oplus$) ходе кривых (б, д, з), а также аналогичные заряды (в, е, и), полученные интегрированием ЦВА, зарегистрированных в первоначальном интервале потенциалов после очередной анодной поляризации. Загрузки оксида и углерода $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$.

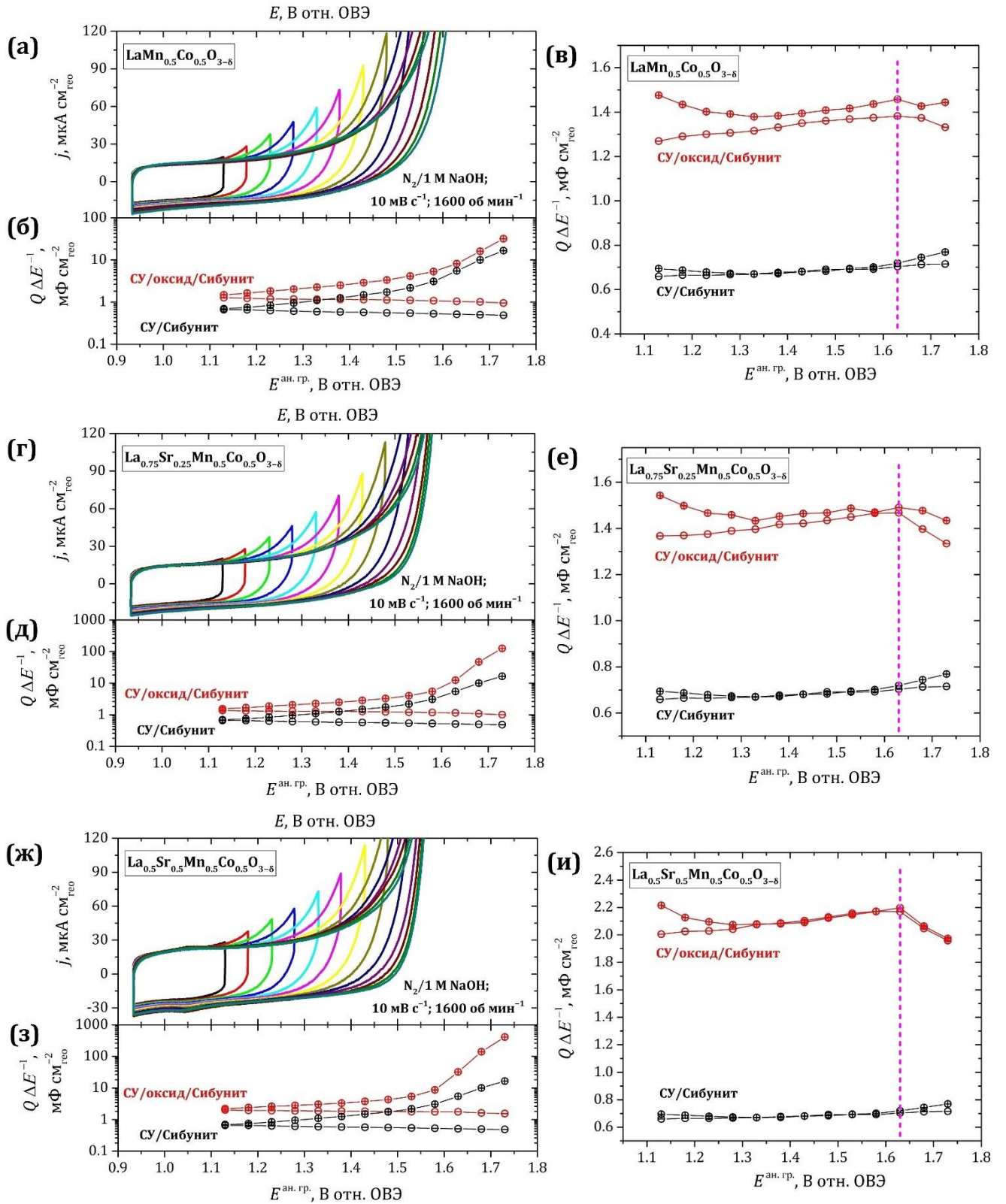


Рисунок 3.40. ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/AS-4 (а, г, ж), зарегистрированные при последовательном увеличении анодного предела, и соответствующие заряды на катодном (⊖) и анодном (⊕) ходе кривых (б, д, з), а также аналогичные заряды (в, е, и), полученные интегрированием ЦВА, зарегистрированных в первоначальном интервале потенциалов после очередной анодной поляризации. Загрузки оксида и углерода 91 мкг см⁻²_{geo}.

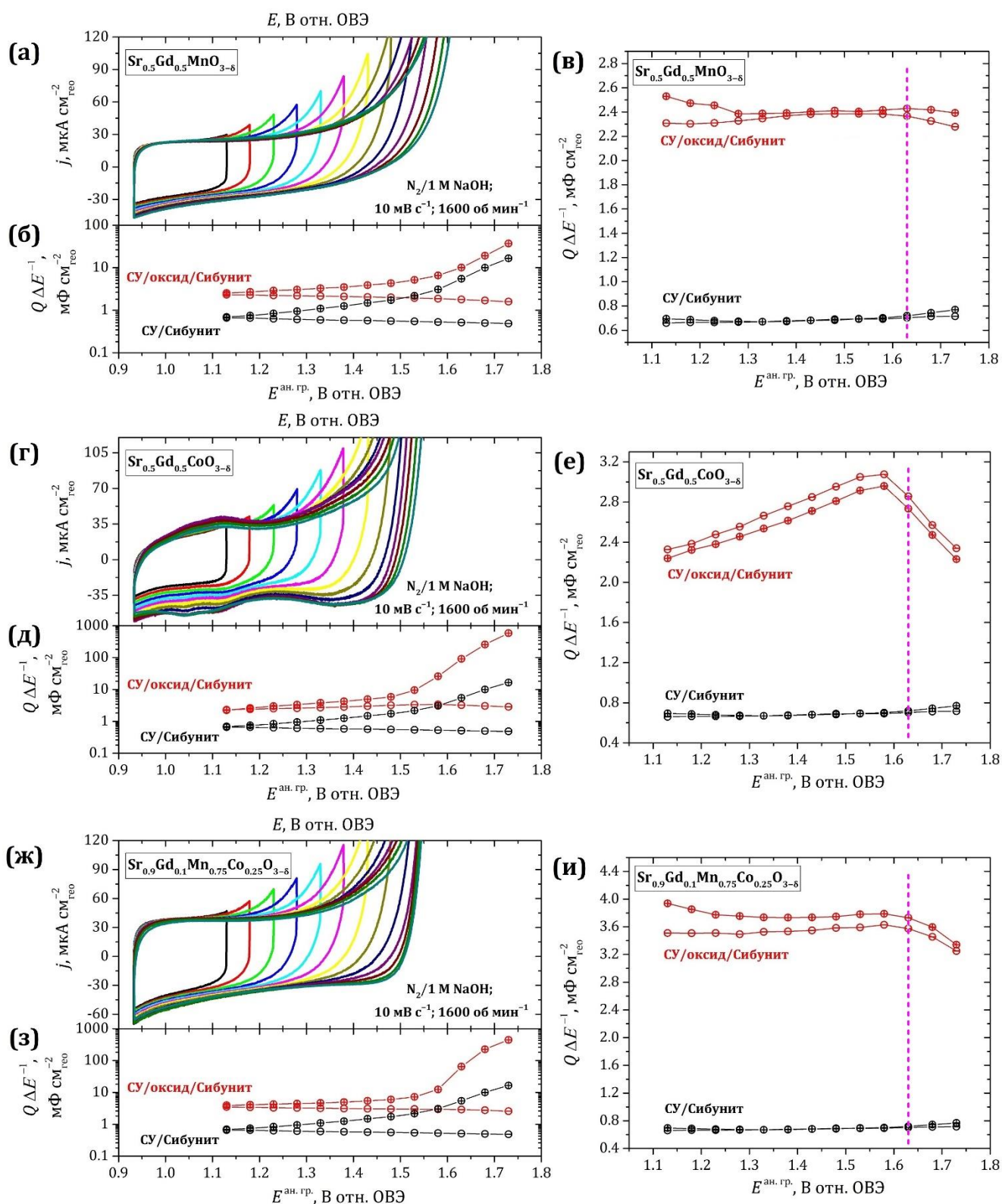


Рисунок 3.41. ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/AS-4 (а, г, ж), зарегистрированные при последовательном увеличении анодного предела, и соответствующие заряды на катодном (⊖) и анодном (⊕) ходе кривых (б, д, з), а также аналогичные заряды (в, е, и), полученные интегрированием ЦВА, зарегистрированных в первоначальном интервале потенциалов после очередной анодной поляризации. Загрузки оксида и углерода 91 мкг см⁻²_{geo}.

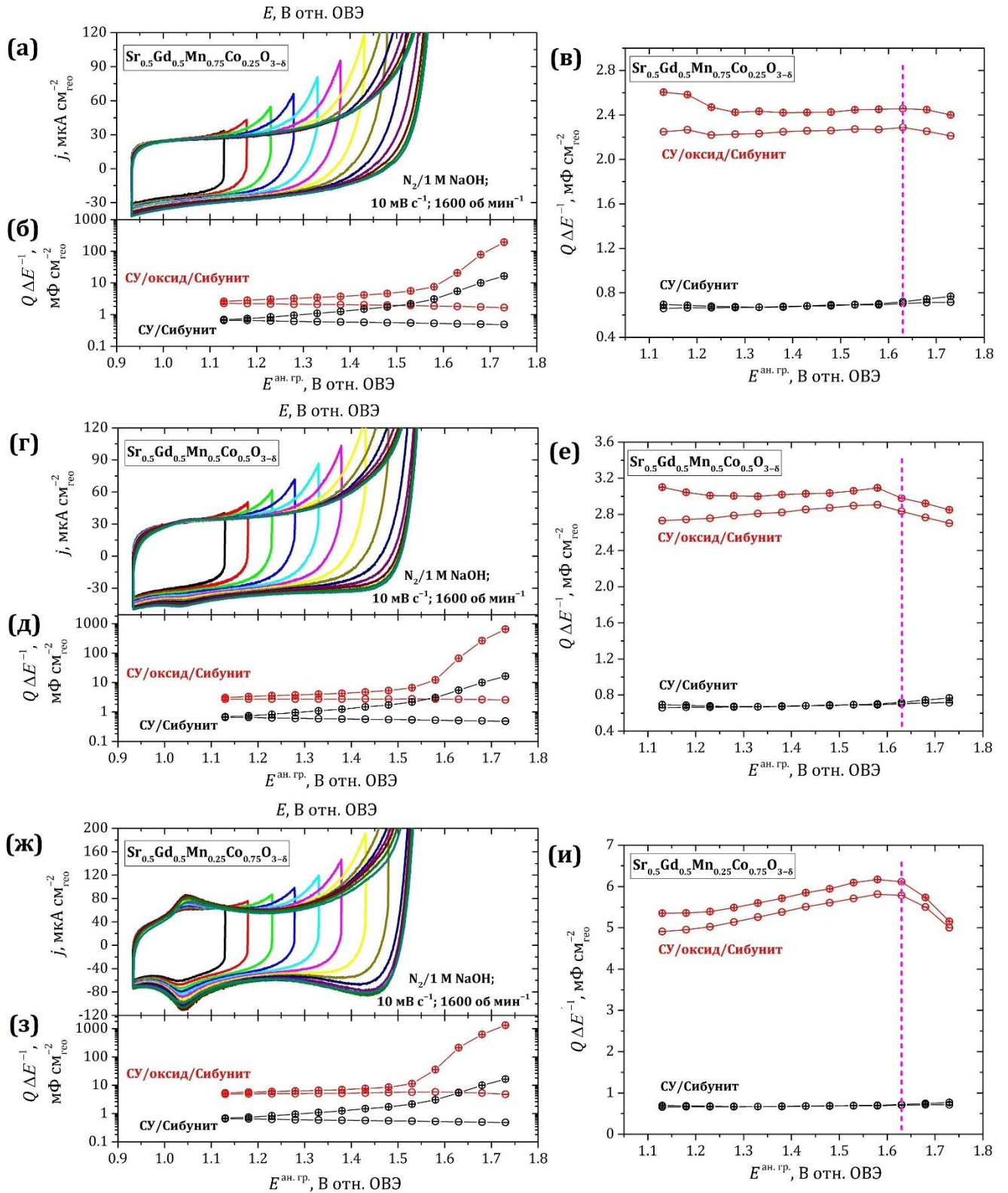


Рисунок 3.42. ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/AS-4 (а, г, ж), зарегистрированные при последовательном увеличении анодного предела, и соответствующие заряды на катодном ($\ominus$) и анодном ($\oplus$) ходе кривых (б, д, з), а также аналогичные заряды (в, е, и), полученные интегрированием ЦВА, зарегистрированных в первоначальном интервале потенциалов после очередной анодной поляризации. Загрузки оксида и углерода $91\text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$.

личении анодного предела. Небольшой дисбаланс заряда после поляризации до $E > 1.63$ В может свидетельствовать об ускорении анодного окисления углерода при этих потенциалах. Небольшое отличие зарядов, отвечающих первоначальному узкому интервалу потенциалов, в экспериментах с переменными катодной и анодной границами, обусловлено использованием в этих экспериментах разных СУ подложек с отличающейся собственной поляризационной ёмкостью.

В случае перовскитов $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.39г) и $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.39ж) асимметричные ЦВА также демонстрируют при потенциалах, предшествующих АВК, токи необратимого окисления, однако по величинам зарядов на рисунке 3.39д, з можно заключить, что они преимущественно связаны с вкладом окисления углеродной добавки. Термодинамические потенциалы редокс-превращений для простых оксидов составляют +1.418 В (ОВЭ) в случае перехода $\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-$ и +1.492 В (ОВЭ) в случае $\text{CoOOH}/\text{CoO}_2$ [104,340]. ЦВА $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.39ж) демонстрирует редокс-переход $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ с $E_f \approx +1.4$ В (ОВЭ), происходящий параллельно с реакцией АВК. Аналогичный переход можно наблюдать в случае перовскитов $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 3.41г) и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.42ж). В целом, анодная поляризация всех перовскитов (рисунки 3.39-3.42) не приводит к их необратимому окислению-восстановлению, как это наблюдалось при катодной поляризации (см. предыдущий подраздел). При этом заряды, полученные интегрированием ЦВА в первоначальном узком интервале потенциалов, изменяются слабо при любых потенциалах анодного предела развёртки в случае $\text{LaMnO}_{3-\delta}$, $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$. Однако в случае $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ аналогичные заряды изменяются слабо только при анодных пределах до ~ 1.63 В (ОВЭ), а при более высоких – уменьшаются. Уменьшение зарядов может быть связано не только с деградацией оксидного катализатора, но и с изменением его кислородной стехиометрии, а также с экранированием поверхности выделяющимися пузырьками кислорода.

На основании полученных данных исследование реакции АВК в дальнейшем проводили при $E \leq +1.63$ В (ОВЭ) в случае всех перовскитных катализаторов.

3.4. Перезарядка поверхности оксидных катализаторов кислородных реакций

В литературе [17,272,273] обоснованы предположения о том, что электрокатализ кислородных реакций на оксидах реализуется по медиаторному механизму, а каталитическая активность в реакции КВК коррелирует с величиной заряда, затрачиваемого на перезарядку поверхности катализатора в том же интервале потенциалов [17]. Эти результаты соответствуют представлению о том, что каждый атом переходного металла на поверхности, изменяющий обратимо степень окисления при перезарядке поверхности, является активным центром медиаторной стадии КВК.

Анализ подобной корреляции для реакции АВК затруднён, поскольку перезарядка поверхности происходит параллельно с выделением кислорода (например, см. рисунки 3.39ж и 3.41г), и эти процессы не удаётся разделить. В данной работе для приближённой оценки числа активных центров КВК получены [337] аналогичные величины зарядов для перовскитных катализаторов в интервале потенциалов, в котором далее исследуется реакция КВК. Для получения зарядов регистрировали ЦВА оксид/углеродных композиций в интервале потенциалов одинаковой ширины (0.5 В) в области их электрохимической стабильности при разных скоростях развёртки потенциала, и вычитали из них независимо измеренные ЦВА углеродной добавки.

На рисунке 3.43 приведены соответствующие ЦВА перовскитов La, Sr-серии. В случае $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.43а) кривые демонстрируют обратимый редокс-переход $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$, выполняющий в реакции КВК медиаторную функцию и более отчётливо проявляющийся при уменьшении скорости развёртки потенциала. В таблице приведены значения потенциалов катодного ($E_{\text{кат. пика}}$) и анодного ($E_{\text{ан. пика}}$) пиков редокс-перехода, а также значение формального потенциала этого перехода ($E_f \approx +0.93$ В отн. ОВЭ), которое хорошо согласуется с литературными данными [17]. При нормировании на скорость развёртки все ЦВА совпадают лишь в некоторых узких интервалах потенциалов, при этом токи на катодном ходе кривых демонстрируют более сильную зависимость от скорости развёртки, чем токи на анодном ходе. Снижение поляризационной ёмкости при увеличении скорости развёртки может быть

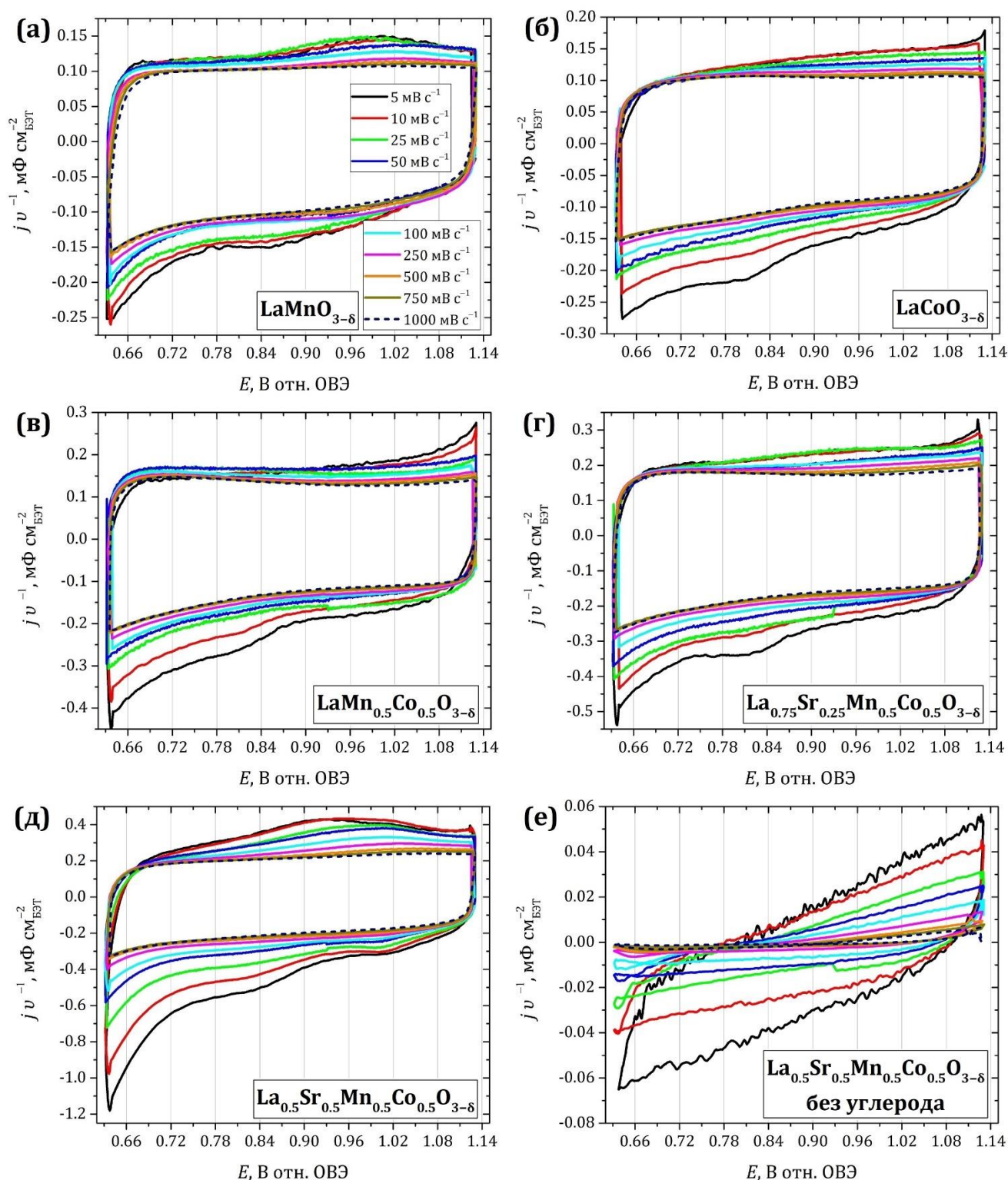


Рисунок 3.43. ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/ Na^+Nafion (а-д) и СУ/оксид/ Na^+Nafion (е), зарегистрированные в $\text{N}_2/1 \text{ M NaOH}$ при разных скоростях развёртки потенциала. Токи отнормированы на скорость развёртки и исправлены на независимо измеренный вклад углерода (а-д) или подложки (е).

связано как с замедленностью проникновения рабочего электролита в тонкие поры катализатора, так и с замедленностью редокс-перехода. Аналогичное поведение наблюдали в работе [261] для перовскитов $\text{LaMnO}_{3.09}$ и $\text{LaMnO}_{2.91}$ в 1 M KOH в интер-

вале потенциалов $-0.27...+0.93$ В (ОВЭ). Авторы полагают, что в исследованном интервале потенциалов перезарядка поверхности также сопровождается более медленным процессом обратимой кислородной интеркаляции/деинтеркаляции (см. подраздел 1.4.4). Поскольку в подразделе 3.3.1 было показано, что при $E < +0.63$ В (ОВЭ) возможно необратимое восстановление $\text{LaMnO}_{3-\delta}$, корректная интерпретация данных работы [261] затруднена. В случае $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 3.43б-г) можно наблюдать поведение, аналогичное поведению $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.43а), за исключением того, что в исследованном интервале потенциалов данные оксиды не демонстрируют видимых пиков обратимых редокс-переходов Mn и/или Co. Небольшой катодный пик при ~ 0.82 В (ОВЭ) может быть обусловлен как редокс-превращением (вероятно, $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$, см. таблицу 3.2), кинетика которого сильно заторможена на анодном ходе кривой, так и процессом кислородной деинтеркаляции. Наиболее отчётливо наличие интеркаляционного процесса проявляется в случае перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 3.43д), характеризующегося большим числом кислородных вакансий ($\delta = 0.22 \pm 0.01$): при уменьшении скорости развёртки поляризационная ёмкость значительно увеличивается, а редокс-пик $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ смещается до $E_f \approx +0.88$ В (ОВЭ), и появляется редокс-пик при $E_f \approx +1.01$ В (ОВЭ), вероятно, соответствующий переходу $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$. Похожее поведение наблюдали в работе [268] для $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ в 1 М КОН в интервале потенциалов $+0.26...+1.56$ В (ОВЭ), в котором, однако, возможна восстановительная деградация перовскита. Для сравнения на рисунке 3.43е приведены ЦВА $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ без углеродной добавки. Они демонстрируют, что в отсутствие углерода из-за наличия омических искажений редокс-переходы не проявляются.

На рисунке 3.44 приведены аналогичные ЦВА перовскитов Sr, Gd-серии. ЦВА большинства перовскитов наглядно демонстрируют, помимо редокс-переходов $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ и/или $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ на поверхности (таблица 3.2), протекание интеркаляционных процессов. Волна в случае $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ при низких скоростях развёртки (рисунок 3.44а) связана с восстановлением следов кислорода. Обратимую кислородную интеркаляцию также наблюдали в работах: [263] – для $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ в 6 М КОН в интервале потенциалов $+1.25...+1.65$ В (ОВЭ), [266] – для $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ в 0.5–3 М КОН в интервале потенциалов $+1.13...+1.53$ В (ОВЭ) и [267] – для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в 1–6 М КОН в интервале потенциалов $+0.93...+1.53$ В (ОВЭ). В каждом случае интервал потенциалов, по-

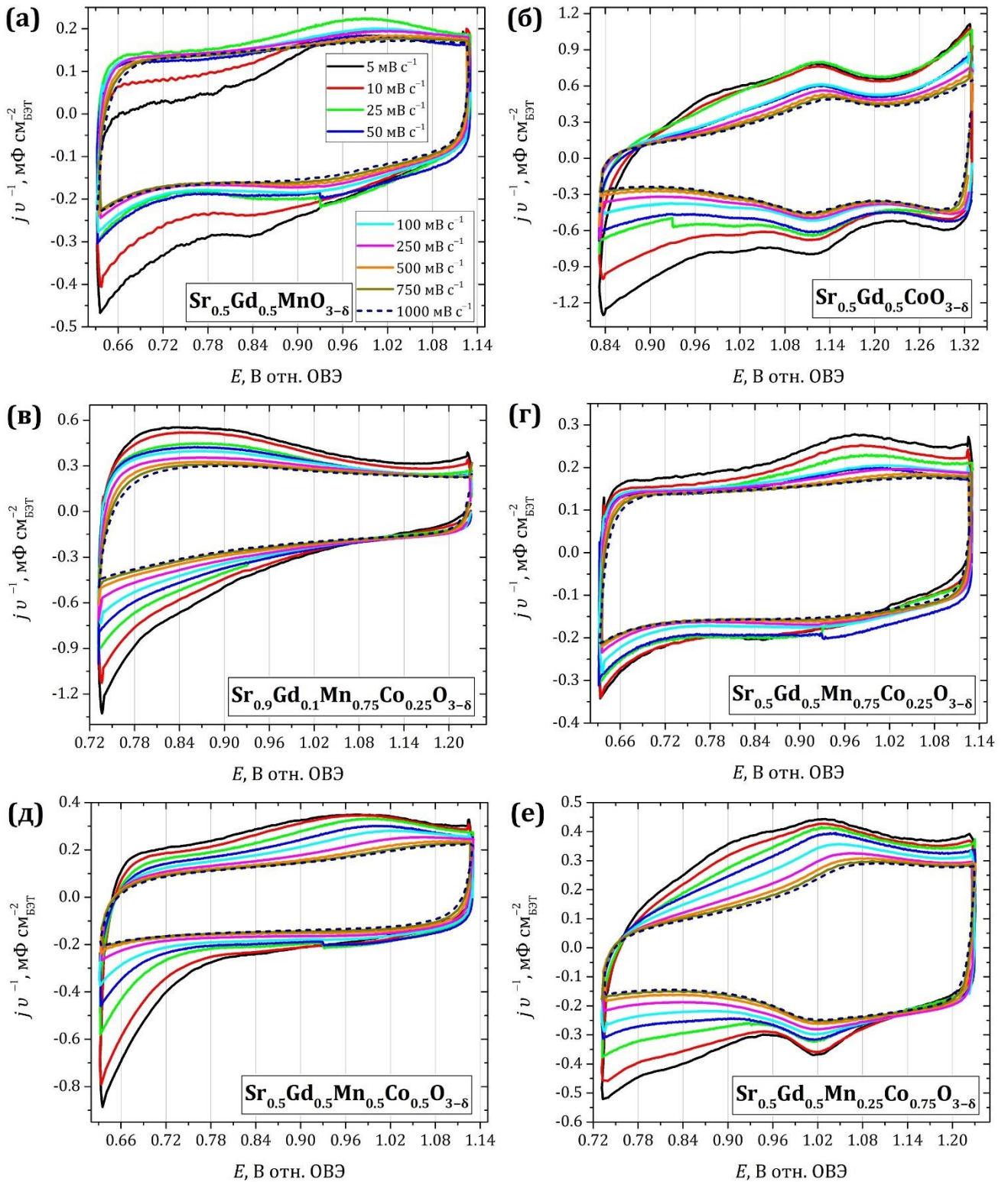


Рисунок 3.44. ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/AS-4, зарегистрированные в $N_2/1\text{ M NaOH}$ при разных скоростях развёртки потенциала. Токи отнормированы на скорость развёртки и исправлены на независимо измеренный вклад углерода.

видимому, отвечает области электрохимической стабильности перовскитов (см. подраздел 3.3.2), однако количественную информацию из данных работ [263,266,267] извлечь трудно из-за отсутствия достоверных сведений об удельной

поверхности перовскитов.

Более детальное *in-situ* исследование процесса кислородной интеркаляции в решётку $\text{SrCoO}_{2.5}$ в 1 М КОН проводили в работе [341] методами нейтронографии и спектроскопии рентгеновского поглощения. Авторы обнаружили, что интеркаляция кислорода в решётку происходит при потенциалах выше +1.15 В (ОВЭ) и сопровождается образованием нескольких полиморфных модификаций: $\text{SrCoO}_{2.75}$ (при потенциалах +1.2...+1.23 В отн. ОВЭ) и $\text{SrCoO}_{2.875}$ (при потенциалах +1.23...+1.38 В отн. ОВЭ). Обратимость полного цикла интеркаляции/деинтеркаляции составила 85-90%, об обратимости отдельных стадий цикла не сообщается. Анодные пределы ЦВА перовскитов (рисунки 3.43 и 3.44) составляют +1.13...+1.33 В (ОВЭ) и довольно близки к приведённым выше потенциалам начала кислородной интеркаляции в $\text{SrCoO}_{2.5}$. В работе [342] обнаружили, что в случае $\text{SrFeO}_{2.5}$, в отличие от $\text{SrCoO}_{2.5}$, интеркаляция кислорода в решётку в 1 М КОН приводит к образованию не только SrFeO_3 , но и соединения Fe^{III} (предположительно, гидроксида железа), что может указывать на интеркаляционный предел, при достижении которого происходит разрушение решётки перовскита. Интеркаляция/деинтеркаляция кислорода в $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в 1 М КОД, по данным гальваностатических экспериментов работы [343], обратима только для определённой величины δ . При этом в работе [344] сообщается, что интеркаляционный процесс $\text{SrCoO}_{2.5} \rightarrow \text{SrCoO}_3$ полностью обратим при осуществлении в твёрдом электролите $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

На рисунках 3.45-3.46 в зависимости от потенциала построены заряды, полученные интегрированием соответствующих ЦВА перовскитов La, Sr- и Sr, Gd-серий на примере двух граничных скоростей развёртки – 5 и 1000 мВ с⁻¹. Видно, что в случае каждого перовскита при уменьшении скорости развёртки потенциала наклоны полученных (Q , E)-зависимостей на катодном ходе заметно отличаются, в то время как на анодном – практически совпадают, либо отличаются в гораздо меньшей степени. Последнее означает, что деинтеркаляция кислорода из решётки исследованных перовскитов протекает с меньшей скоростью, чем обратный процесс его интеркаляции в решётку. В случае перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ без углеродной добавки (рисунок 3.45e) (Q , E)-зависимость сильно осложнена омическим вкладом, а в случае $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.46a) – присутствием фарадеевского заряда, связанного с восстановлением следов кислорода. В таблице 3.2 приведены величины

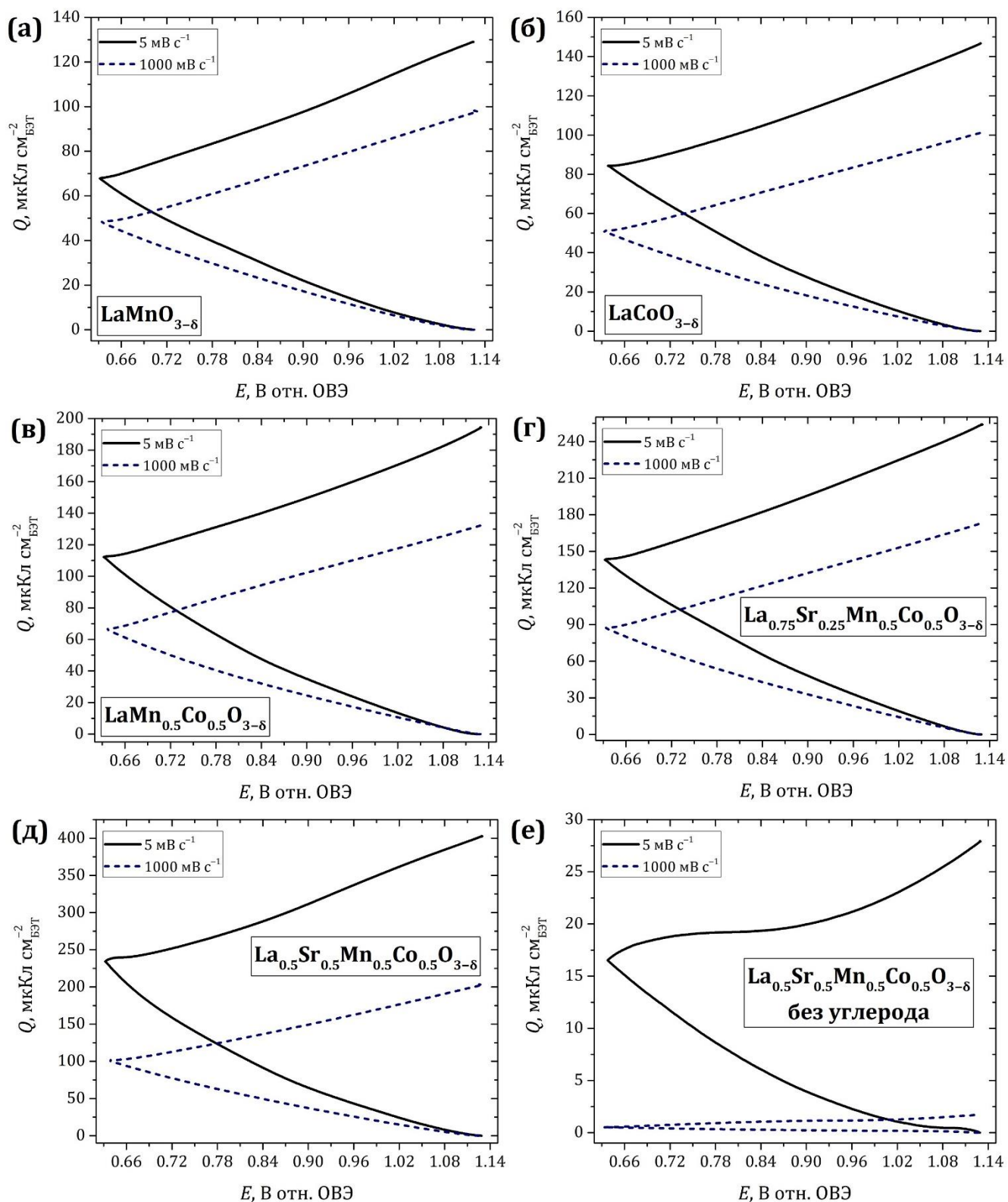


Рисунок 3.45. Эволюция зарядов, полученных интегрированием соответствующих ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/ Na^+Nafion (а-д) и СУ/оксид/ Na^+Nafion (е) при 5 и 1000 mV s^{-1} (рисунок 3.43), в зависимости от потенциала.

полных зарядов на анодном ($Q_{(+)}$) и катодном ($Q_{(-)}$) ходе, полученных интегрированием соответствующих ЦВА перовскитов при 5 mV s^{-1} , а также их усреднённые значения ($Q_{\text{ср.}}$). По балансу между $Q_{(+)}$ и $Q_{(-)}$ можно судить об обратимости протекающих

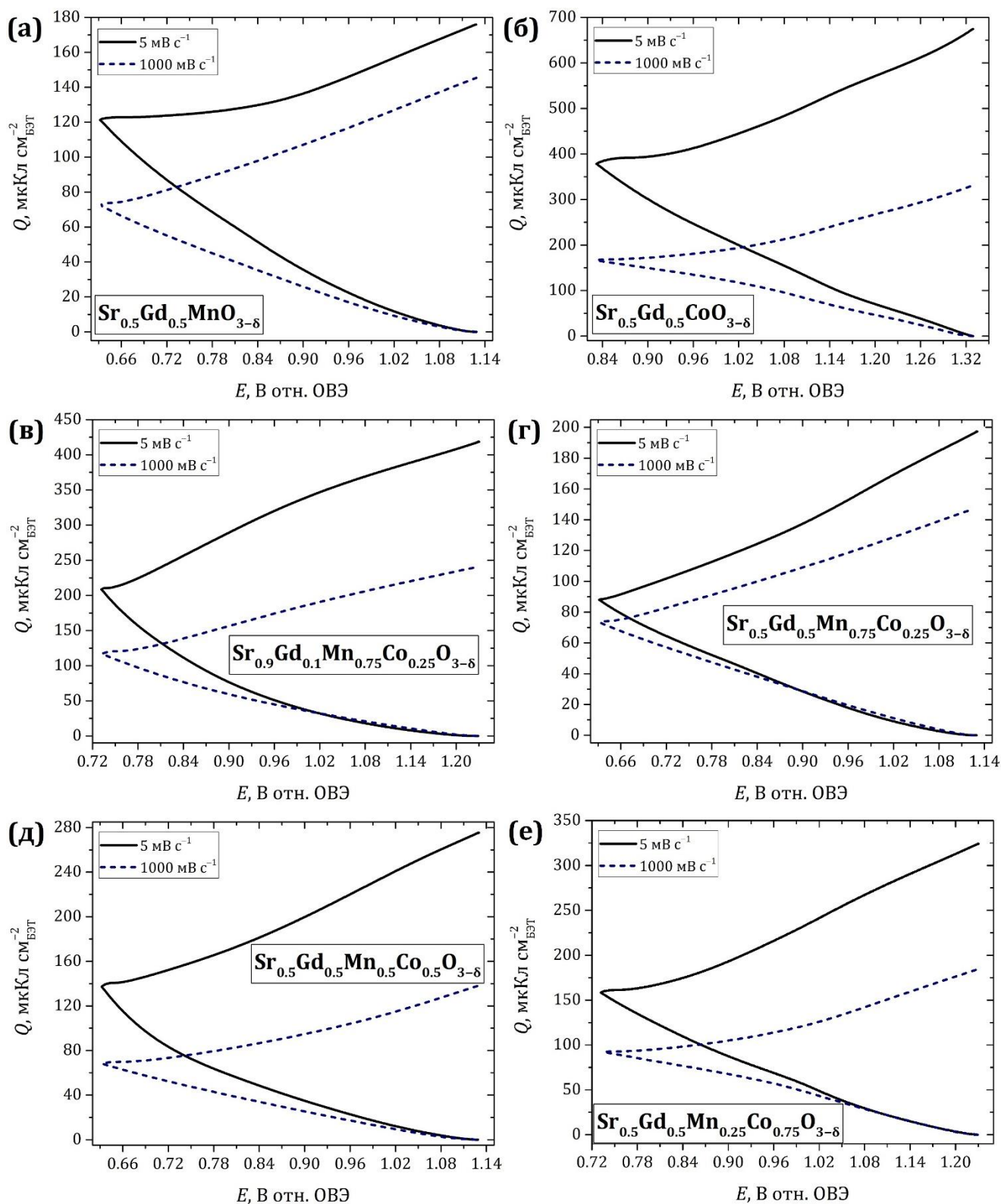


Рисунок 3.46. Эволюция зарядов, полученных интегрированием соответствующих ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/ Na^+Nafion (а-д) и СУ/оксид/ Na^+Nafion (е) при 5 и 1000 mV s^{-1} (рисунок 3.44), в зависимости от потенциала.

процессов. Напротив, дисбаланс зарядов может быть обусловлен как различной кинетикой редокс-переходов Mn и Co атомов на катодном и анодном ходе кривых, так и неполной обратимостью процесса кислородной деинтеркаляции/интеркаляции.

Из таблицы 3.2 следует, что при перезарядке поверхности $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ происходят обратимые редокс-превращения $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$. Небольшой дисбаланс зарядов в случае $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ преимущественно может быть связан с замедленностью редокс-переходов Mn и/или Co атомов на анодном ходе ЦВА. Перовскиты $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ демонстрируют заметное превышение $Q_{(-)}$ над $Q_{(+)}$, по-видимому, преимущественно связанное с неполнотой кислородной интеркаляции после каждого цикла деинтеркаляции. Напротив, в случае перовскитов $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ дисбаланс заряда либо отсутствует, либо незначителен, что свидетельствует о высокой обратимости не только редокс-переходов Mn и Co атомов, но и интеркаляционных процессов.

Таблица 3.2. Физические и электрохимические характеристики перовскитных катализаторов, исследуемых в данной работе. Пояснения см. в тексте.

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}},$ $\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$	$E_{\text{кат.}}$ пика,	$E_{\text{ан.}}$ пика,	E_{f}	$Q_{(+)}$	$Q_{(-)}$	$Q_{\text{ср.}}$	$\Delta\delta$
		В (ОВЭ)			мкКл см ⁻² БЭТ			
LaMnO _{3-δ}	10.2	0.85	1.00	0.93	61	68	64	—
LaMn _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ}	6.6	0.82	—	—	82	113	97	~0
La _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ}	10.2	0.82 1.01	0.93 1.01	0.88 1.01	163	240	201	0.017±0.003
La _{0.75} Sr _{0.25} Mn _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ}	5.7	0.82	0.96 (?)	(?)	110	144	127	0.002±0.001
LaCoO _{3-δ}	15.2	0.81	—	—	62	84	73	—
Sr _{0.5} Gd _{0.5} MnO _{3-δ}	16.2	0.84	1.01	0.92	88 ¹	91 ¹	89 ¹	—
Sr _{0.9} Gd _{0.1} Mn _{0.75} Co _{0.25} O _{3-δ}	15.2	—	0.92 (?)	—	209	210	209	0.024±0.003
Sr _{0.5} Gd _{0.5} Mn _{0.75} Co _{0.25} O _{3-δ}	16.6	0.85	0.98	0.92	109	88	99	0.002±0.002
Sr _{0.5} Gd _{0.5} Mn _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ}	18.1	0.85(?) 0.96(?)	0.97(?) 1.02(?)	0.91(?) 0.99(?)	135	141	138	0.013±0.002
Sr _{0.5} Gd _{0.5} Mn _{0.25} Co _{0.75} O _{3-δ}	19.5	0.83 1.02	0.91 1.03	0.87 1.02	163	161	162	0.019±0.003
Sr _{0.5} Gd _{0.5} CoO _{3-δ}	5.7	1.01(?) 1.12	1.01(?) 1.12	1.01(?) 1.12	283	392	337	0.028±0.006

Для того, чтобы попытаться разделить вклады медленных и быстрых процессов в наблюдаемый заряд, обработку зарядов проводили по методике, использованной в работах [345,346] для пористых плёнок RuO_2 , IrO_2 и SnO_2 . В данных работах использовали зависимости измеряемого заряда Q от скорости развёртки потенци-

¹ Из-за мешающего влияния следов кислорода приведены величины зарядов для скорости развёртки потенциала 25 мВ с⁻¹.

ала ν для оценки зарядов, отвечающих «внешней» и «внутренней» поверхности пористых слоёв, но используемые процедуры экстраполяции никак не связаны со спецификой таких систем и могут быть применены для оценок при любой природе параллельно протекающих быстрых и медленных процессов заряжения. Усреднённые величины Q , полученные интегрированием ЦВА перовскитов на катодном и анодном ходе, строили в координатах $Q^{-1}-\nu^{0.5}$ (рисунок 3.47) и $Q-\nu^{-0.5}$ (рисунок 3.48). Оценку величин зарядов, не включающих вкладов медленных процессов ($Q_{\text{быстр.}}$), проводили по линейной отсечке Q при низких скоростях развёртки потенциала экстраполяцией на бесконечную скорость развёртки ($\nu^{-0.5} \rightarrow 0$). Выделение максимально достижимого заряда ($Q_{\text{медл.}}$) проводили по линейной отсечке Q^{-1} при низких скоростях развёртки потенциала экстраполяцией на нулевую скорость развёртки ($\nu^{0.5} \rightarrow 0$).

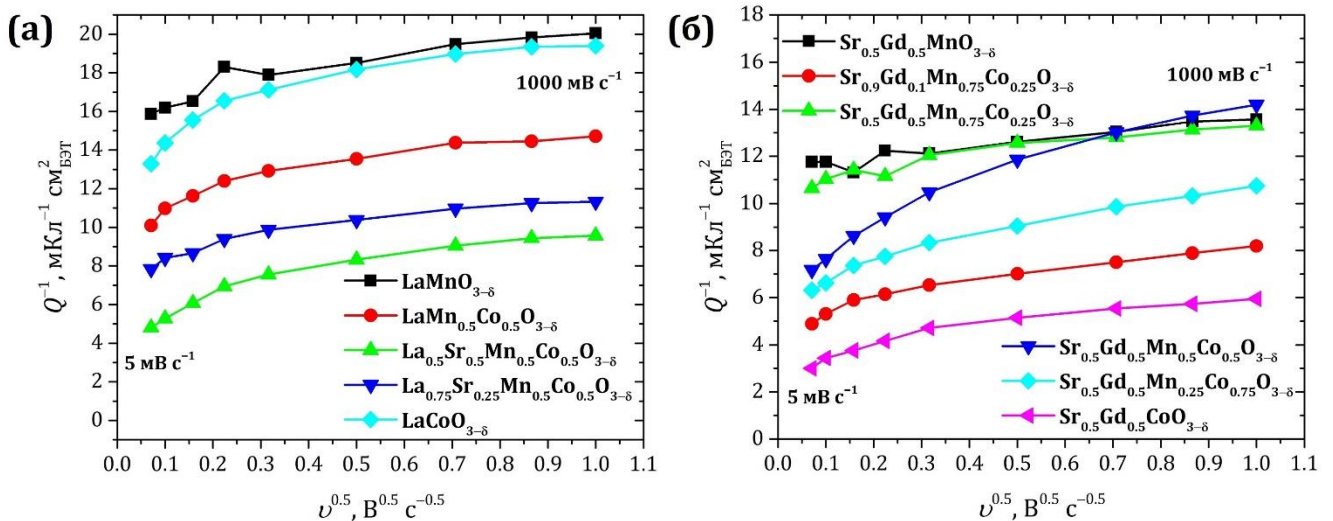


Рисунок 3.47. Зависимость обратного заряда, полученного интегрированием ЦВА, приведённых на рисунках 3.43 и 3.44, от квадратного корня из скорости развёртки потенциала.

Зависимость величин зарядов $Q_{\text{медл.}}$ от кислородной стехиометрии перовскитов приведена на рисунке 3.49. В целом можно заключить, что увеличение числа кислородных вакансий в решётке приводит к росту заряда, обусловленного интеркаляционными процессами на поверхности и/или в объёме, но количественной корреляции для всех исследованных материалов не обнаружено.

Из рисунка 3.47 следует, что величины зарядов $Q_{\text{медл.}}$ для исследованных в данной работе перовскитов составляют 68-526 мкКл см⁻²БЭТ. При этом величины зарядов, затрачиваемых на одноэлектронное перезаряжение атомов Mn и Co в моно-

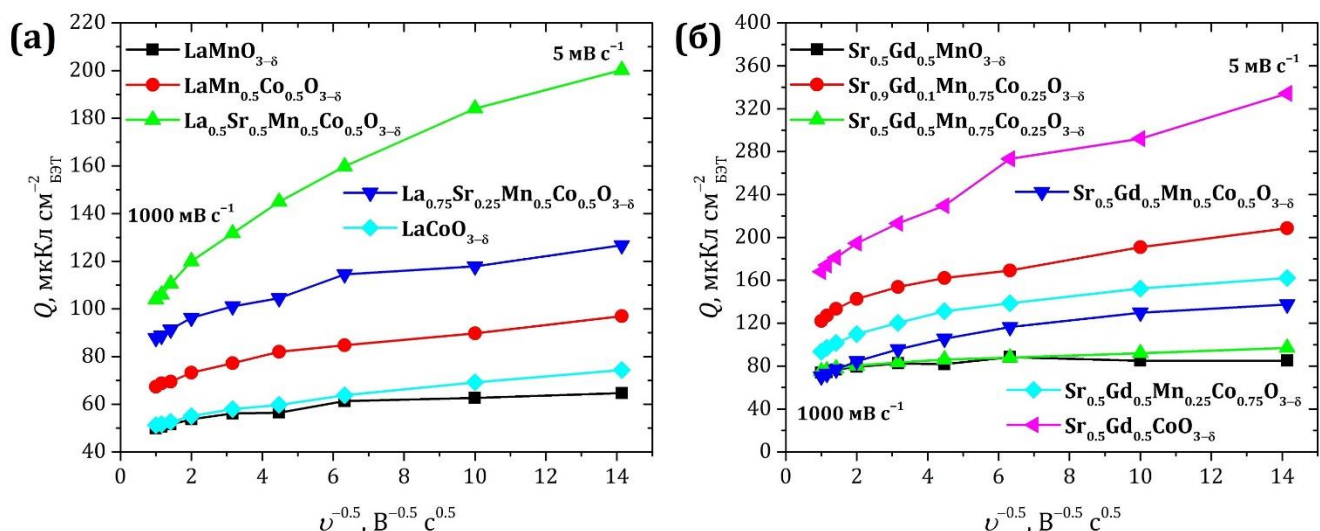


Рисунок 3.48. Зависимость заряда, полученного интегрированием ЦВА, приведенных на рисунках 3.43 и 3.44, от обратного квадратного корня из скорости развёртки потенциала.

слое на поверхности перовскитов, вычисленные из кристаллографических данных, составляют $\sim 100\text{--}110 \text{ мКл см}^{-2}_{\text{ист}}$. Предполагая, что избыточный заряд связан преимущественно с протеканием процесса кислородной интеркаляции/деинтеркаляции по уравнению (1.5), можно приближённо оценить верхнюю границу изменения кислородной стехиометрии ($\Delta\delta$) при перезаряджении перовскитов (таблица 3.2). Поскольку на дисбаланс заряда могут также влиять особенности кинетики редокс-переходов атомов Mn и/или Co, оценка $\Delta\delta$ получена на основании усреднённых максимально достижимых величин зарядов (т.е. в предположении об обратимости интеркаляционных процессов), исправленных на одноэлектронное перезаряджение атомов Mn и Co в монослое на поверхности. Как можно видеть, изменение кислородной стехиометрии в предположении о перезаряджении всего объёма материала (оценка снизу) не превышает ~ 0.03 (при потенциалах ниже $+1.33 \text{ В}$ отн. ОВЭ), что существенно меньше величины $\Delta\delta = 0.25$, реализуемой в работе [341] для системы $\text{SrCoO}_{2.5}/\text{SrCoO}_{2.75}$ при потенциалах ниже $+1.23 \text{ В}$ (ОВЭ). Грубая оценка коэффициента диффузии кислорода в кристаллитах перовскитов (со средним размером $\sim 50 \text{ нм}$) в процессе перезаряджения (при 5 мВ с^{-1}) приводит к величине порядка $\sim 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, типичной для перовскитов [221], что не позволяет исключить гипотезы о перезаряджении во всём объёме материала.

Попытка выделения зарядов $Q_{\text{быстр}}$ (рисунок 3.48), приводит к величинам 53–181 $\text{мКл см}^{-2}_{\text{БЭТ}}$. Поскольку в ряде случаев эти величины также превышают 100–

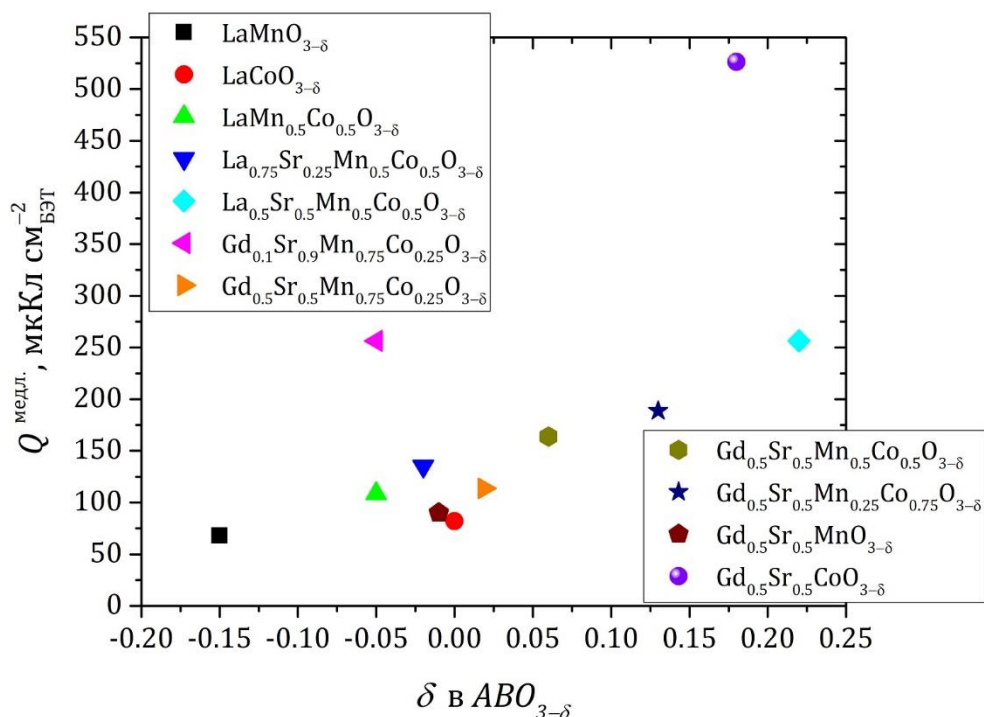


Рисунок 3.49. Зависимость между максимально возможными величинами зарядов перовскитов, определяемых на рисунке 3.47, от параметра кислородной стехиометрии δ .

110 мКл см⁻²_{ист}, следует признать, что подобная процедура разделения зарядов не всегда может быть корректна, если, конечно, на поверхность не выходят какие-то грани с числом центров перезарядки существенно выше среднего. Тем не менее, величины $Q_{\text{быстр.}}$ в первом приближении отвечают одноэлектронному перезарядке монослоя на поверхности. Это позволяет использовать полученные экстраполяцией величины зарядов $Q_{\text{быстр.}}$ в качестве приближённой характеристики суммарного числа доступных Mn и Co активных центров при рассмотрении корреляции для каталитической активности перовскитов в реакции КВК.

3.5. Активность катализаторов кислородных реакций

3.5.1. Реакция восстановления кислорода

Исследование каталитической активности перовскитов в реакции КВК проводили [337] методом ВДЭ в интервале потенциалов, выбранном в области их электрохимической стабильности (см. подраздел 3.3.1). В качестве примера на рисунке 3.50а приведены ЦВА композиции $\text{Cu}/\text{LaCoO}_{3-\delta}$ /Сибунит-152А/АS-4, зарегистрированные при разных скоростях вращения электрода в растворе 1 М NaOH, насыщенном O_2 . Для проверки катализатора на стабильность в условиях КВК в конце эксперимента регистрировали ЦВА с первоначальной скоростью вращения электрода (пунктирная кривая). Как в случае $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, так и в случае остальных перовскитов, наблюдаемое $n_{\text{КВК}}$ близко к 4 (рисунок 3.50б). Для дополнительной проверки величины $n_{\text{КВК}}$ методом ВДЭК проводили эксперименты по КВК на примере смешанных перовскитов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 3.51) и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 3.52). Как можно видеть, $\text{BT}(\text{HO}_2^-)$ на исследованных композициях не превышает 10-20%, что соответствует $n_{\text{КВК}}$ не менее 3.6-3.8.

Кинетические токи восстановления кислорода на исследованных перовскитных катализаторах, вычисленные по уравнению (2.4) для $\omega = 900 \text{ об мин}^{-1}$, приведены на рисунке 3.53. Полученные величины активности хорошо согласуются с литературными данными и уступают активности Pt в щелочных растворах на порядок.

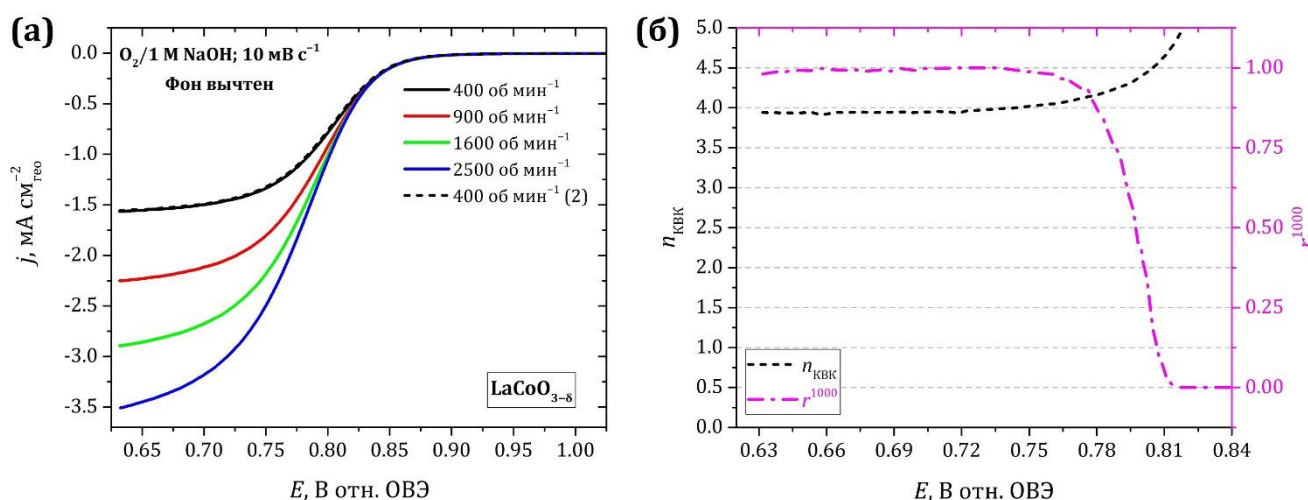


Рисунок 3.50. (а) ЦВА композиции $\text{Cu}/\text{LaCoO}_{3-\delta}$ /Сибунит-152/АS-4 при разных скоростях вращения электрода в растворе O_2 /1 М NaOH; (б) общее число электронов, переносимых в КВК, и коэффициент r линейной аппроксимации Пирсона в степени 1000. Загрузки оксида и углерода $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$.

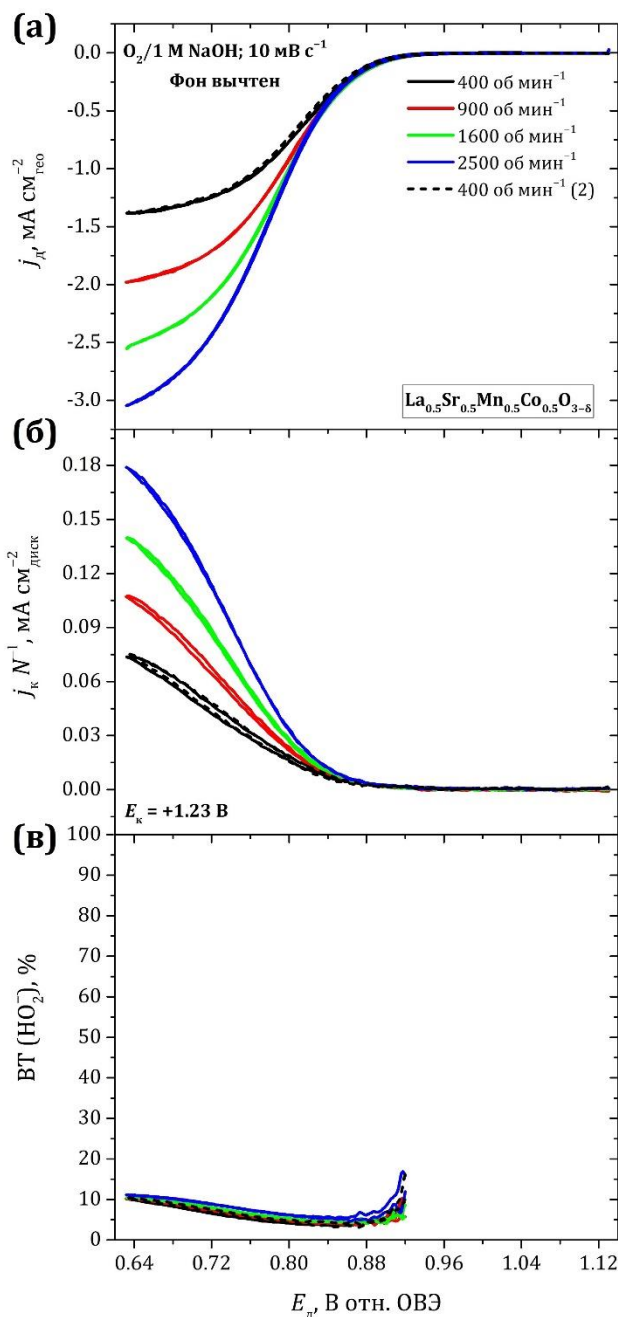


Рисунок 3.51. Кривые КВК на композиции $\text{Cu}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{Cybu-nit-152/AS-4}$ в 1 М NaOH: (а) токи на диске; (б) токи на кольце при $E_k = +1.23$ В; (в) $\text{BT}(\text{HO}_2^-)$. Загрузки оксида и углерода 91 $\text{мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$. Токи на диске исправлены на фоновый ток в $\text{N}_2/1$ М NaOH. Токи на кольце исправлены на фоновый ток при $E_k = +1.03$ В.

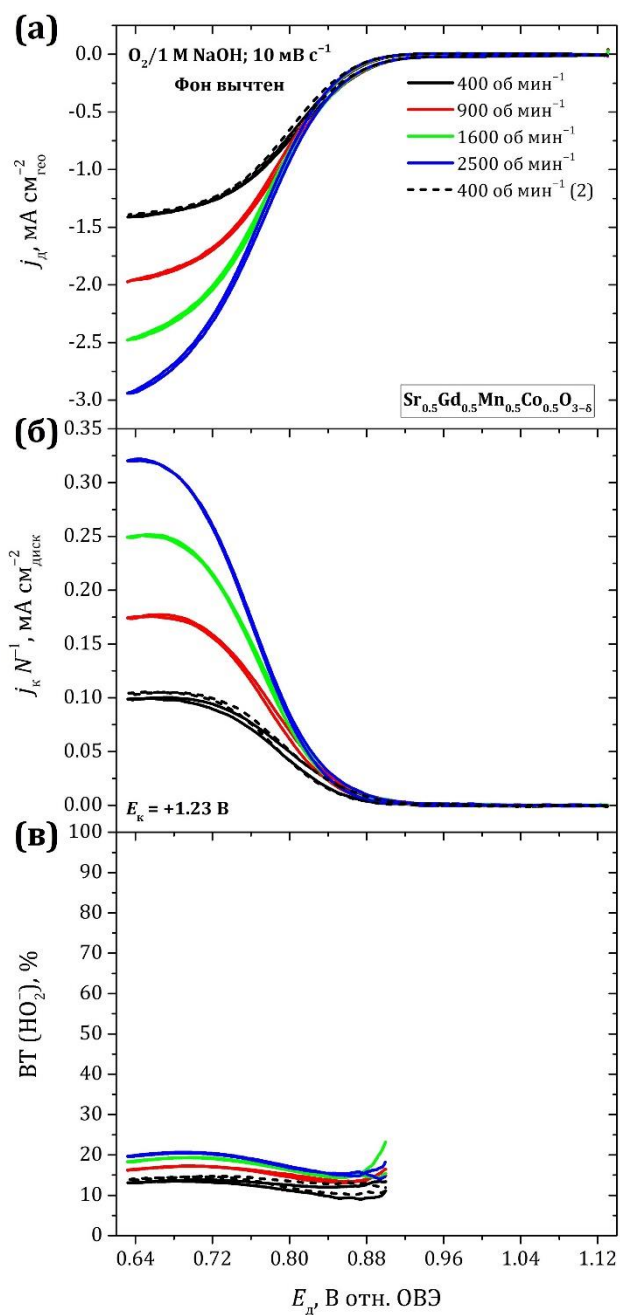


Рисунок 3.52. Кривые КВК на композиции $\text{Cu}/\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{Cybu-nit-152/AS-4}$ в 1 М NaOH: (а) токи на диске; (б) токи на кольце при $E_k = +1.23$ В; (в) $\text{BT}(\text{HO}_2^-)$. Загрузки оксида и углерода 91 $\text{мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$. Токи на диске исправлены на фоновый ток в $\text{N}_2/1$ М NaOH. Токи на кольце исправлены на фоновый ток при $E_k = +1.03$ В.

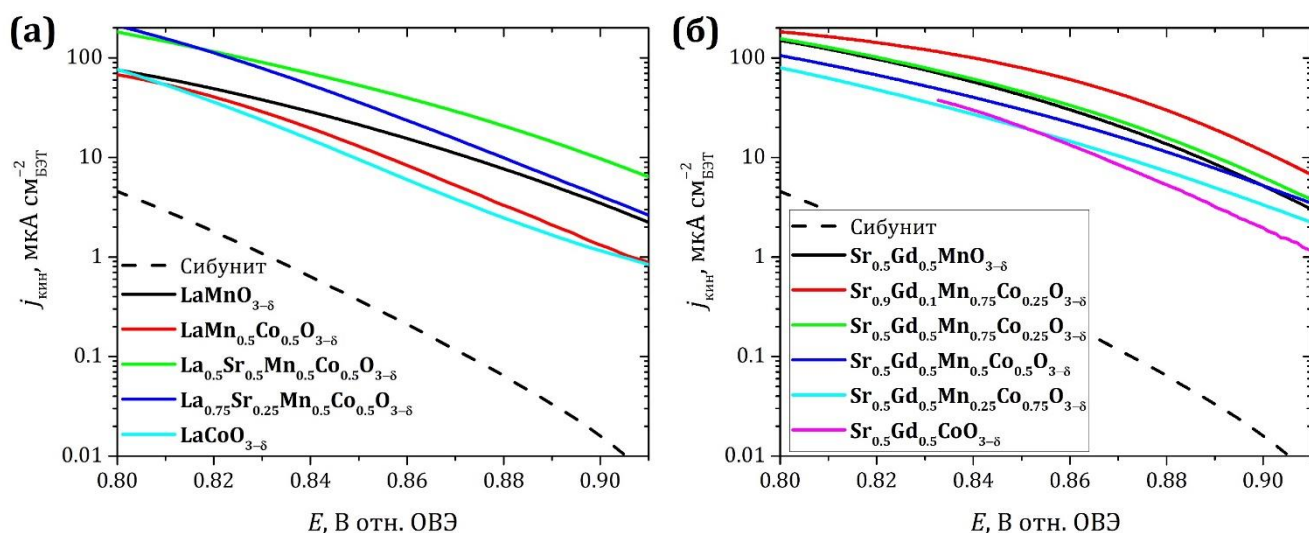


Рисунок 3.53. Тафелевские кривые КВК на оксид/углеродных композициях в $O_2/1\text{ M NaOH}$ при 10 мВ с^{-1} . Загрузки оксида и углерода $91\text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$. Токи исправлены на независимо измеренный вклад углерода и отнормированы на поверхность по БЭТ.

В согласии с литературными данными, перовскиты на основе Co демонстрируют гораздо меньшую активность в КВК, чем перовскиты основе Mn или Mn-Co, что отвечает представлению о ключевой роли атомов Mn в электрокатализе КВК.

Тафелевские наклоны кривых КВК приведены на рисунке 3.54. В большинстве случаев кривые КВК на перовскитных композициях при малых перенапряжениях характеризуются постоянным значением тафелевского наклона (-60 мВ дек^{-1}), изменяющимся при дальнейшем увеличении перенапряжения, что позволяет в первом приближении предполагать однотипные стадийные схемы КВК для всех исследуемых катализаторов.

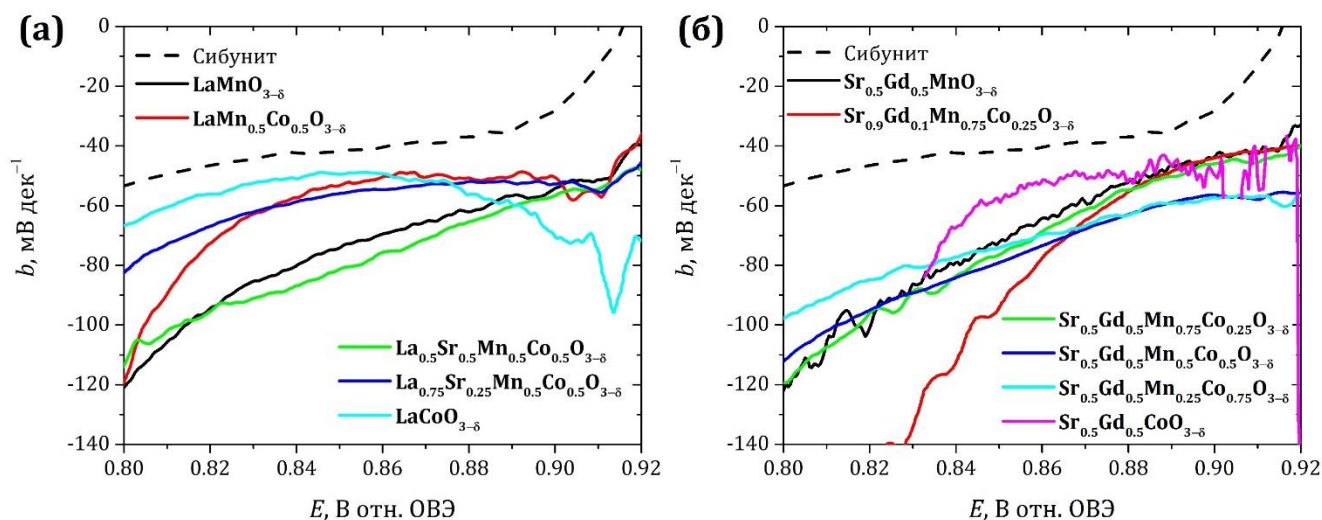


Рисунок 3.54. Тафелевские наклоны кривых КВК, приведённых на рисунке 3.53.

3.5.2. Реакция выделения кислорода

Исследование каталитической активности перовскитов в реакции АВК проводили [337] методом ВДЭК в интервале потенциалов, выбранном в области их электрохимической стабильности (см. подраздел 3.3.2). Для минимизации газовыделения загрузка катализатора и углерода составляла $15 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$. Для определения каталитической активности композиций в АВК необходимо убедиться в том, что наблюдаемый анодный ток относится к выделению кислорода, а не к окислительной деградации оксидного катализатора. Ранее было показано (рисунок 3.11), что на некоторых оксид/углеродных композициях выход O_2 по току в АВК близок к 100%. Проверку ВТ(O_2) на остальных каталитических композициях проводили в потенциостатическом режиме при $E = +1.63 \text{ В (ОВЭ)}$. Соответствующие транзиенты тока приведены на рисунках 3.55 и 3.56. Как можно видеть, во всех случаях ВТ(O_2) близки к 100% и в ряде случаев, когда превышена критическая величина плотности анодного тока, снижаются во времени из-за газовыделения. В случае наименее активных $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ ВТ(O_2) становятся близки к 100% после исправления наблюдаемых токов на независимо измеренный вклад углеродной добавки.

Приведённые транзиенты тока также несут информацию о стабильности каталитических композиций в условиях АВК. В большинстве случаев токи АВК медленно снижаются в течение 10 мин, что связано с частичным окислением углеродной добавки в начальные моменты времени (см. подраздел 3.2.2). В случае $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ток АВК быстро снижается только в течение первой минуты, а в случае $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ сначала медленно растёт, после чего медленно снижается. Такое поведение может быть связано как с деградацией катализаторов, так и с изменением кислородной стехиометрии перовскитов в процессе АВК до достижения квазистационарного состояния.

Кинетические токи выделения кислорода на всех перовскитных катализаторах приведены на рисунке 3.57. Полученные величины активности в расчёте на истинную поверхность также хорошо согласуются с литературными данными и в ряде случаев заметно превышают активность IrO_2 в щелочных растворах. Видно, что перовскиты на основе Co и Mn–Co демонстрируют гораздо бóльшую активность в АВК, чем перовскиты на основе Mn, что также находится в согласии с литературными

данными и соответствует представлению о медиаторной роли в электрокатализе АВК атомов Со, претерпевающих в этих условиях редокс-переход $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$.

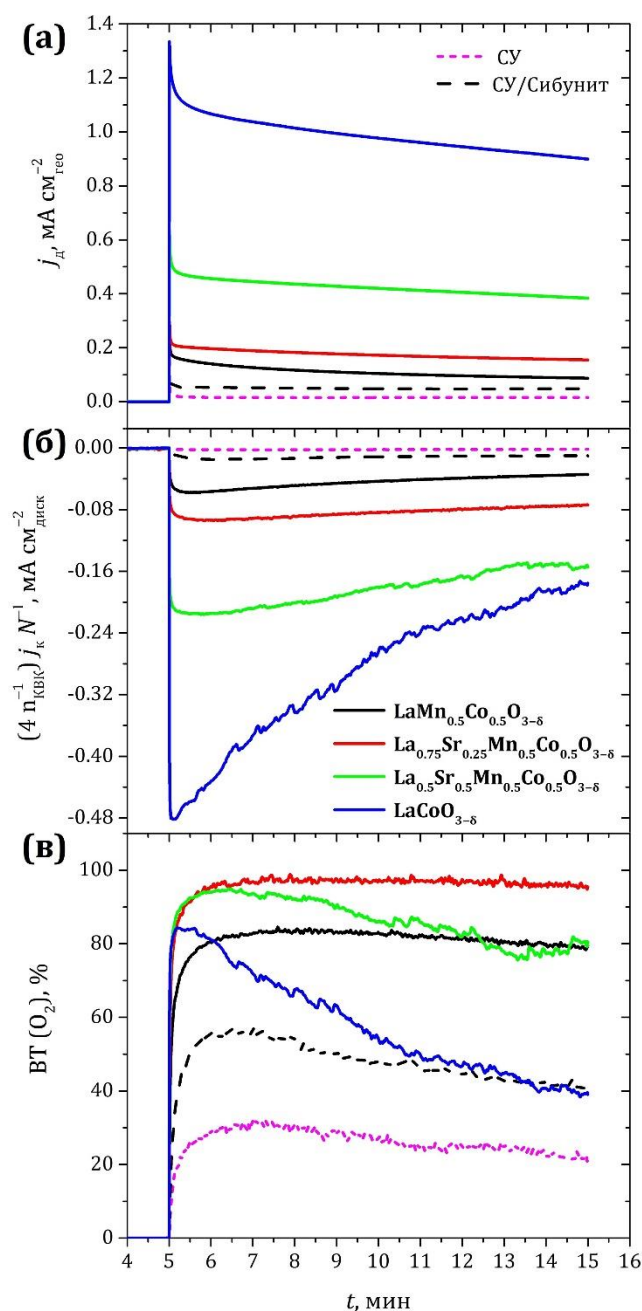


Рисунок 3.55. Транзиенты тока оксид/углеродных композиций в 1 М NaOH при +1.63 В: (а) токи на диске; (б) токи на кольце при +0.3 В; (в) ВТ(O_2). Загрузки оксида и углерода $15 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$. Короткая поляризация с $E_d = +0.93 \text{ В}$ при $t = 0-5$ мин применена для записи фоновых токов на кольце и коррекции на них.

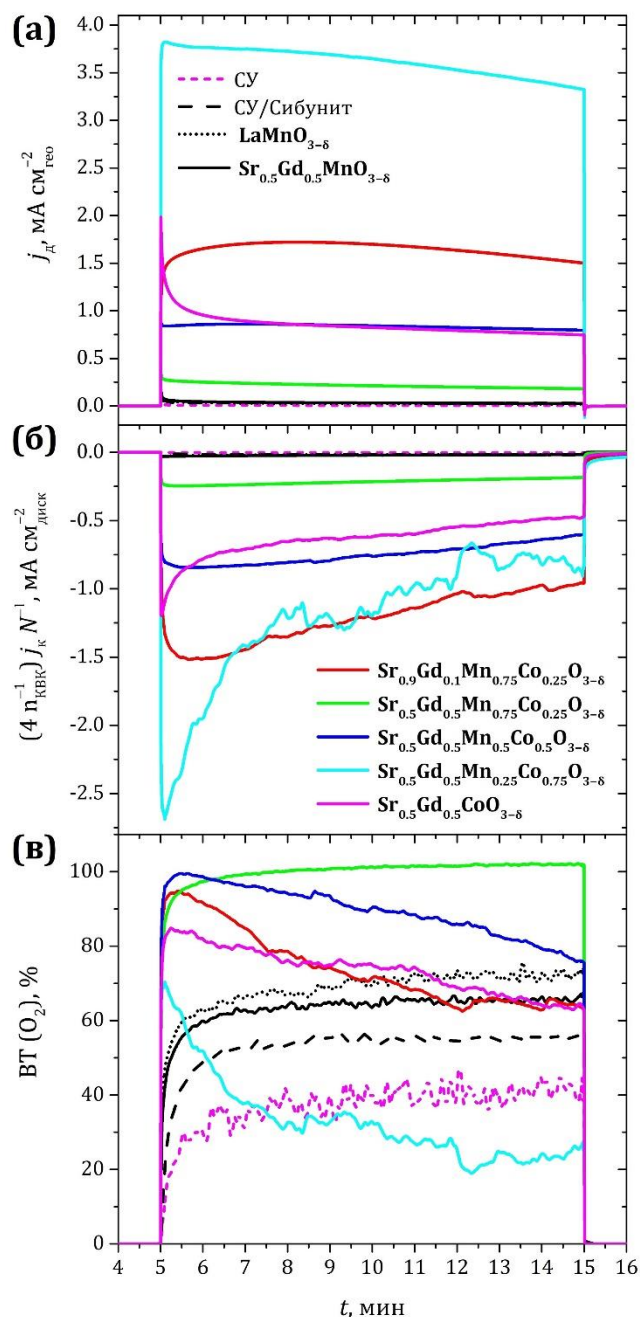


Рисунок 3.56. Транзиенты тока оксид/углеродных композиций в 1 М NaOH при +1.63 В: (а) токи на диске; (б) токи на кольце при +0.3 В; (в) ВТ(O_2). Загрузки оксида и углерода $15 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$. Короткая поляризация с $E_d = +0.93 \text{ В}$ при $t = 0-5$ и 15-20 мин применена для записи фоновых токов на кольце и коррекции на них.

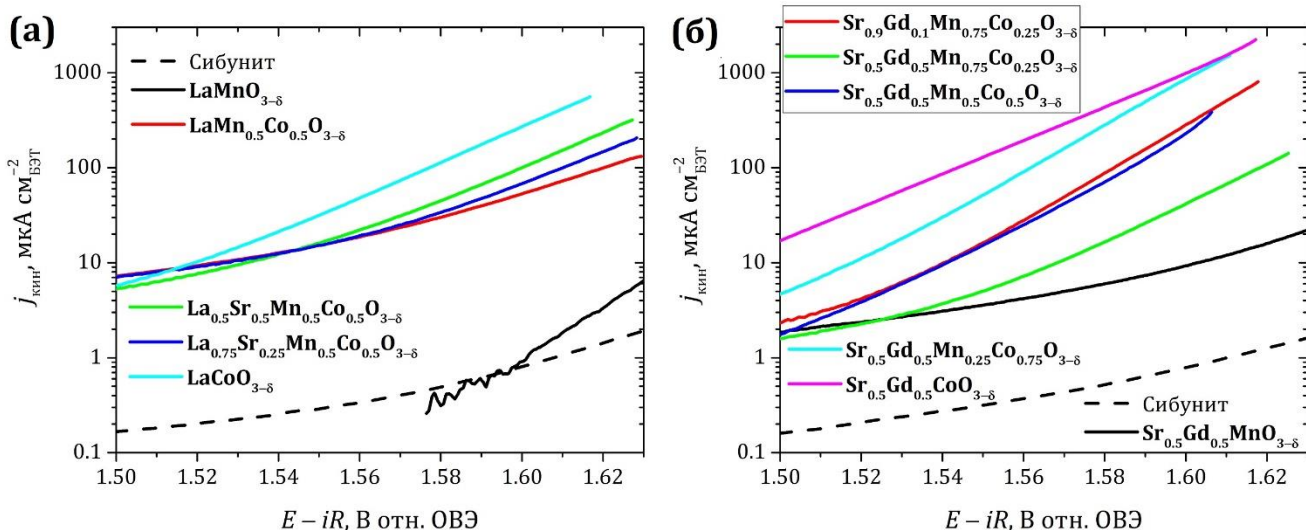


Рисунок 3.57. Тафелевские кривые АВК на оксид/углеродных композициях в $N_2/1\text{ M NaOH}$ при 10 мВ с^{-1} . Загрузки оксида и углерода $15\text{ мкг см}^{-2}_{\text{зео}}$. Токи исправлены на независимо измеренный вклад углерода и отнормированы на поверхность по БЭТ.

Тафелевские наклоны кривых АВК приведены на рисунке 3.58. Как можно видеть, в большинстве случаев они уменьшаются с ростом потенциала, достигая приблизительно постоянного значения в интервале $60 \pm 20\text{ мВ дек}^{-1}$. В первом приближении можно предполагать однотипные стадийные схемы АВК для большинства исследуемых катализаторов.

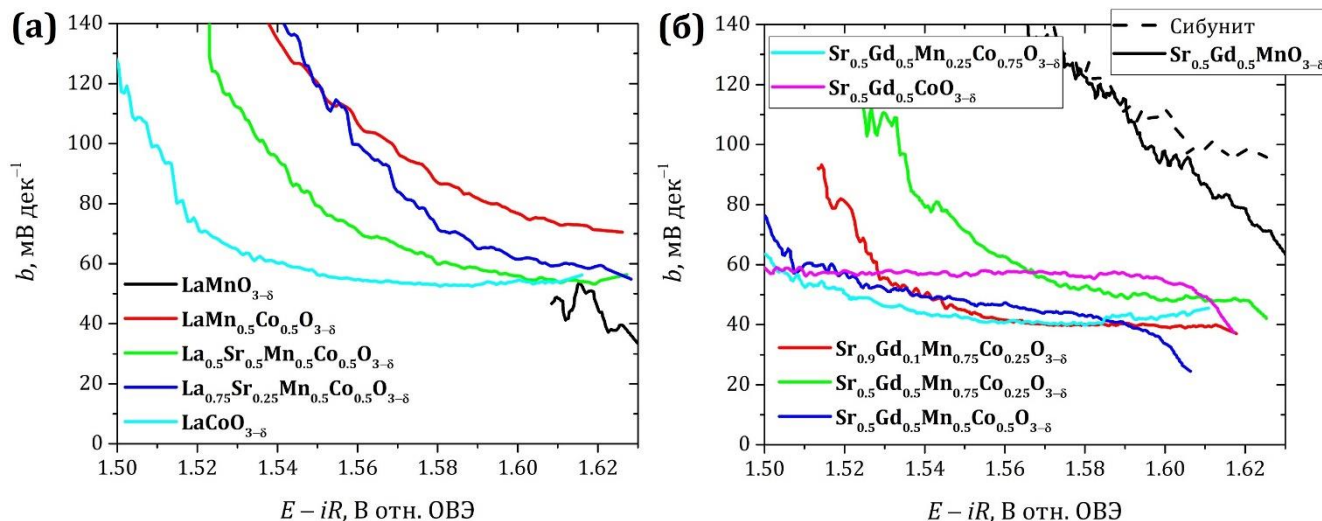


Рисунок 3.58. Тафелевские наклоны кривых АВК, приведённых на рисунке 3.57.

3.5.3. Выявление связи между свойствами оксидных катализаторов и их активностью в кислородных реакциях

Ключевым параметром, определяющим каталитическую активность перовскитов в кислородных реакциях, является число доступных Mn и Co активных центров, которое в первом приближении можно охарактеризовать величинами зарядов $Q_{\text{быстр.}}$ (см. подраздел 3.4). Однако удовлетворительной корреляции между активностью перовскитов в КВК (и АВК) с $Q_{\text{быстр.}}$ установить не удалось. Поскольку подобные заряды характеризуют суммарное число доступных Mn и Co активных центров, а литературные данные свидетельствуют о более значимой роли атомов Mn в электрокатализе КВК и атомов Co в катализе АВК, бóльший смысл имеет поиск корреляций не с суммарными, а с парциальными зарядами, обусловленными только Mn или только Co катионами. Выделение парциальных зарядов из $Q_{\text{быстр.}}$ представляет собой неоднозначную задачу, поскольку одновременное присутствие катионов Mn и Co на поверхности не исключает взаимного влияния на процессы их перезарядки, а интервалы потенциалов полного превращения неизвестны. На данном этапе предполагали, что в интервале потенциалов, отвечающем $Q_{\text{быстр.}}$, редокс-переходы $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ и $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ происходят для всех атомов обоих элементов на поверхности, и что соотношение Mn : Co одинаково на поверхности и в объёме. В таком предположении, подтверждаемом данными ЭДРС (см. рисунки 2.5 и 2.6), можно из величин $Q_{\text{быстр.}}$ и данных по катионному составу перовскитов оценить величины зарядов, обусловленных перезарядкой только катионов Mn ($Q_{\text{Mn}}^{\text{быстр.}}$) или только катионов Co ($Q_{\text{Co}}^{\text{быстр.}}$). Эти и другие важнейшие характеристики исследуемых перовскитов, а также величины их электрокаталитической активности в реакциях КВК и АВК, приведены в таблице 3.3.

На рисунке 3.59а показано, что каталитическая активность перовскитов в КВК при +0.9 В (ОВЭ) неплохо коррелирует с величиной парциального заряда, затрачиваемого на перезарядку катионов Mn. При этом величины $Q_{\text{Mn}}^{\text{быстр.}}$ коррелируют со средней степенью окисления атома в В-положении перовскитов $\text{ABO}_{3-\delta}$ (за единственным исключением), а в случае смешанных перовскитов – со средней степенью окисления катионов Mn и Co (рисунок 3.59б). В корреляции активности КВК (которая в основном связана с Mn центрами) со средней С.О. переходного металла

Таблица 3.3. Важнейшие характеристики перовскитных катализаторов и их каталитическая активность в кислородных реакциях [337]. Относительная погрешность определения зарядов и токов составляет 1-3%.

Катализатор	Кислородное содержание	Средняя С.О. [Mn _x Co _{1-x}]	С.О. [Mn]	С.О. [Co]	S _{БЭТ} , м ² г ⁻¹	Экстраполированный заряд, мкКл см ⁻² БЭТ				j _{кин} ^{1.6 В (АВК),} мкА см ⁻² БЭТ	j _{кин} ^{1.55 В (АВК),} мкА см ⁻² БЭТ	j _{кин} ^{0.9 В (КВК),} мкА см ⁻² БЭТ	η ₁₀ ^{КВК+АВК} мкА см ⁻² БЭТ
						Q _{быстр.}	Q _{медл.}	Q _{быстр.} Mn	Q _{быстр.} Co				
LaMnO _{3-δ}	3.15±0.02	3.30±0.04	3.22±0.13	—	10.2	60.2	68.0	60.2	—	0.9	~0.1	3.5	764
LaMn _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ}	3.05±0.02	3.10±0.04	3.22±0.11	2.98±0.19	6.6	73.1	108.7	36.6	36.6	53.1	15.24	1.3	669
La _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ}	2.78±0.01	3.06±0.02	3.28±0.18	2.84±0.10	10.2	126.4	256.4	63.2	63.2	100.0	16.1	9.7	633
La _{0.75} Sr _{0.25} Mn _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ}	3.02±0.02	3.29±0.04	3.60±0.23	2.98±0.15	5.7	92.2	135.1	46.1	46.1	67.9	15.22	4.1	647
LaCoO _{3-δ}	(3)	(+3)	—	(+3)	15.2	53.4	82.0	—	53.4	270.0	31.5	1.2	670
Sr _{0.5} Gd _{0.5} MnO _{3-δ}	3.01±0.02	3.52±0.04	3.12±0.05	—	16.2	81.6	90.1	81.6	—	9.3	3.6	5.2	716
Sr _{0.9} Gd _{0.1} Mn _{0.75} Co _{0.25} O _{3-δ}	3.05±0.01	4.00±0.02	3.94±0.32	4.17±1.03	15.2	139.0	256.4	104.2	34.7	285.5	16.1	11.6	638
Sr _{0.5} Gd _{0.5} Mn _{0.75} Co _{0.25} O _{3-δ}	2.98±0.01	3.46±0.01	3.63±0.10	2.95±0.25	16.6	81.4	113.6	61.1	20.4	42.2	5.0	6.3	678
Sr _{0.5} Gd _{0.5} Mn _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ}	2.94±0.02	3.38±0.04	3.99±0.20	2.77±0.12	18.1	100.0	163.9	50.0	50.0	229.4	15.3	5.2	658
Sr _{0.5} Gd _{0.5} Mn _{0.25} Co _{0.75} O _{3-δ}	2.87±0.01	3.24±0.02	4.00±0.01	2.83±0.14	19.5	117.8	188.7	29.5	88.4	850.0	51.3	3.3	647
Sr _{0.5} Gd _{0.5} CoO _{3-δ}	2.82±0.02	3.14±0.04	—	3.24±0.14	5.7	181.1	526.3	—	181.1	978.1	128.9	2.0	620

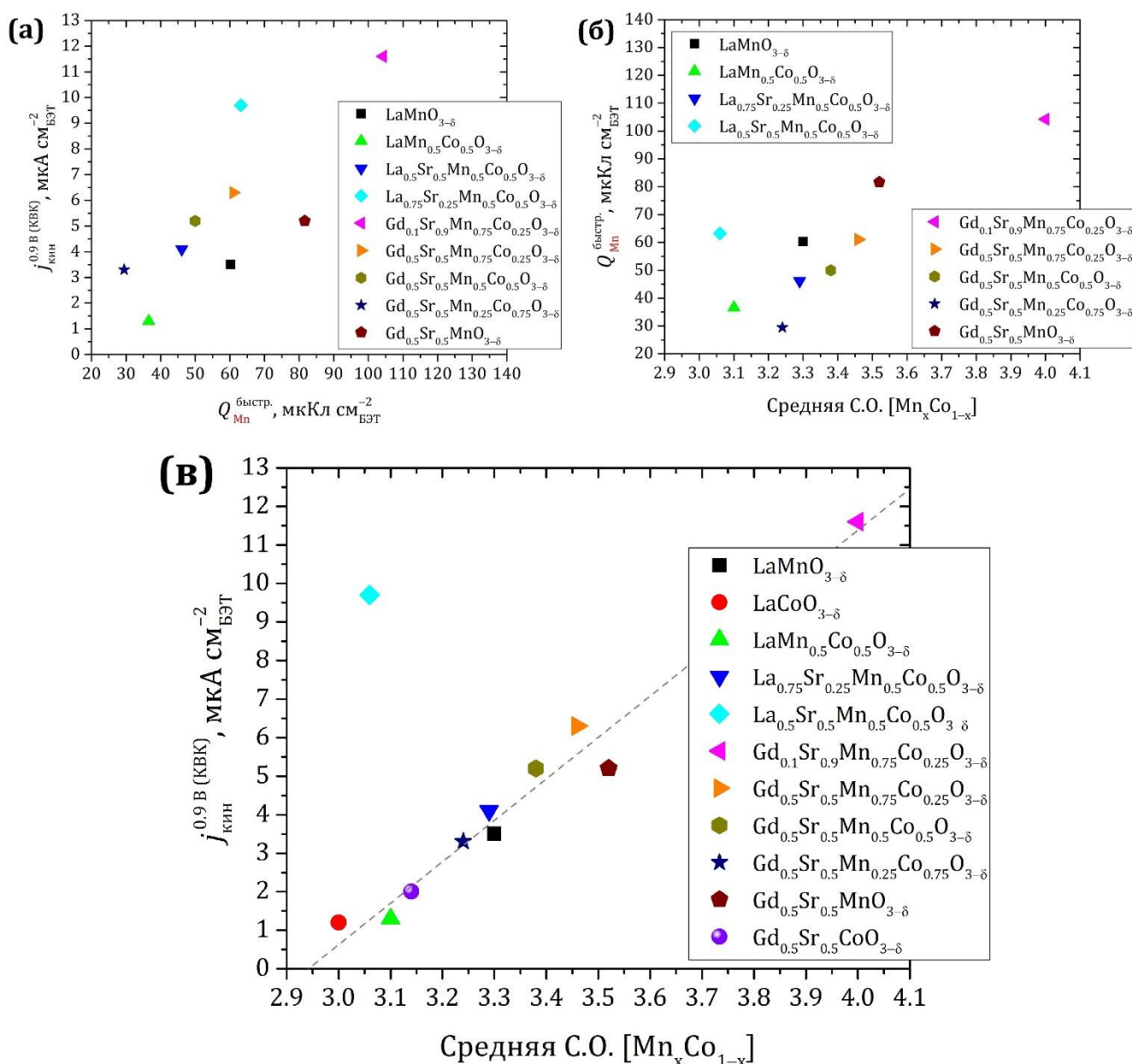


Рисунок 3.59. Корреляции между различными свойствами перовскитов: (а) каталитической активностью в КВК и зарядом, затрачиваемым на перезаряджение катионов Mn; (б) зарядом, затрачиваемым на перезаряджение катионов Mn, и средней степенью окисления катионов Mn и Co; (в) каталитической активностью в КВК и средней степенью окисления катионов Mn и Co.

можно увидеть некоторое противоречие. Возможным объяснением является взаимное влияние катионов на их перезаряджение. Из совокупности этих данных также следует, что активность в КВК линейно коррелирует со средней степенью окисления атомов в В-положении (рисунок 3.59в). Последняя корреляция также выполняется для перовскитов, содержащих только катионы Co. Подобных зависимостей от степени окисления либо только Mn атомов, либо только Co атомов не обнаружено.

При этом из всех перечисленных корреляций выпадает перовскит $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, отличающийся от остальных наибольшим числом кислородных вакансий в решётке. Можно предположить, что его активность в КВК определяется также и иными параметрами.

Можно ожидать существования аналогичных корреляций для активности перовскитов в реакции АВК с величиной парциального заряда, затрачиваемого на перезарядку катионов Со, если допустить, что в реакции АВК принимают участие те же самые Со активные центры, которые демонстрируют редокс-переход $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ при потенциалах КВК и число которых характеризуется величинами $Q_{\text{Со}}^{\text{быстр.}}$. Корреляция активности перовскитов в реакции АВК при +1.6 В (ОВЭ) с $Q_{\text{Со}}^{\text{быстр.}}$ приведена на рисунке 3.60а. Как можно видеть, в данном случае корреляция не вполне выражена, однако если использовать величины активности при меньшем потенциале (+1.55 В), то степень коррелированности заметно повышается (рисунок 3.60б). Нарушение корреляции с ростом потенциала АВК можно объяснить изменением кислородной стехиометрии перовскитов. Поскольку при построении обеих корреляций использованы величины активности, полученные из общих потенциодинамических кривых (см. рисунок 3.57), можно заключить, что в приведённых условиях при изменении потенциала от меньших значений к большим и возвращении от больших к меньшим происходит обратимая кислородная интеркаляция/деинтеркаляция, не приводящая к разрушению решётки перовскитов. Наглядным, в частно-

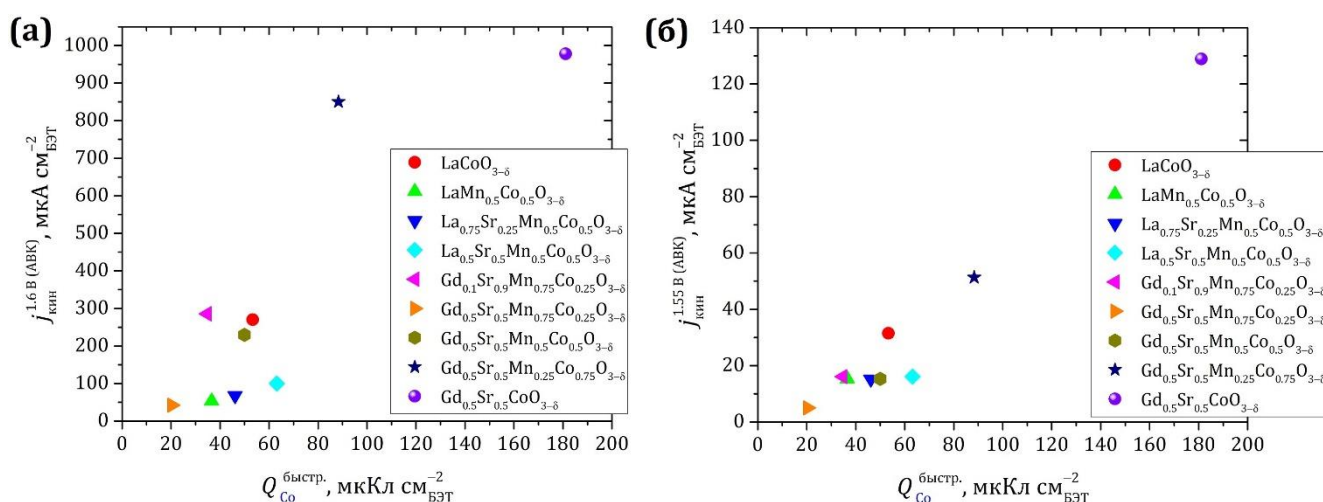


Рисунок 3.60. Корреляции между каталитической активностью перовскитов в АВК при +1.6 В отн. ОВЭ (а) или 1.55 В отн. ОВЭ (б) и зарядом, затрачиваемым на перезарядку катионов Со.

сти, является то, что точки, соответствующие перовскитам $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.275}\text{O}_{3-\delta}$, при большем потенциале (рисунок 3.60а) выпадают из общей корреляции (причём в сторону увеличения каталитической активности), а при возвращении к меньшему потенциалу (рисунок 3.60б) укладываются в неё. При этом ЦВА именно указанных перовскитов отчётливо демонстрировали протекание интеркаляционных процессов (см. рисунок 3.44в, е). Рост активности в АВК, обусловленный интеркаляцией кислорода в решётку перовскитов, позволяет объяснить наблюдавшийся ранее рост тока АВК на композициях $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ /углерод при пятичасовой поляризации (см. рисунок 3.30). Примечательно, что корреляции активности в АВК со средней степенью окисления атомов в В-положении, наблюдавшейся в случае КВК, не обнаружено.

Другим приёмом (возможно, менее надёжным), позволяющим выделять вклады, обусловленные только Mn или только Co центрами, является нормирование каталитической активности на число Mn или Co атомов в решётке перовскитов. Обнаружена тенденция к увеличению активности в реакции КВК, отнормированной на число Mn атомов, с увеличением степени окисления атомов Mn (рисунок 3.61). Последнее обстоятельство согласуется с ролью Mn атомов в КВК как редокс-медиаторных центров. Интересно, что аналогичной тенденции для активности в реакции АВК, отнормированной на число Co атомов, со С.О. [Co] не обнаружено.

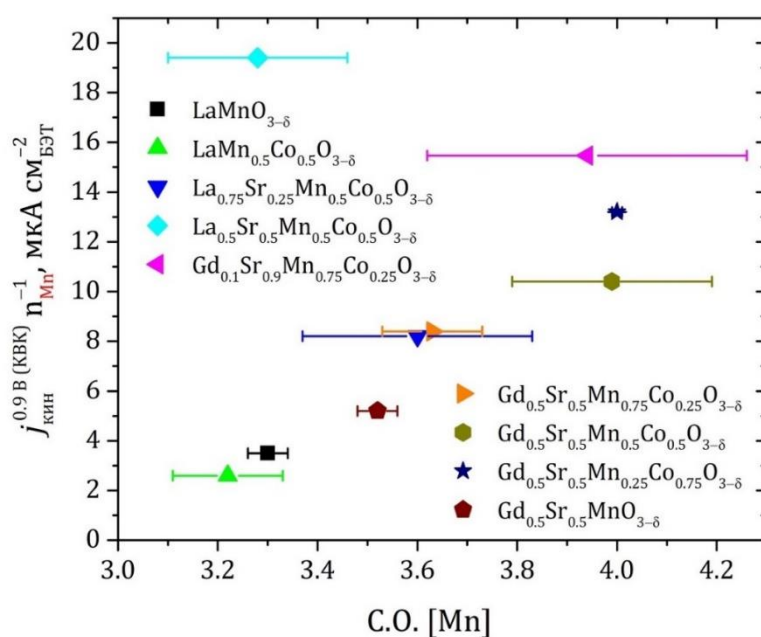


Рисунок 3.61. Зависимость каталитической активности в КВК, отнормированной на число атомов Mn, от степени окисления атомов Mn.

Не менее важным параметром, влияющим на каталитическую активность перовскитов в кислородных реакциях, считают [23,155,161,221,236,242] наличие в решётке кислородных вакансий. Число вакансий и средняя степень окисления атомов Mn и Co связаны между собой общей стехиометрией перовскитов, однако с точки зрения кинетики реакций КВК и АВК могут быть независимыми факторами. Хотя число вакансий является таким же объёмным свойством решётки, как и С.О. атомов Mn и Co, ранее наблюдалась корреляция максимально возможной величины заряда и кислородной нестехиометрии (см. рисунок 3.49), что позволяет судить о наличии прямого влияния кислородного содержания в объёме решётки на кислородную нестехиометрию на её поверхности. Попытка корреляции активности перовскитов в реакциях КВК и АВК с числом кислородных вакансий приведена на рисунке 3.62.

Только для тех перовскитов, которые имеют в решётке не слишком большое число кислородных вакансий ($0 \leq \delta \leq 0.2$), обнаружена тенденция уменьшения их активности в реакции КВК с ростом числа кислородных вакансий (рисунок 3.62а). При переходе к наиболее кислород-дефицитному перовскиту тенденция нарушается. В случае реакции АВК обнаружена прямо противоположная тенденция (рисунок 3.62б). Снижение активности в реакции АВК на двойном перовските $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (с $\delta = 0.25$ и 0.5) при переходе от менее к более кислород-дефицитному образцу наблюдали в работе [242]. Авторы связывают это с тем, что при увеличении числа вакансий степень окисления Co уменьшается, что обуславливает его переход в низкоспиновое состояние.

Аналогичные тенденции обнаружены для активности некоторых кислород-дефицитных перовскитов в реакции КВК, отнормированной на число Mn атомов (рисунок 3.62в), и активности в реакции АВК, отнормированной на число Co атомов (рисунок 3.62г). Существование подобных тенденций согласуется с тем, что активность может определяться числом кислородных вакансий. В частности, для перовскитов с $0 \leq \delta \leq 0.2$ также наблюдается тенденция изменения С.О. атомов Mn с δ (рисунок 3.62д). Аналогичная тенденция в случае атомов Co (рисунок 3.62е) не вполне однозначна из-за большой погрешности определения степеней окисления методом СХПЭЭ.

В целом проведенный анализ показывает, что единственного фактора, определяющего активность в КВК или АВК, не найдено, но для ограниченных групп ма-

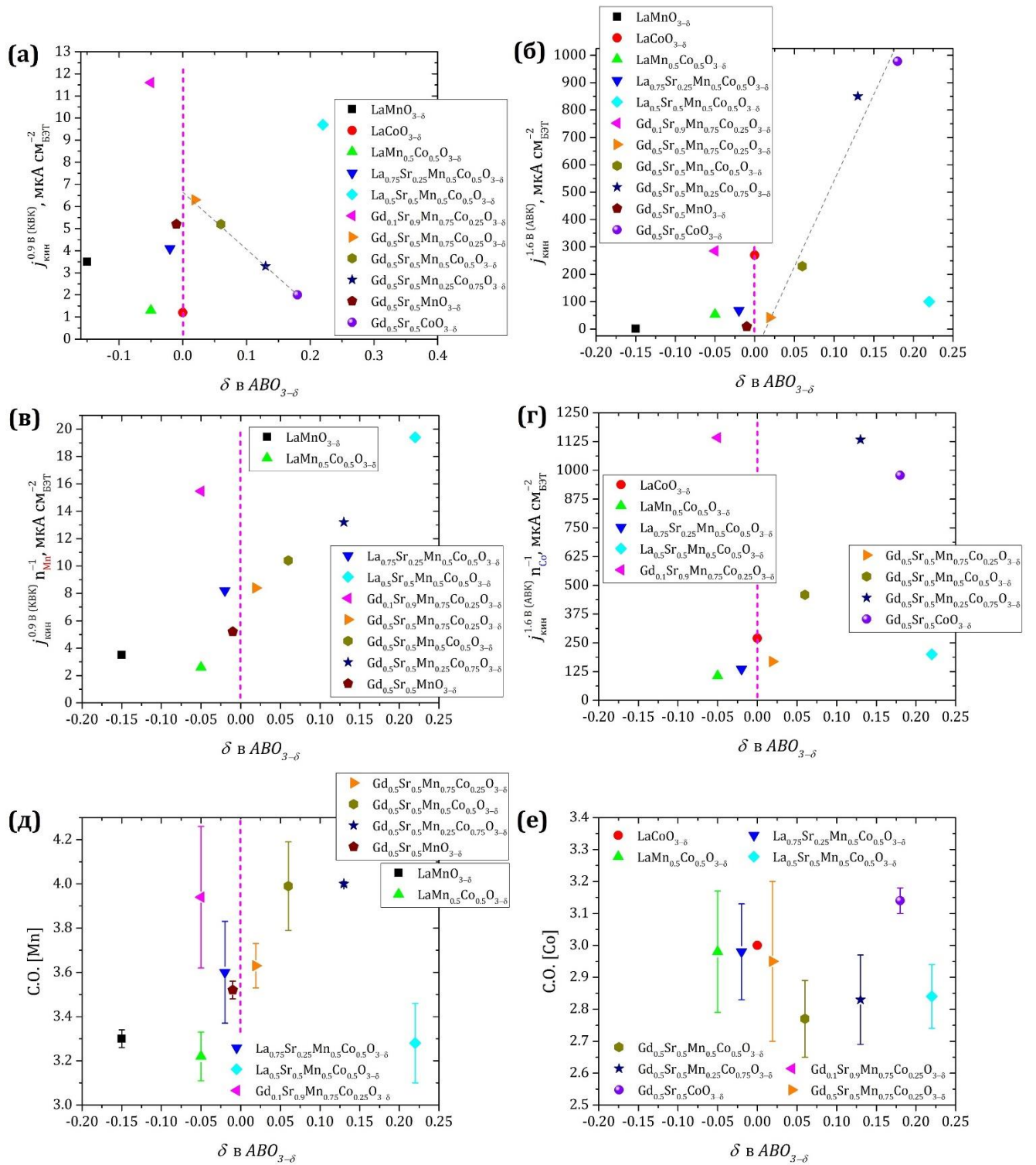


Рисунок 3.62. Корреляции с числом кислородных вакансий в исходной решётке перовскитов: каталитической активности в реакциях КВК (а) и АВК (б); каталитической активности в КВК, отнормированной на число атомов Mn (в), и в АВК, отнормированной на число атомов Co (г); степени окисления Mn (д) и Co (е) атомов.

териалов и ограниченных интервалов потенциалов удаётся выявить корреляции как с числом центров определенной природы, так и с кислородной нестехиометрией. Эти корреляции полезны для обсуждения природы медленных стадий.

3.6. О возможности бифункционального катализа кислородных реакций на исследованных оксидных материалах

В предыдущем подразделе показано, что исследованные перовскитные катализаторы демонстрируют различную каталитическую активность в реакциях КВК и АВК. Величины суммарного перенапряжения реакций КВК и АВК, необходимого для достижения фиксированной плотности тока ($\eta_{10 \text{ мкА см}^{-2}}^{\text{КВК+АВК}}$, мВ), приведены в таблице 3.3. Минимальным суммарным перенапряжением характеризуются перовскиты $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$. Соотношение между активностью перовскитов в катодной и анодной кислородных реакциях приведено на рисунке 3.63, из которого следует, что некоторые перовскиты высокоактивны в реакции КВК и малоактивны в реакции АВК, в то время как другие – высокоактивны в АВК и малоактивны в КВК [337]. Данный вывод не противоречит литературным данным (см. таблицы 1.6 и 1.8), в соответствии с которыми наиболее эффективный катализ обеих кислородных реакций достигается на различающихся оксидных катализаторах. На основании рисунка 3.63 можно сделать вывод о том, что для катализа обеих кислородных реакций оптимальны смешанные перовскиты,

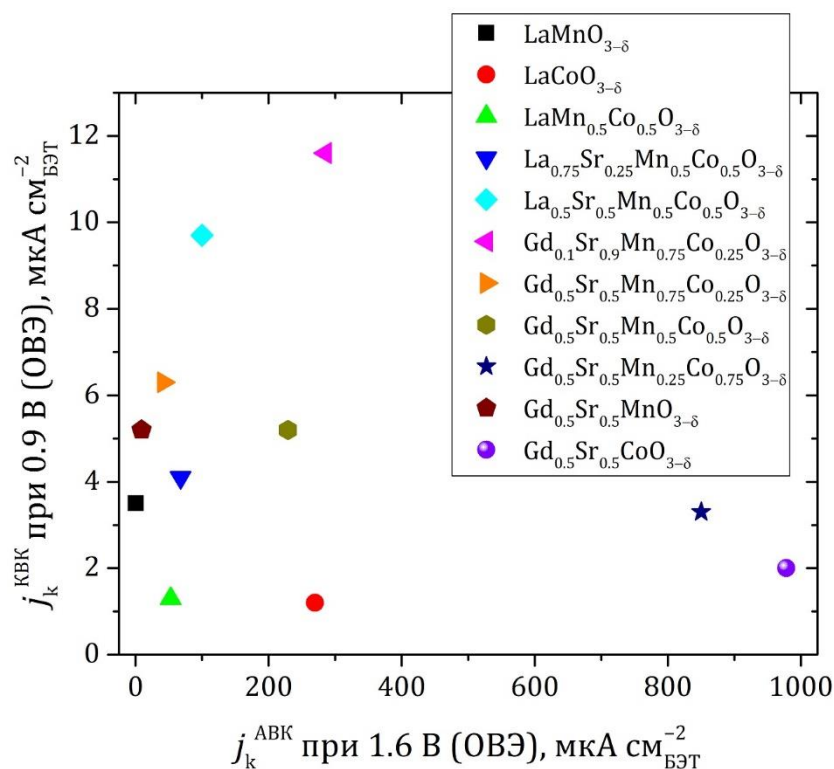


Рисунок 3.63. Соотношение между каталитической активностью перовскитов в реакциях КВК и АВК по данным рисунков 3.53 и 3.57.

подобные $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, которые характеризуются преобладающим содержанием Mn и способностью к обратимой кислородной интеркаляции/деинтеркаляции.

Важно отметить, что приведённые на рисунке 3.63 величины активности получены в условиях либо только КВК, либо только АВК. В действительности использование оксид/углеродных композиций для катализа обеих реакций КВК и АВК осложнено риском окислительной деградации оксидного материала и/или углеродной добавки при потенциалах АВК, что может повлечь за собой снижение активности композиции в реакции КВК. Для проверки возможности осуществления бифункционального катализа на композициях перовскит/Сибунит-152 в последовательных циклах регистрировали ЦВА в насыщенном O_2 1 М NaOH при потенциалах КВК и АВК. Регистрацию ЦВА в каждом случае начинали при потенциале +0.93 В (ОВЭ), задавая сначала катодную развёртку потенциала, затем – анодную. Результаты экспериментов приведены на рисунке 3.64 для перовскитов Sr, Gd-серии и на рисунке 3.65a-d для перовскитов La, Sr-серии. Поведение всех исследованных композиций характеризуется одной общей особенностью: активность в реакции КВК резко снижается после первой анодной поляризации (при переходе от 1-го к 2-му циклу), после чего продолжает медленно снижаться (2-ой и 3-ий циклы отличаются мало). Можно предположить, что снижение активности в КВК связано с деградацией или трансформацией поверхности перовскита при анодной поляризации, однако аналогичный эксперимент, проведённый на углеродной добавке Сибунит-152 в отсутствие оксидного катализатора, наглядно демонстрирует, что анодное окисление углерода также приводит к существенному снижению токов КВК (рисунок 3.65e). Поскольку в процессе КВК на оксид/углеродных композициях на углероде O_2 восстанавливается до H_2O_2 (HO_2^-), а на оксиде образующийся H_2O_2 (HO_2^-) восстанавливается до H_2O (OH^-), то можно предположить, что уменьшение активности углерода в КВК после анодной поляризации приводит к уменьшению количества генерируемого H_2O_2 (HO_2^-), и, тем самым, к уменьшению тока восстановления последнего на оксидном катализаторе, что обуславливает снижение наблюдаемой активности композиции. Чтобы проверить, связано ли уменьшение активности композиций в КВК только с окислением углерода, проводили аналогичные эксперименты с другими углеродными материалами – Vulcan XC-72R (рисунок 3.66a) и ацетилено-

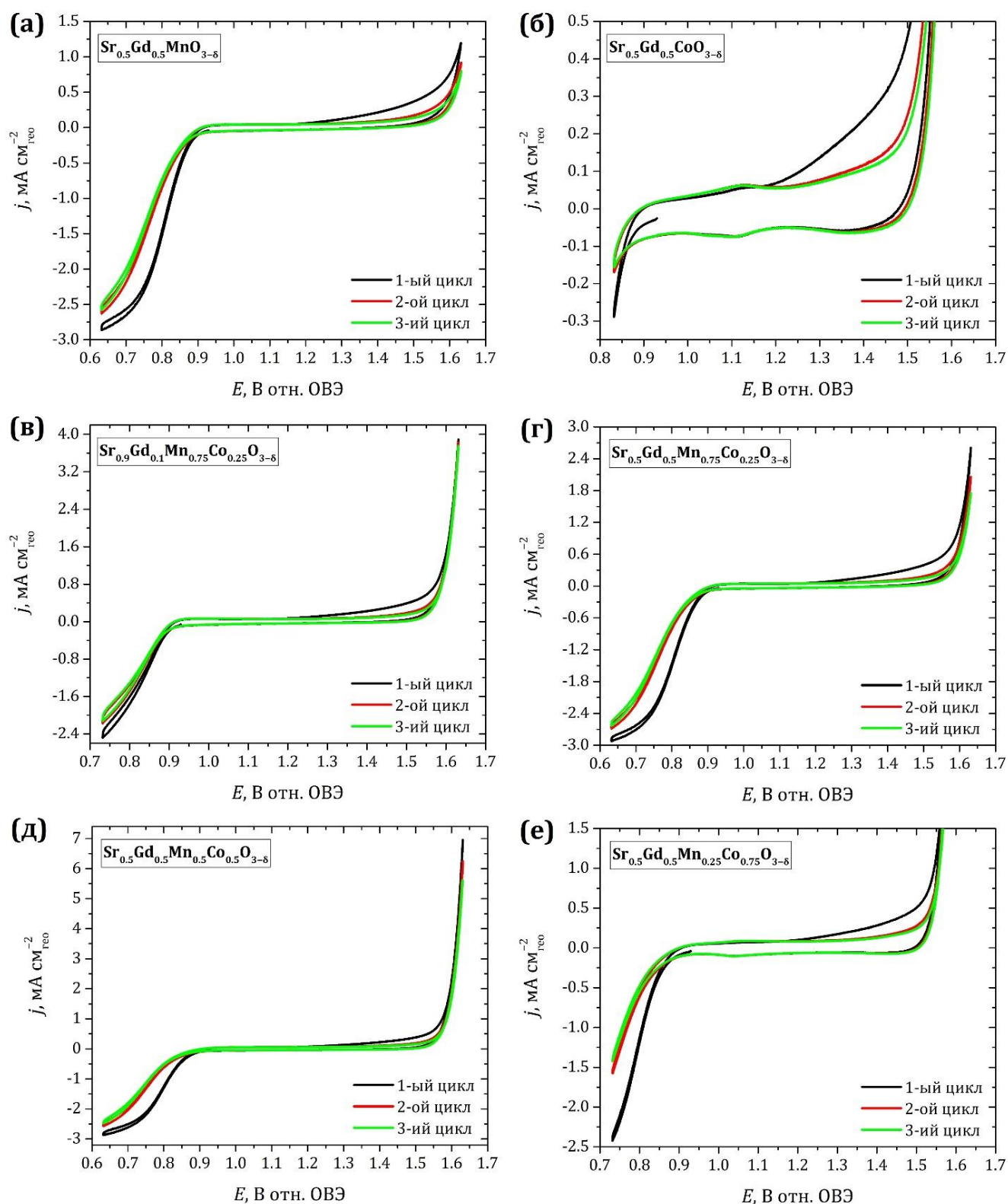


Рисунок 3.64. ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/Na⁺Nafion (а-е) при потенциалах КВК и АВК в растворе O₂/1 М NaOH при 10 мВ с⁻¹ и 1600 об мин⁻¹. Загрузки оксида и углерода 91 мкг см⁻²_{geo}.

вой сажей (рисунок 3.66б). Обнаружено, что поведение углеродных материалов в отсутствие оксидного катализатора резко отличается: если в случае ацетиленовой

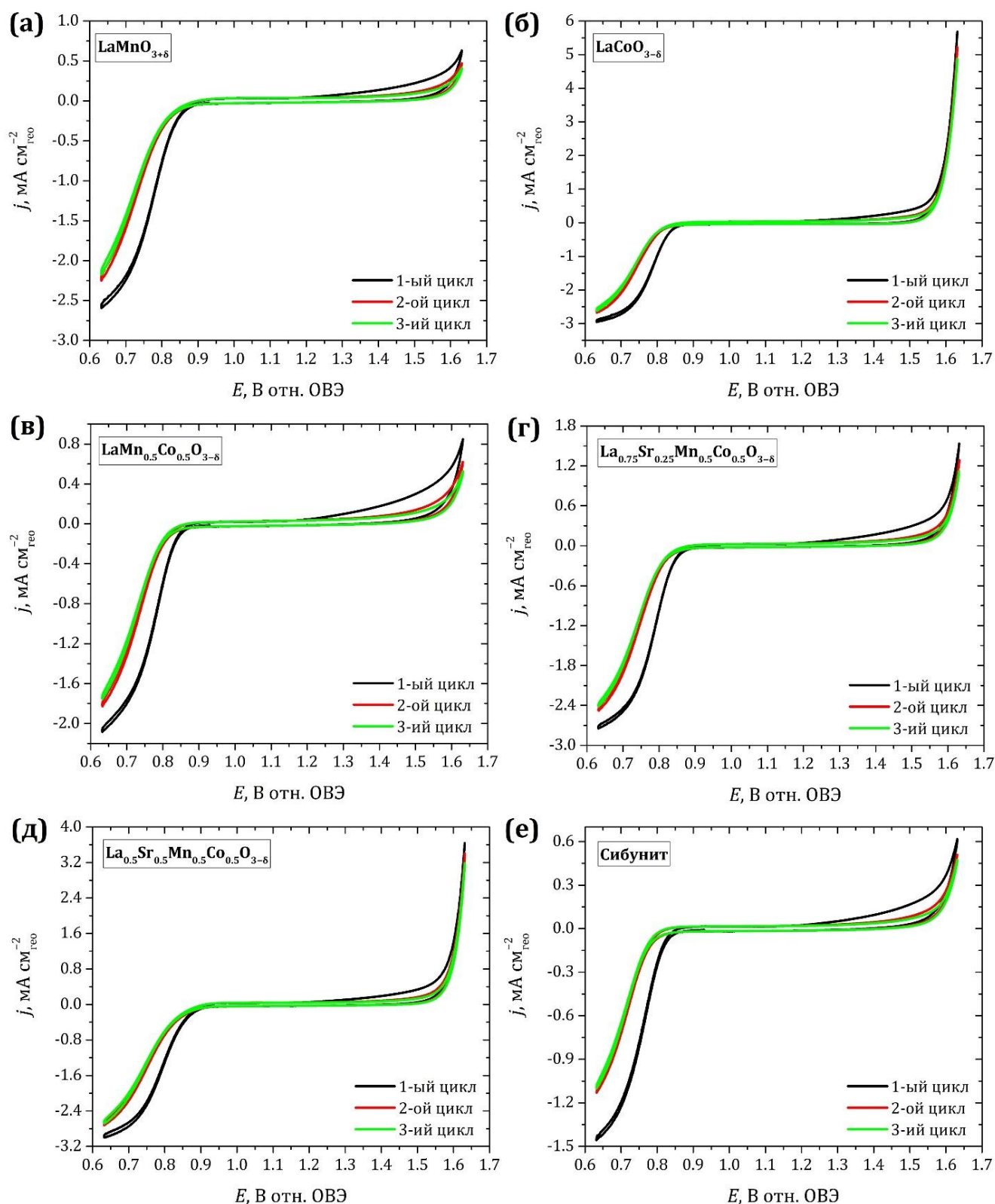


Рисунок 3.65. ЦВА композиций СУ/оксид/Сибунит-152/ Na^+Nafion (а-д) и СУ/Сибунит-152/ Na^+Nafion (е) в растворе $\text{O}_2/1 \text{ M NaOH}$ при 10 мВ с^{-1} и 1600 об мин^{-1} . Загрузки оксида и углерода $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$.

сажи (как и в случае Сибунита-152) анодная поляризация приводит к существенному снижению активности в КВК, то в случае материала Vulcan XC-72R активность

в КВК снижается слабо.

Чтобы исследовать влияние природы углеродной добавки на снижение активности композиций в КВК после анодной поляризации, проводили аналогичные эксперименты на композициях $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ с Vulcan XC-72R (рисунок 3.66в) и ацетиленовой сажей (рисунок 3.66г). Как можно видеть, в присутствии добавки Vulcan XC-72R активность композиции в КВК по-прежнему снижается, однако в заметно меньшей степени, чем в присутствии ацетиленовой сажи.

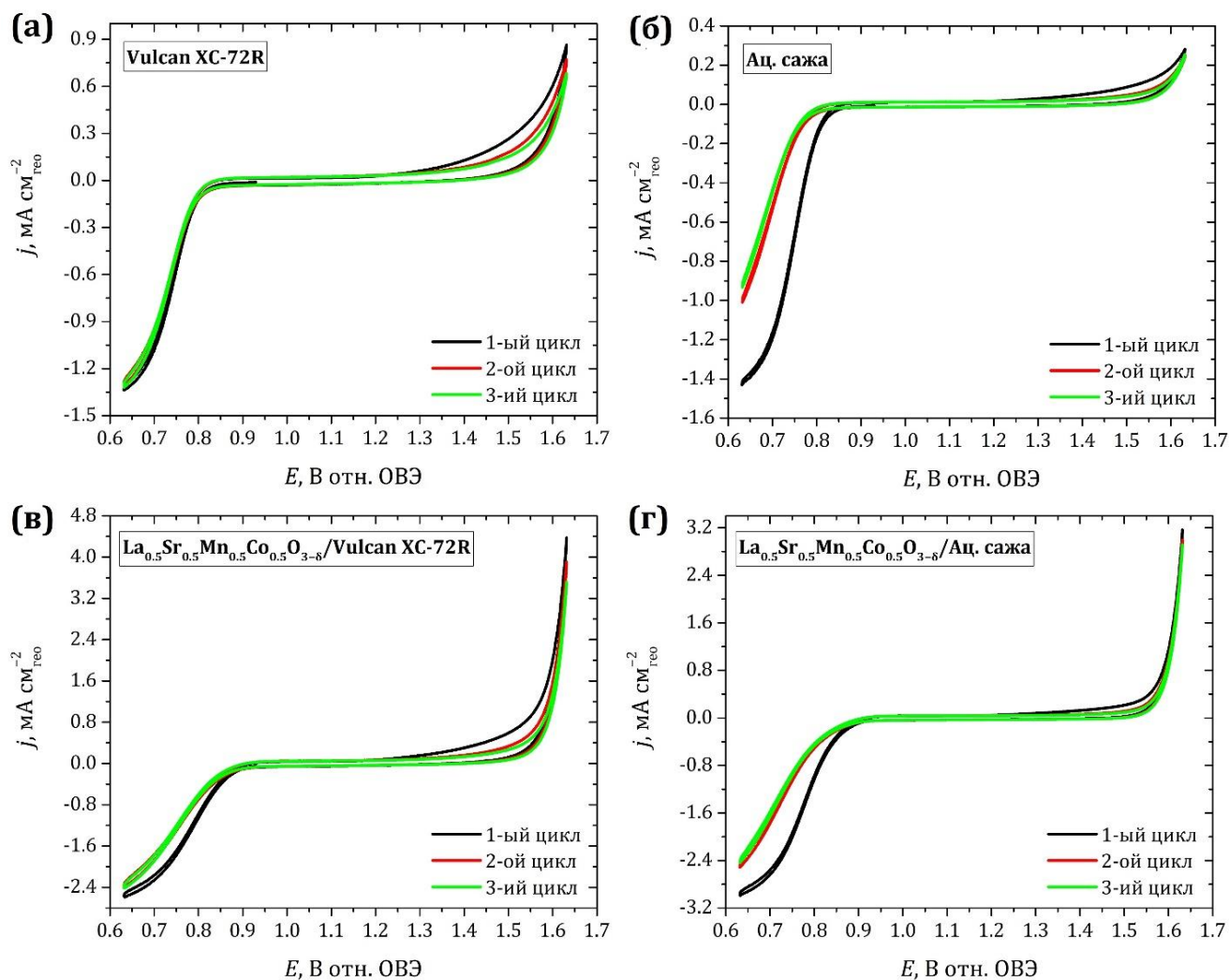


Рисунок 3.66. ЦВА композиций $\text{C}/\text{Vulcan XC-72R}/\text{Na}^+\text{Nafion}$ (а), $\text{C}/\text{ацетиленовая сажа}/\text{Na}^+\text{Nafion}$ (б), $\text{C}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{Vulcan XC-72R}/\text{Na}^+\text{Nafion}$ (в) и $\text{C}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{ацетиленовая сажа}/\text{Na}^+\text{Nafion}$ (г) в растворе $\text{O}_2/1 \text{ M NaOH}$ при 10 мВ с^{-1} и 1600 об мин^{-1} . Загрузки оксида и углерода $91 \text{ мкг см}^{-2}_{\text{geo}}$.

Дополнительную информацию о происходящих процессах могут дать эксперименты на ВДЭК. На рисунке 3.67а приведены транзиенты тока на композиции $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{Сибунит-152}$ и индивидуальном углеродном материале, по-

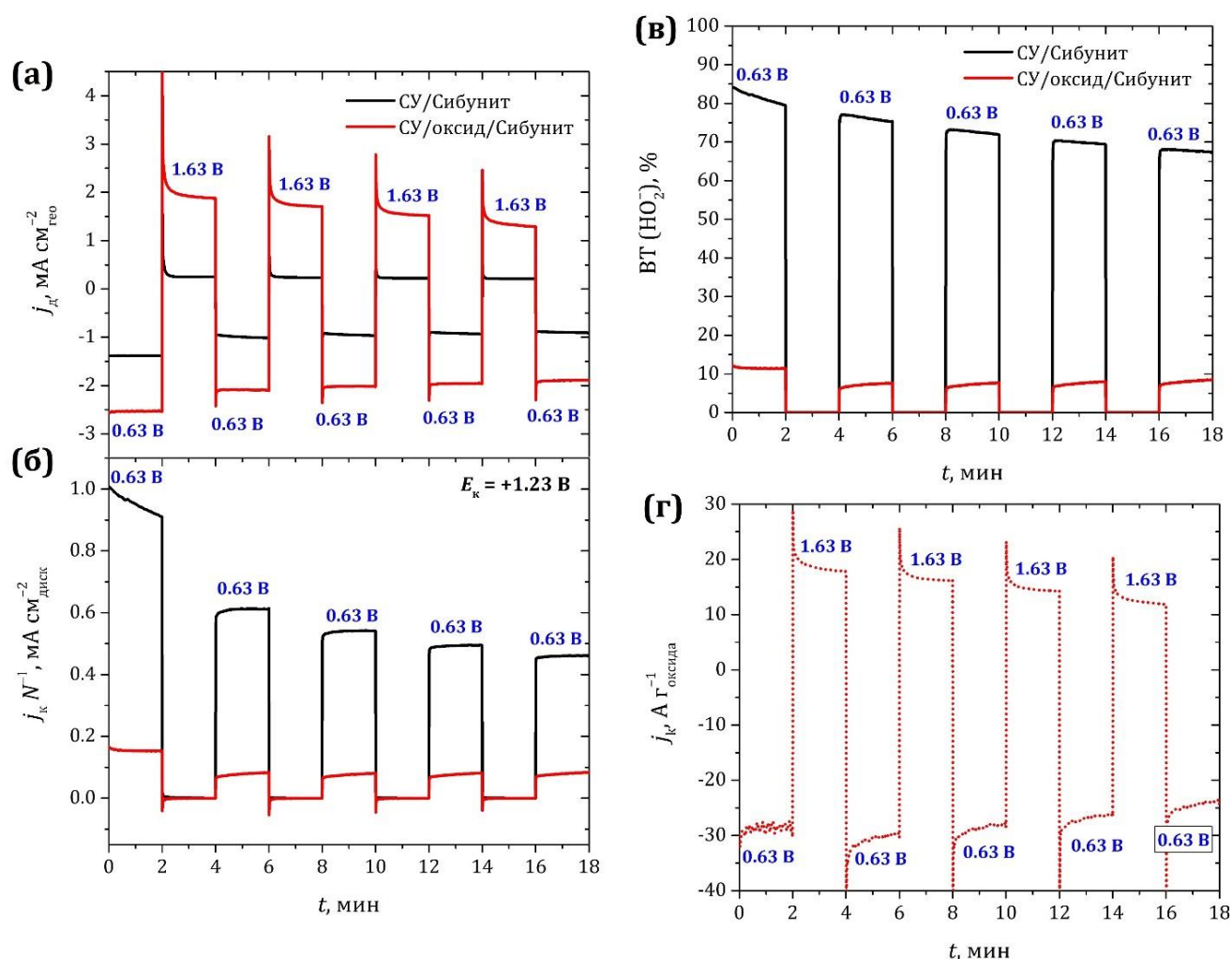


Рисунок 3.67. Транзиенты тока композиций $\text{Cu}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{Сибунит-152}/\text{Na}^+\text{Nafion}$ и $\text{Cu}/\text{Сибунит-152}/\text{Na}^+\text{Nafion}$ в растворе $\text{O}_2/1$ М NaOH при $E_d = +0.63$ или $+1.63$ В (ОВЭ) и 1600 об мин⁻¹: (а) токи на диске; (б) токи на кольце при $+1.23$ В (ОВЭ); (в) $\text{BT}(\text{HO}_2^-)$; (г) кинетические токи КВК и АВК. Загрузки оксида и углерода 91 $\text{мкг см}^{-2}_{\text{гео}}$.

переменно зарегистрированные при потенциалах КВК (+0.63 В) и АВК (+1.63 В). Соответствующие токи на кольцевом электроде ($E_k = +1.23$ В) приведены на рисунке 3.67б. Как можно видеть, первоначальная анодная поляризация приводит к резкому снижению не только токов КВК на дисковом электроде, но и токов окисления HO_2^- на кольцевом. Соответствующий $\text{BT}(\text{HO}_2^-)$ на Сибуните-152 постепенно снижается после наложения очередного потенциала АВК (рисунок 3.67в). Можно заключить, что анодная поляризация углеродного материала одновременно приводит как к снижению его активности в КВК, так и к ускорению разложения HO_2^- на нём. Увеличение скорости разложения гидропероксид-иона в щелочной среде на углеродных материалах, подвергнутых окислительной предобработке, наблюдали также в ра-

ботах [7,33]. В случае оксид/углеродной композиции ВТ(HO_2^-) заметно уменьшается после первоначальной анодной поляризации, после чего изменяется слабо (рисунок 3.67в). На рисунке 3.67г приведены кинетические токи оксидного катализатора в обеих кислородных реакциях, исправленные на вклад добавки. Как можно видеть, активность перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ в реакции КВК медленно снижается после очередного перехода к потенциалу АВК.

Таким образом, на снижение активности оксид/углеродных композиций в КВК после проведения реакции АВК оказывает существенное влияние природа используемой углеродной добавки. Дальнейшие исследования в этом направлении по-прежнему остаются актуальными для развития регенеративных электрохимических устройств.

Основные результаты и выводы работы

1. Метод ВДЭК применим для количественного исследования реакции АВК только при условии использования малых загрузок катализатора или невысоких перенапряжений. Газовыделение является основной причиной, приводящей к снижению наблюдаемого $ВТ(O_2)$. Потенциодинамический режим предпочтителен для определения активности катализаторов, в то время как потенциостатический – для определения $ВТ(O_2)$. Активность катализаторов в реакции АВК, определённая с учётом коррекции омических потерь и нормированная на единицу массы катализатора, не зависит от загрузки в широком интервале загрузок.

2. Методом ВДЭК доказано, что серебро не может использоваться в качестве проводящей добавки для катализаторов АВК из-за образования на поверхности оксидных слоёв с недостаточной проводимостью.

3. Устойчивость углеродных материалов к анодному окислению коррелирует со степенью их упорядоченности только при тех потенциалах, при которых плотность парциального тока реакции АВК мала. В противном случае устойчивость углеродных материалов к окислению находится в обратной зависимости от скорости выделения кислорода. В присутствии оксидного катализатора АВК устойчивость углеродных материалов к окислению повышается – это соответствует предположению о том, что активные интермедиаты АВК вместо окисления углеродной поверхности претерпевают дальнейшие превращения на поверхности оксидного катализатора.

4. Фактором, определяющим активность индивидуальных и смешанных перовскитных катализаторов на основе Mn и Co, в реакции КВК является число перезаряжаемых катионов Mn, а в реакции АВК – число перезаряжаемых катионов Co. Активность лишь некоторых перовскитов в реакциях КВК и АВК коррелирует с числом кислородных вакансий в исходных материалах. Отклонения от этой корреляции предположительно обусловлены изменением кислородной стехиометрии в условиях протекания обеих реакций.

5. Обратимая интеркаляция/деинтеркаляция кислорода в решётку Co-содержащих перовскитов происходит не только в условиях АВК, но и при более низких потенциалах. Даны оценки изменений кислородной стехиометрии, показано, что эти изменения особенно велики для кислород-дефицитных перовскитов.

6. Активность перовскитов в реакции КВК снижается после выделения на них кислорода. Показано, что снижение активности в первую очередь происходит из-за окисления углеродной добавки. Обнаружено, что природа углеродной добавки оказывает существенное влияние на эффективность бифункционального катализа кислородных реакций на исследованных перовскитных материалах.

Список сокращений и условных обозначений

Аббревиатуры:

- АВК – анодное выделение кислорода
- БЭТ – метод Брунауэра, Эммета и Теллера
- ВДЭ – вращающийся дисковый электрод
- ВДЭК – вращающийся дисковый электрод с кольцом
- ВКЭ – вращающийся кольцевой электрод
- ВТ – выход по току
- ДЭС – двойной электрический слой
- КВК – катодное восстановление кислорода
- ОВЭ – обратимый водородный электрод
- ПРЦ – потенциал разомкнутой цепи
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РГЭ – регенеративный топливный элемент
- СВЭ – стандартный водородный электрод
- СУ – стеклоуглерод
- СХПЭЭ – спектроскопия или спектр характеристических потерь энергии электронами
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ТЭ – топливный элемент
- ТФП – теория функционала плотности
- УРГЭ – унифицированный регенеративный топливный элемент
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия или вольтамперограмма
- ЭЛ – электролизёр
- ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Сокращения:

- адс. – адсорбированный
- внешн. – внешний
- внутр. – внутренний
- гео. – геометрический

дек. – декада

ист. – истинный

отн. – относительно

С.О. – степень окисления

теор. – теоретический

уд. – удельный

экв. – эквивалентный

эксп. – экспериментальный

Латинские обозначения величин:

b – тафелевский наклон

C – поляризационная ёмкость

$C_{\text{баз}}$ – «двойнослойная» ёмкость базисной грани углеродного материала

$C_{\text{бок}}$ – «двойнослойная» ёмкость боковой грани углеродного материала

$C_{\text{дэс}}$ – двойнослойная ёмкость

c – молярная концентрация

d – диаметр

d_{002} – межплоскостное расстояние в углеродном материале

d_1 – диаметр дискового электрода

d_2 – внутренний диаметр кольцевого электрода

d_3 – внешний диаметр кольцевого электрода

D – коэффициент диффузии

E – электродный потенциал

E_f – формальный потенциал

E_d – потенциал дискового электрода

E_k – потенциал кольцевого электрода

E^0 – стандартный электродный потенциал

$E_{\text{кат. гр.}}$ – потенциал катодной границы ЦВА

$E_{\text{кат. пика}}$ – потенциал катодного пика на ЦВА

$E_{\text{ан. гр.}}$ – потенциал анодной границы ЦВА

$E_{\text{ан. пика}}$ – потенциал анодного пика на ЦВА

ΔE – ширина интервала потенциалов, в котором зарегистрирована ЦВА

F – постоянная Фарадея

ΔG – изменение энергии Гиббса хемосорбции интермедиатов КВК

iR – омический скачок потенциала

i – ток

j – плотность тока

j_d – плотность предельного диффузионного тока

j_d – плотность тока на дисковом электроде

j_k – плотность тока на кольцевом электроде

$j_{кин}$ – плотность кинетического тока

L_a и L_c – размеры областей когерентного рентгеновского рассеяния на углеродном материале в направлениях, параллельном и перпендикулярном графеновым плоскостям соответственно

n_{Mn} – стехиометрическое число атомов Mn в элементарной ячейке перовскита

n_{Co} – стехиометрическое число атомов Co в элементарной ячейке перовскита

$n_{КВК}$ – общее число электронов, переносимых в реакции КВК

Q – заряд

$Q_{быстр.}$ – экстраполированный заряд, обусловленный протеканием быстрых процессов

$Q_{Mn}^{быстр.}$ – парциальный заряд, обусловленный перезаряджением Mn активных центров на поверхности перовскитов

$Q_{Co}^{быстр.}$ – парциальный заряд, обусловленный перезаряджением Co активных центров на поверхности перовскитов

$Q_{медл.}$ – экстраполированный заряд, обусловленный протеканием медленных процессов

$Q_{(+)}$ – заряд, отвечающий анодной ветви ЦВА

$Q_{(-)}$ – заряд, отвечающий катодной ветви ЦВА

$Q_{ср.}$ – среднее значение $Q_{(+)}$ и $Q_{(-)}$

R – универсальная газовая постоянная

r – коэффициент линейной аппроксимации Пирсона

S – площадь поверхности

t – время

$t^{\circ}\text{C}$ – температура, $^{\circ}\text{C}$

T – абсолютная температура

V – объём

Греческие обозначения величин:

δ – стехиометрическое число кислородных вакансий в элементарной ячейке оксидного катализатора

$\Delta\delta$ – изменение δ в процессе кислородной деинтеркаляции/интеркаляции

η – перенапряжение

θ – доля базисных граней на углеродной поверхности

ν – кинематическая вязкость раствора

ρ – удельное сопротивление

σ – удельная электропроводность

v – скорость развёртки потенциала

$\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ – диффузионный скачок потенциала

ω – частота вращения электрода

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность Г.А. Цирлиной, Е.Р. Савиновой, С.Я. Истомину, Е.В. Антипову, А.Е. Баранчикову, П.А. Симонову, Г. Керангевен, К. Улак, А. Рябовой и Л. Вану за синтез, характеристику углеродных или оксидных материалов и участие в обсуждении результатов работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Россия) и CNRS (Франция) в рамках совместного проекта ERA.NET.RUS.PLUS ID 270, а также посольства Франции в Москве (стипендия им. Вернадского для совместной аспирантуры).

Список литературы

1. Gasik M. Materials for fuel cells. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008. P. 6–63, 127.
2. Grove W.R. LXXII. On a gaseous voltaic battery // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. 1842. Vol. 21, № 140. P. 417–420.
3. Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications / ed. Vielstich W. et al. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. P. 845, 1526.
4. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010). Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2010. P. 8–20, 12–41, 12–46.
5. Kinoshita K. Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties / ed. Kinoshita K. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley and Sons, 1988. P. 293–315, 334–337.
6. Данлэп У. Введение в физику полупроводников / под ред. Бонч-Бруевича В.Л. Москва: Изд-во ин. лит-ры, 1959. С. 293–294.
7. Horita K., Nishibori Y., Ohshima T. Surface modification of carbon black by anodic oxidation and electrochemical characterization // Carbon. 1996. Vol. 34, № 2. P. 217–222.
8. Ryden W.D., Lawson A.W., Sartain C.C. Electrical Transport Properties of IrO_2 and RuO_2 // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 1, № 4. P. 1494–1500.
9. Пергамент А.Л. и др. Фазовый переход металл-изолятор и электрическое переключение в диоксиде марганца // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, № 12. С. 2354–2358.
10. Bockris J.O., Otagawa T. The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131, № 2. P. 290–302.
11. Трунов А.М. К проблеме электровосстановления кислорода на окисных катализаторах. Термодинамические аспекты механизма ионизации кислорода // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 7. С. 1051–1054.
12. Chen M. et al. Nanocarbon/oxide composite catalysts for bifunctional oxygen reduction and evolution in reversible alkaline fuel cells: A mini review // J. Power Sources. 2018. Vol. 375. P. 277–290.

13. Mohamed R. et al. Electrocatalysis of Perovskites: The Influence of Carbon on the Oxygen Evolution Activity // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162, № 6. P. F579–F586.
14. Trogadas P., Fuller T.F., Strasser P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion // Carbon. 2014. Vol. 75. P. 5–42.
15. Alexander C.T. et al. Role of the Carbon Support on the Oxygen Reduction and Evolution Activities in LaNiO_3 Composite Electrodes in Alkaline Solution // ACS Appl. Energy Mater. 2018. Vol. 1, № 4. P. 1549–1558.
16. Poux T. et al. Dual role of carbon in the catalytic layers of perovskite/carbon composites for the electrocatalytic oxygen reduction reaction // Catal. Today. 2012. Vol. 189, № 1. P. 83–92.
17. Ryabova A.S. et al. Rationalizing the Influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox Transition on the Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides in the Oxygen Reduction Reaction // Electrochim. Acta. 2016. Vol. 187. P. 161–172.
18. Suntivich J. et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries // Nat. Chem. 2011. Vol. 3. P. 546.
19. Kéranguéven G., Royer S., Savinova E. Synthesis of efficient Vulcan– LaMnO_3 perovskite nanocomposite for the oxygen reduction reaction // Electrochem. commun. 2015. Vol. 50. P. 28–31.
20. Kuo C.-H. et al. Understanding the Role of Gold Nanoparticles in Enhancing the Catalytic Activity of Manganese Oxides in Water Oxidation Reactions // Angew. Chemie. 2015. Vol. 54, № 8. P. 2345–2350.
21. Li T. et al. Composition-dependent electro-catalytic activities of covalent carbon– LaMnO_3 hybrids as synergistic catalysts for oxygen reduction reaction // Electrochim. Acta. 2016. Vol. 198. P. 115–126.
22. Ohbayashi H., Kudo T., Gejo T. Crystallographic, Electric and Thermochemical Properties of the Perovskite-Type $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln: Lanthanoid Element) // Jpn. J. Appl. Phys. 1974. Vol. 13, № 1. P. 1–7.
23. Li K. et al. Metal-defected spinel $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ with octahedral Mn-enriched surface for highly efficient oxygen reduction reaction // Appl. Catal. B Environ. 2019. Vol. 244. P. 536–545.
24. Рох Б., Макдональд Д.Д. Влияние кислородных вакансий в анодных пленках оксида титана на кинетику реакций кислородного электрода // Электрохимия.

2007. T. 43, № 2. С. 131–142.
25. Leclanché G. Quelques observations sur l'emploi des piles électriques. (Monographie imprimée). Paris: Typographie de Hennuyer et fils, 1867. P. 1–8.
 26. Kim J.S. et al. Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction // *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol. 8, № 11. P. 1702774.
 27. Malkhandi S. et al. Electrocatalytic Activity of Transition Metal Oxide-Carbon Composites for Oxygen Reduction in Alkaline Batteries and Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160, № 9. P. F943–F952.
 28. Chen D. et al. Nonstoichiometric Oxides as Low-Cost and Highly-Efficient Oxygen Reduction/Evolution Catalysts for Low-Temperature Electrochemical Devices // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 18. P. 9869–9921.
 29. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. Москва: Наука, 1984. С. 68–101.
 30. Serp P., Figueiredo J.L. Carbon Materials for Catalysis // *Carbon Materials for Catalysis* / ed. Serp P., Figueiredo J.L. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008. P. 131–218.
 31. McCreery R.L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108, № 7. P. 2646–2687.
 32. Дрибинский А.В., Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А. Исследование структуры и капиллярных свойств углеродных материалов. Влияние различных обработок угля // *Электрохимия*. 1985. Т. 21, № 9. С. 1252–1255.
 33. Li X., Horita K. Electrochemical characterization of carbon black subjected to RF oxygen plasma // *Carbon*. 2000. Vol. 38, № 1. P. 133–138.
 34. Ермакова А.С. и др. Окислительно-восстановительная функционализация углеродных электродов электрохимических конденсаторов // *Электрохимия*. 2017. Т. 53, № 6. С. 687–693.
 35. Schulenburg H. et al. 3D Imaging of Catalyst Support Corrosion in Polymer Electrolyte Fuel Cells // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 29. P. 14236–14243.
 36. Lafforgue C. et al. Accelerated Stress Test of Pt/C Nanoparticles in an Interface with an Anion-Exchange Membrane—An Identical-Location Transmission Electron Microscopy Study // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8, № 2. P. 1278–1286.
 37. Macauley N. et al. Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accel-

- erated Stress Tests // J. Electrochem. Soc. 2018. Vol. 165, № 6. P. F3148–F3160.
38. Binder H. et al. Über die anodische oxydation von aktivkohlen in wässrigen elektrolyten // Electrochim. Acta. 1964. Vol. 9, № 3. P. 255–274.
 39. Inzelt G. Standard Potentials // Encyclopedia of Electrochemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. P. 45.
 40. Коханов Г.Н., Милова Н.Г. Влияние pH на процесс анодного окисления графита // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 1. С. 93–96.
 41. Коханов Г.Н., Милова Н.Г. Влияние pH на кинетику выделения кислорода на графитовом аноде // Электрохимия. 1970. Т. 6, № 1. С. 73–77.
 42. Нго Дай Вьет, Кокоулина Д.В., Кришталик Л.И. Исследование электрохимического окисления графитового анода. III. Состав анодных продуктов в зависимости от состояния поверхности анода и его поляризационных характеристик // Электрохимия. 1972. Т. 8, № 3. С. 384–387.
 43. Ross P.N., Sokol H. The Corrosion of Carbon Black Anodes in Alkaline Electrolyte: I. Acetylene Black and the Effect of Cobalt Catalyzation // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131, № 8. P. 1742–1750.
 44. Dhooge P.M., Park S. Electrochemistry of Coal Slurries III . FTIR Studies of Electrolysis of Coal // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130, № 7. P. 1539–1542.
 45. Шапранов В.В., Ярошенко А.П., Кучеренко В.А. Анодное окисление графита до меллитовой кислоты // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 9. С. 1130–1135.
 46. Artyushkova K. et al. Structure-to-property relationships in fuel cell catalyst supports: Correlation of surface chemistry and morphology with oxidation resistance of carbon blacks // J. Power Sources. 2012. Vol. 214. P. 303–313.
 47. Pérez-Rodríguez S. et al. Stability and catalytic properties of nanostructured carbons in electrochemical environments // J. Catal. 2017. Vol. 355. P. 156–166.
 48. Alegre C., Sebastián D., Lázaro M.J. Carbon xerogels electrochemical oxidation and correlation with their physico-chemical properties // Carbon. 2019. Vol. 144. P. 382–394.
 49. Pérez-Rodríguez S., Sebastián D., Lázaro M.J. Electrochemical oxidation of ordered mesoporous carbons and the influence of graphitization // Electrochim. Acta. 2019. Vol. 303. P. 167–175.
 50. Cherstiouk O. V et al. Microstructure effects on the electrochemical corrosion of car-

- bon materials and carbon-supported Pt catalysts // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55, № 28. P. 8453–8460.
51. Cherstiouk O. V et al. Electrocorrosion properties of multiwall carbon nanotubes // *Phys. Status Solidi B*. 2010. Vol. 247, № 11-12. P. 2738–2742.
 52. Южанина А.В. и др. Исследование электрохимического окисления углеродных материалов // *Электрохимия*. 1979. Т. 15, № 3. С. 308–314.
 53. Ross P.N., Sattler M. The Corrosion of Carbon Black Anodes in Alkaline Electrolyte: III. The Effect of Graphitization on the Corrosion Resistance of Furnace Blacks // *J. Electrochem. Soc.* 1988. Vol. 135, № 6. P. 1464–1470.
 54. Yi Y. et al. Electrochemical Degradation of Multiwall Carbon Nanotubes at High Anodic Potential for Oxygen Evolution in Acidic Media // *ChemElectroChem*. 2015. Vol. 2, № 12. P. 1929–1937.
 55. McBreen J. et al. Carbon supports for phosphoric acid fuel cell electrocatalysts: alternative materials and methods of evaluation // *J. Appl. Electrochem.* 1981. Vol. 11, № 6. P. 787–796.
 56. Filimonenkov I.S. et al. Carbon nanotube cloth for electrochemical charge storage in aqueous media // *J. Electroanal. Chem.* 2018. Vol. 827. P. 58–63.
 57. Giordano N. et al. Relationship between physicochemical properties and electrooxidation behaviour of carbon materials // *Electrochim. Acta*. 1991. Vol. 36, № 13. P. 1931–1935.
 58. Obradović M.D. et al. A comparative study of the electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon black // *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 634, № 1. P. 22–30.
 59. Obradović M.D. The electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon XC-72R and their application as Pt supports // *J. Serbian Chem. Soc.* 2010. Vol. 75, № 10. P. 1435–1439.
 60. Тан Ё. и др. Сравнительное исследование трех видов коммерческого углерода для применения в суперконденсаторах // *Электрохимия*. 2015. Т. 51, № 1. С. 89–98.
 61. Кукушкина И.А., Штейнберг Г.В. Кинетика восстановления кислорода в растворах со средними значениями pH на активных углях с различными свойствами поверхности // *Электрохимия*. 1987. Т. 23, № 5. С. 632–637.

62. Южанина А.В. и др. Исследование электрохимического поведения углеродных материалов в условиях работы свинцового аккумулятора // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 10. С. 1259–1264.
63. Yi Y. et al. Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode // Catal. Today. 2017. Vol. 295. P. 32–40.
64. Choo H.-S. et al. Mechanism for Electrochemical Oxidation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite in Sulfuric Acid Solution // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154, № 10. P. B1017–B1023.
65. Загудаева Н.М. Определение поверхностных кислородсодержащих групп на дисперсных углеродных материалах // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 12. С. 1697–1699.
66. Kinoshita K., Bett J.A.S. Potentiodynamic analysis of surface oxides on carbon blacks // Carbon. 1973. Vol. 11, № 4. P. 403–411.
67. Thorogood C.A. et al. Differentiating between ortho- and para-Quinone Surface Groups on Graphite, Glassy Carbon, and Carbon Nanotubes Using Organic and Inorganic Voltammetric and X-ray Photoelectron Spectroscopy Labels // Chem. Mater. 2007. Vol. 19, № 20. P. 4964–4974.
68. Arikado T. et al. The anodic polarization characteristics of the graphite in alkaline solution // Electrochim. Acta. 1976. Vol. 21, № 8. P. 551–555.
69. Gusmão R. et al. Role of Carbonaceous Fragments on the Functionalization and Electrochemistry of Carbon Materials // ChemElectroChem. 2016. Vol. 3, № 12. P. 2138–2145.
70. Randin J.-P., Yeager E. Differential capacitance study on the basal plane of stress-annealed pyrolytic graphite // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1972. Vol. 36, № 2. P. 257–276.
71. Rice R.J., McCreery R.L. Quantitative relationship between electron transfer rate and surface microstructure of laser-modified graphite electrodes // Anal. Chem. 1989. Vol. 61, № 15. P. 1637–1641.
72. Modestov A.D., Gun J., Lev O. Graphite photoelectrochemistry 2. Photoelectrochemical studies of highly oriented pyrolytic graphite // J. Electroanal. Chem. 1999. Vol. 476, № 2. P. 118–131.
73. Randin J.-P., Yeager E. Differential capacitance study on the edge orientation of pyro-

- lytic graphite and glassy carbon electrodes // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1975. Vol. 58, № 2. P. 313–322.
74. Ryabova A.S. et al. Further insights into the role of carbon in manganese oxide/carbon composites in the oxygen reduction reaction in alkaline media // Electrochim. Acta. 2017. Vol. 246. P. 643–653.
 75. Rabbow T.J., Whitehead A.H. Deconvolution of electrochemical double layer capacitance between fractions of active and total surface area of graphite felts // Carbon. 2017. Vol. 111. P. 782–788.
 76. Бурштейн Р.Х., Вилинская В.С., Загудаева Н.М. Адсорбция кислорода и водорода на активированном угле, саже и графите // Электрохимия. 1974. Т. 10, № 7. С. 1094–1097.
 77. Загудаева Н.М. и др. Влияние кристаллической структуры углеродистых материалов на их адсорбционные свойства // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 3. С. 467–469.
 78. Соляникова А.С. и др. Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 5. С. 470–479.
 79. Вольфович Ю.М. и др. Измерение разными методами удельной поверхности углеродных наноматериалов // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 11. С. 1222–1224.
 80. Asset T. et al. Porous Hollow PtNi/C Electrocatalysts: Carbon Support Considerations To Meet Performance and Stability Requirements // ACS Catal. 2018. Vol. 8, № 2. P. 893–903.
 81. Lu X. et al. Graphene-Like Carbon Derived from Macadamia Nut Shells for High-Performance Supercapacitor // Russ. J. Electrochem. 2019. Vol. 55, № 3. P. 242–246.
 82. Вольфович Ю.М., Мазин В.М., Уриссон Н.А. Исследование работы двойнослойных конденсаторов на основе углеродных материалов // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 8. С. 825–832.
 83. Фиалков А.С. Углерод в химических источниках тока // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 4. С. 389–413.
 84. Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. Электрохимические конденсаторы // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 9. С. 1043–1068.
 85. Li J. et al. Influence of KOH activation techniques on pore structure and electrochem-

- ical property of carbon electrode materials // J. Cent. South Univ. Technol. 2006. Vol. 13, № 4. P. 360–366.
86. Богдановская В.А. и др. Наноразмерные катализаторы электровосстановления кислорода на основе углеродных материалов, промотированных пиррополимером тетра(пара-метоксифенил)порфирина кобальта // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 3. С. 316–325.
 87. Вольфович Ю.М. и др. Углеродные электроды с большой псевдоемкостью для суперконденсаторов // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 4. С. 467–477.
 88. Ashton S.J., Arenz M. Comparative DEMS study on the electrochemical oxidation of carbon blacks // J. Power Sources. 2012. Vol. 217. P. 392–399.
 89. Жен Х.Я., Ю А.М., Ма К.А. Влияние характеристик пор на электрохимическую емкость активированных углей // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 12. С. 1294–1302.
 90. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. 2-е изд. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 76.
 91. Мокроусов Л.Н., Уриссон Н.А., Штейнберг Г.В. Исследование гидрофобных свойств угольных материалов методом кривых заряжения // Электрохимия. 1973. Т. 9, № 5. С. 683–686.
 92. Gagnon E.G. The Triangular Voltage Sweep Method for Determining Double-Layer Capacity of Porous Electrodes: IV. Porous Carbon in Potassium Hydroxide // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol. 122, № 4. P. 521–525.
 93. Jurewicz J. Einfluss der fluoridionen auf die anodische graphitoxydation bei der chlorkalielektrolyse // Electrochim. Acta. 1983. Vol. 28, № 11. P. 1501–1505.
 94. Дрибинский А.В. и др. Анодное поведение углеродных материалов в присутствии катионов щелочно-земельных металлов // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 10. С. 1419.
 95. Kinoshita K., Bett J. Electrochemical oxidation of carbon black in concentrated phosphoric acid at 135°C // Carbon. 1973. Vol. 11, № 3. P. 237–247.
 96. Захаркин Г.И., Тарасевич М.Р., Бурштейн Р.Х. Изучение реакций кислорода и перекиси водорода с помощью O^{18} . IV. Механизм разложения перекиси водорода на различных углеродистых материалах // Электрохимия. 1974. Т. 10, № 12. С.

- 1811–1817.
97. Mulcahy M.F.R., Young B.C. The reaction of hydroxyl radicals with carbon at 298 K // Carbon. 1975. Vol. 13, № 2. P. 115–124.
 98. Бардина Н.Г., Кришталик Л.И. Кинетика выделения кислорода на графите при низких анодных потенциалах // Электрохимия. 1966. Т. 2, № 2. С. 216–221.
 99. Коханов Г.Н. К вопросу об анодном выделении кислорода на графите // Электрохимия. 1971. Т. 7, № 11. С. 1606–1609.
 100. Wu T. et al. The electrochemical corrosion of an air thermally-treated carbon fiber cloth electrocatalyst with outstanding oxygen evolution activity under alkaline conditions // Chem. Commun. 2019. Vol. 55, № 16. P. 2344–2347.
 101. Semikolenov V.A., Litvak G.S., Plaksin G. V. Effect of microstructure on the oxidation resistance of porous carbon materials in air // Inorg. Mater. 2000. Vol. 36, № 6. P. 591–594.
 102. Vander Wal R.L., Tomasek A.J. Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure // Combust. Flame. 2003. Vol. 134, № 1. P. 1–9.
 103. Gaddam C.K. et al. Reconciliation of carbon oxidation rates and activation energies based on changing nanostructure // Carbon. 2016. Vol. 98. P. 545–556.
 104. Справочник химика. Т. III. 2-е изд. / ред. Никольский Б.П. Москва, Ленинград: Химия, 1965. С. 740–754, 782, 785, 828.
 105. Cao X. et al. Surface modification of MnCo_2O_4 with conducting polypyrrole as a highly active bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction // Electrochim. Acta. 2015. Vol. 180. P. 788–794.
 106. Zhang Y.-Q. et al. A rational design for enhanced oxygen reduction: Strongly coupled silver nanoparticles and engineered perovskite nanofibers // Nano Energy. 2017. Vol. 38. P. 392–400.
 107. Park S.-A. et al. Bifunctional enhancement of oxygen reduction reaction activity on Ag catalysts due to water activation on LaMnO_3 supports in alkaline media // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. P. 13552.
 108. Sun S. et al. Oxygen reduction reaction catalysts of manganese oxide decorated by silver nanoparticles for aluminum-air batteries // Electrochim. Acta. 2016. Vol. 214. P. 49–55.
 109. Wang Y. et al. One-pot synthesis of $\text{Ag-CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ as efficient catalyst for oxygen re-

- duction in alkaline media // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41, № 47. P. 22547–22553.
110. Wittmaier D. et al. Modified carbon-free silver electrodes for the use as cathodes in lithium–air batteries with an aqueous alkaline electrolyte // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 265. P. 299–308.
 111. Amin H.M.A. et al. A Highly Efficient Bifunctional Catalyst for Alkaline Air-Electrodes Based on a Ag and Co_3O_4 Hybrid: RRDE and Online DEMS Insights // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 151. P. 332–339.
 112. Amin H.M.A. et al. A Carbon-Free Ag– Co_3O_4 Composite as a Bifunctional Catalyst for Oxygen Reduction and Evolution: Spectroscopic, Microscopic and Electrochemical Characterization // *Electrocatalysis*. 2017. Vol. 8, № 6. P. 540–553.
 113. Yang Y. et al. Carbon-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7, № 37. P. 20607–20611.
 114. Goh F.W.T. et al. Ag nanoparticle-modified MnO_2 nanorods catalyst for use as an air electrode in zinc–air battery // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 114. P. 598–604.
 115. Hu J. et al. Silver decorated LaMnO_3 nanorod/graphene composite electrocatalysts as reversible metal-air battery electrodes // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 402. P. 61–69.
 116. Yan K.-L. et al. Boosting Electrocatalytic Activity of Binary Ag-Fe-doped Co_2P Nanospheres as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 249. P. 16–25.
 117. Wittmaier D. et al. Highly Stable Carbon-Free Ag/ Co_3O_4 -Cathodes for Lithium-Air Batteries: Electrochemical and Structural Investigations // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, № 19. P. 1500763.
 118. Осипчук Н.Ю., Дунаева Т.И., Скалозубов М.Ф. О влиянии кислорода на процессы анодного окисления серебра в щелочи // *Электрохимия*. 1971. Т. 7, № 1. С. 106–109.
 119. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. Исследование анодного окисления и пассивации серебра в растворе щелочи методом фотоэлектрической поляризации // *Электрохимия*. 1971. Т. 7, № 10. С. 1415–1418.
 120. Брайнина Х.З. Об ‘обратных’ пиках на поляризационных кривых // *Электрохимия*. 1980. Т. 16, № 5. С. 678–681.
 121. Le Blanc M., Sachse H. Die Elektronenleitfähigkeit von festen Oxyden verschiedener

Valenzstufen // Phys. Zs. 1931. Vol. 32, № 22. P. 887–889.

122. Нейдинг А.Б., Казарновский И.А. О природе высшего окисла серебра // Докл. АН СССР. 1951. Т. 78, № 4. С. 713–716.
123. Jones P., Thirsk H.R. An electrochemical and structural investigation of the processes occurring at silver anodes in sulphuric acid // Trans. Faraday Soc. 1954. Vol. 50. P. 732–739.
124. Завгородняя Е.Ф., Инютина Т.Ю., Поваров Ю.М. Исследование кинетики растворения окиси серебра в растворе щелочи // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 3. С. 388–390.
125. Miller B. Rotating Ring-Disk Study of the Silver Electrode in Alkaline Solution // J. Electrochem. Soc. 1970. Vol. 117, № 4. P. 491–499.
126. Введенский А.В., Грушевская С.Н., Кудряшов Д.А. Циклическая хроноамперометрия ВДЭК как метод разделения токов ионизации серебра, образования Ag_2O и его химического растворения в щелочной среде // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 8. С. 1010–1018.
127. Vvedenskii A. et al. Investigation of AG(I) oxide films by combination of it RRDE and photopotential spectroscopy // Surf. Interface Anal. 2008. Vol. 40, № 3-4. P. 636–640.
128. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D. Multicycle chronoammetry of RRDE in the investigation of the anodic oxide formation // Corros. Sci. 2008. Vol. 50, № 2. P. 583–590.
129. Schalenbach M. et al. The Electrochemical Dissolution of Noble Metals in Alkaline Media // Electrocatalysis. 2018. Vol. 9, № 2. P. 153–161.
130. Sasikala N., Ramya K., Dhathathreyan K.S. Bifunctional electrocatalyst for oxygen/air electrodes // Energy Convers. Manag. 2014. Vol. 77. P. 545–549.
131. Xue Y. et al. $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.98}\text{MnO}_3$ perovskite with A-site deficiencies toward oxygen reduction reaction in aluminum-air batteries // J. Power Sources. 2017. Vol. 342. P. 192–201.
132. Fabbri E. et al. Composite Electrode Boosts the Activity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite and Carbon toward Oxygen Reduction in Alkaline Media // ACS Catal. 2014. Vol. 4, № 4. P. 1061–1070.
133. Liu J. et al. Facile preparation of modified carbon black- LaMnO_3 hybrids and the ef-

- fect of covalent coupling on the catalytic activity for oxygen reduction reaction // Chinese J. Catal. 2014. Vol. 35, № 7. P. 1173–1188.
134. Molina-García M.A., Rees N. V. Dual-doped graphene/perovskite bifunctional catalysts and the oxygen reduction reaction // Electrochem. Commun. 2017. Vol. 84. P. 65–70.
 135. Lee D.-G. et al. Conductivity-Dependent Completion of Oxygen Reduction on Oxide Catalysts // Angew. Chemie 2015. Vol. 54, № 52. P. 15730–15733.
 136. Bo X. et al. NiCo₂O₄ spinel/ordered mesoporous carbons as noble-metal free electrocatalysts for oxygen reduction reaction and the influence of structure of catalyst support on the electrochemical activity of NiCo₂O₄ // J. Power Sources. 2015. Vol. 288. P. 1–8.
 137. Molina-García M.A., Rees N. V. Effect of catalyst carbon supports on the oxygen reduction reaction in alkaline media: a comparative study // RSC Adv. 2016. Vol. 6, № 97. P. 94669–94681.
 138. Hu J. et al. Anchoring perovskite LaMnO₃ nanoparticles on biomass-derived N, P co-doped porous carbon for efficient oxygen reduction // Electrochim. Acta. 2018. Vol. 274. P. 40–48.
 139. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. Москва: Наука, 1972. С. 9–221.
 140. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. Москва: Наука, 1987. С. 46–53.
 141. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods : fundamentals and applications. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, 2001. P. 350–352.
 142. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. Vol. 60, № 2. P. 309–319.
 143. Bonnefont A. et al. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides // Curr. Opin. Electrochem. 2019. Vol. 14. P. 23–31.
 144. Багоцкий В.С. и др. Сопоставление скорости адсорбции и катодного восстановления молекулярного кислорода на платиновом электроде в щелочном растворе // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 10. С. 1597–1600.
 145. Wiberg G.K.H., Mayrhofer K.J.J., Arenz M. Investigation of the Oxygen Reduction Ac-

- tivity on Silver – A Rotating Disc Electrode Study // *Fuel Cells*. 2010. Vol. 10, № 4. P. 575–581.
146. Suntivich J. et al. Electrocatalytic Measurement Methodology of Oxide Catalysts Using a Thin-Film Rotating Disk Electrode // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157, № 8. P. B1263–B1268.
 147. Liu Y., Mustain W.E. High Stability, High Activity Pt/ITO Oxygen Reduction Electrocatalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 2. P. 530–533.
 148. Lu Y. et al. Strongly Coupled Pd Nanotetrahedron/Tungsten Oxide Nanosheet Hybrids with Enhanced Catalytic Activity and Stability as Oxygen Reduction Electrocatalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 33. P. 11687–11697.
 149. Elezović N.R. et al. Oxygen reduction at platinum nanoparticles supported on carbon cryogel in alkaline solution // *J. Serbian Chem. Soc.* 2007. Vol. 72, № 7. P. 699–708.
 150. Таммевески К., Тенно Т. Исследование восстановления кислорода на тонкослойном платиновом электроде в щелочном растворе // *Электрохимия*. 1995. Т. 31, № 6. С. 655–659.
 151. Ефремов Б.Н. и др. Устойчивость и электрохимическая активность шпинели Co_3O_4 в щелочном растворе // *Электрохимия*. 1978. Т. 14, № 10. С. 1504–1509.
 152. Тарасевич М.Р. и др. Адсорбция и электровосстановление молекулярного кислорода на окисных катализаторах. III. Химические и электрохимические реакции перекиси водорода на Co_3O_4 в щелочном растворе // *Электрохимия*. 1976. Т. 12, № 2. С. 265–269.
 153. Da Y. et al. A simple approach to tailor OER activity of $\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite catalysts // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 300. P. 85–92.
 154. Ge X. et al. Intrinsically Conductive Perovskite Oxides with Enhanced Stability and Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reactions // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6, № 11. P. 7865–7871.
 155. Retuerto M. et al. Structural effects of LaNiO_3 as electrocatalyst for the oxygen reduction reaction // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. Vol. 203. P. 363–371.
 156. Kuai L. et al. Mesoporous $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskite from spray-pyrolysis with superior performance for oxygen reduction reaction and Zn–air battery // *Nano Energy*. 2018. Vol. 43. P. 81–90.
 157. Xue Y. et al. $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.3-x}\text{Pd}_x)\text{MnO}_3$ as a highly efficient electrocatalyst for oxygen re-

- duction reaction in aluminum air battery // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 230. P. 418–427.
158. Lin H. et al. A highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction: Three-dimensionally ordered macroporous perovskite LaMnO_3 // *J. Power Sources*. 2019. Vol. 412. P. 701–709.
 159. Sun Y.-F. et al. Smart tuning of 3D ordered electrocatalysts for enhanced oxygen reduction reaction // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. Vol. 219. P. 640–644.
 160. Fabbri E. et al. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Activity towards the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media // *ChemElectroChem*. 2014. Vol. 1, № 2. P. 338–342.
 161. Safakas A., Bampos G., Bebelis S. Oxygen reduction reaction on $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite/carbon black electrocatalysts in alkaline medium // *Appl. Catal. B Environ.* 2019. Vol. 244. P. 225–232.
 162. Lu F. et al. Hollow spherical $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite oxide with enhanced catalytic activities for the oxygen reduction reaction // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 271. P. 55–59.
 163. Tulloch J., Donne S.W. Activity of perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ catalysts towards oxygen reduction in alkaline electrolytes // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 188, № 2. P. 359–366.
 164. Li X. et al. Electrocatalytic Activities of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Carbon Composites Toward the Oxygen Reduction Reaction in Concentrated Alkaline Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, № 5. P. A597–A604.
 165. Hyodo T. et al. Praseodymium–calcium manganites ($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) as electrode catalyst for oxygen reduction in alkaline solution // *J. Appl. Electrochem.* 1997. Vol. 27, № 6. P. 745–746.
 166. Tseung A.C.C., Bevan H.L. A reversible oxygen electrode // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1973. Vol. 45, № 3. P. 429–438.
 167. Zhou Y. et al. Superexchange Effects on Oxygen Reduction Activity of Edge-Sharing $[\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_6]$ Octahedra in Spinel Oxide // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, № 11. P. 1705407.
 168. Lee E., Jang J.-H., Kwon Y.-U. Composition effects of spinel $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles on their electrocatalytic properties in oxygen reduction reaction in alkaline media // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 273. P. 735–741.

169. Schöenbein C.F. X. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. 1839. Vol. 14, № 85. P. 43–45.
170. Grove W.R. XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. 1839. Vol. 14, № 86–87. P. 127–130.
171. Seh Z.W. et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design // Science. 2017. Vol. 355, № 6321. P. eaad4998.
172. Nørskov J.K. et al. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 46. P. 17886–17892.
173. Kulkarni A. et al. Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction // Chem. Rev. 2018. Vol. 118, № 5. P. 2302–2312.
174. Anastasijević N.A., Vesović V., Adžić R.R. Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part I. Theory // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1987. Vol. 229, № 1. P. 305–316.
175. Ignaczak A. et al. A scenario for oxygen reduction in alkaline media // Nano Energy. 2016. Vol. 26. P. 558–564.
176. Тарасевич М.Р. Обобщенное кинетическое уравнение электровосстановления молекулярного кислорода // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 8. С. 1208–1212.
177. Zhdanov V.P., Kasemo B. Kinetics of electrochemical O₂ reduction on Pt // Electrochem. Commun. 2006. Vol. 8, № 7. P. 1132–1136.
178. Damjanovic A., Genshaw M.A., Bockris J.O. The Role of Hydrogen Peroxide in Oxygen Reduction at Platinum in H₂SO₄ Solution // J. Electrochem. Soc. 1967. Vol. 114, № 5. P. 466–472.
179. Sepa D.B., Vojnovic M. V, Damjanovic A. Kinetics and mechanism of O₂ reduction at Pt in alkaline solutions // Electrochim. Acta. 1980. Vol. 25, № 11. P. 1491–1496.
180. Sepa D.B. et al. Different views regarding the kinetics and mechanisms of oxygen reduction at Pt and Pd electrodes // Electrochim. Acta. 1987. Vol. 32, № 1. P. 129–134.
181. Андоралов В.М., Тарасевич М.Р., Трипачев О.В. Реакция электровосстановления кислорода на поликристаллическом золоте. Пути превращения пероксида водорода в кислой среде // Электрохимия. 2011. Т. 47, № 12. С. 1420–1430.
182. Трачук С.В. Исследование электровосстановления кислорода на пористых катодах из металлов подгруппы хрома // Ж. физ. химии. 1961. Т. 35, № 1. С. 102–111.

183. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Энергетические факторы в катализе // Усп. химии. 1964. Т. 33, № 5. С. 549–579.
184. Ge X. et al. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 8. P. 4643–4667.
185. Stoerzinger K.A. et al. Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 10. P. 6021–6031.
186. Nikitina V.A. et al. ORR on Simple Manganese Oxides: Molecular-Level Factors Determining Reaction Mechanisms and Electrocatalytic Activity // J. Electrochem. Soc. 2018. Vol. 165, № 15. P. J3199–J3208.
187. Poux T. et al. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction on Perovskite Oxides: Series versus Direct Pathway // ChemPhysChem. 2014. Vol. 15, № 10. P. 2108–2120.
188. Ryabova A.S. et al. Study of Hydrogen Peroxide Reactions on Manganese Oxides as a Tool To Decode the Oxygen Reduction Reaction Mechanism // ChemElectroChem. 2016. Vol. 3, № 10. P. 1667–1677.
189. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers / ed. Zhang J. London: Springer London, 2008. P. 89–134.
190. Yang H., McCreery R.L. Elucidation of the Mechanism of Dioxygen Reduction on Metal-Free Carbon Electrodes // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, № 9. P. 3420–3428.
191. Divišek J., Kastening B. Electrochemical generation and reactivity of the superoxide ion in aqueous solutions // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1975. Vol. 65, № 2. P. 603–621.
192. Davies M.O. et al. The Oxygen Electrode: I. Isotopic Investigation of Electrode Mechanisms // J. Electrochem. Soc. 1959. Vol. 106, № 1. P. 56–61.
193. Zagal J.H., Koper M.T.M. Reactivity Descriptors for the Activity of Molecular Mn_4 Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction // Angew. Chemie 2016. Vol. 55, № 47. P. 14510–14521.
194. Hyodo T. et al. Catalytic Activities of Rare-Earth Manganites for Cathodic Reduction of Oxygen in Alkaline Solution // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143, № 11. P. L266–L267.
195. Stoerzinger K.A. et al. Role of Strain and Conductivity in Oxygen Electrocatalysis on $LaCoO_3$ Thin Films // J. Phys. Chem. Lett. 2015. Vol. 6, № 3. P. 487–492.

196. Zhao H. et al. Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-δ}-multi-layer graphene as a low-cost and synergistic catalyst for oxygen evolution reaction // Carbon. 2015. Vol. 90. P. 122–129.
197. Bick D.S. et al. Stability and Degradation of Perovskite Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction // Electrochim. Acta. 2016. Vol. 218. P. 156–162.
198. Liu X. et al. Nanostructured copper oxide electrodeposited from copper(II) complexes as an active catalyst for electrocatalytic oxygen evolution reaction // Electrochem. Commun. 2014. Vol. 46. P. 1–4.
199. Xiao C. et al. Bifunctional Porous NiFe/NiCo₂O₄/Ni Foam Electrodes with Triple Hierarchy and Double Synergies for Efficient Whole Cell Water Splitting // Adv. Funct. Mater. 2016. Vol. 26, № 20. P. 3515–3523.
200. Ashton S.J. Differential Electrochemical Mass Spectrometry BT - Design, Construction and Research Application of a Differential Electrochemical Mass Spectrometer (DEMS) / ed. Ashton S.J. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. P. 9–27.
201. Macounová K. et al. Parallel oxygen and chlorine evolution on Ru_{1-x}Ni_xO_{2-y} nanostructured electrodes // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53, № 21. P. 6126–6134.
202. Zeradjanin A.R. et al. On the faradaic selectivity and the role of surface inhomogeneity during the chlorine evolution reaction on ternary Ti–Ru–Ir mixed metal oxide electrocatalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16, № 27. P. 13741–13747.
203. Görlin M. et al. Tracking Catalyst Redox States and Reaction Dynamics in Ni–Fe Oxide Hydroxide Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts: The Role of Catalyst Support and Electrolyte pH // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139, № 5. P. 2070–2082.
204. Görlin M. et al. Oxygen Evolution Reaction Dynamics, Faradaic Charge Efficiency, and the Active Metal Redox States of Ni–Fe Oxide Water Splitting Electrocatalysts // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, № 17. P. 5603–5614.
205. Minguzzi A. et al. Screening of Oxygen Evolution Electrocatalysts by Scanning Electrochemical Microscopy Using a Shielded Tip Approach // Anal. Chem. 2008. Vol. 80, № 11. P. 4055–4064.
206. Chen X. et al. Characterisation of bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution by means of SECM // J. Solid State Electrochem. 2016. Vol. 20, № 4. P. 1019–1027.
207. McCrory C.C.L. et al. Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen

- Evolution Reaction // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135, № 45. P. 16977–16987.
208. Li G. et al. New insights into evaluating catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media // Sustain. Energy Fuels. 2018. Vol. 2, № 1. P. 237–251.
 209. Suntivich J. et al. A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles // Science. 2011. Vol. 334, № 6061. P. 1383 LP – 1385.
 210. Dou S. et al. Atomic-Scale CoO_x Species in Metal–Organic Frameworks for Oxygen Evolution Reaction // Adv. Funct. Mater. 2017. Vol. 27, № 36. P. 1702546.
 211. Gao Q. et al. Enhancement of Stability and Activity of MnO_x/Au Electrocatalysts for Oxygen Evolution through Adequate Electrolyte Composition // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 12. P. 7265–7275.
 212. Dresch S. et al. An efficient bifunctional two-component catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution in reversible fuel cells, electrolyzers and rechargeable air electrodes // Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9, № 6. P. 2020–2024.
 213. Swesi A.T., Masud J., Nath M. Nickel selenide as a high-efficiency catalyst for oxygen evolution reaction // Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9, № 5. P. 1771–1782.
 214. Qiu Y., Xin L., Li W. Electrocatalytic Oxygen Evolution over Supported Small Amorphous Ni–Fe Nanoparticles in Alkaline Electrolyte // Langmuir. 2014. Vol. 30, № 26. P. 7893–7901.
 215. Scholz J. et al. Rotating Ring–Disk Electrode Study of Oxygen Evolution at a Perovskite Surface: Correlating Activity to Manganese Concentration // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120, № 49. P. 27746–27756.
 216. Grimaud A. et al. Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyze oxygen evolution // Nat. Chem. 2017. Vol. 9. P. 457.
 217. Kim J. et al. $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ as Oxygen-Deficient Perovskite Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136, № 42. P. 14646–14649.
 218. Danilovic N. et al. Activity–Stability Trends for the Oxygen Evolution Reaction on Monometallic Oxides in Acidic Environments // J. Phys. Chem. Lett. 2014. Vol. 5, № 14. P. 2474–2478.
 219. Cherevko S. et al. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO_2 , Ir, and IrO_2 thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability // Catal. Today. 2016. Vol. 262. P. 170–180.

220. Saveleva V.A. et al. Uncovering the Stabilization Mechanism in Bimetallic Ruthenium–Iridium Anodes for Proton Exchange Membrane Electrolyzers // J. Phys. Chem. Lett. 2016. Vol. 7, № 16. P. 3240–3245.
221. Mefford J.T. et al. Water electrolysis on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite electrocatalysts // Nat. Commun. 2016. Vol. 7. P. 11053.
222. Hu W. et al. Three-dimensional ordered macroporous IrO_2 as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22, № 13. P. 6010–6016.
223. da Silva G.C., Perini N., Ticianelli E.A. Effect of temperature on the activities and stabilities of hydrothermally prepared IrO_x nanocatalyst layers for the oxygen evolution reaction // Appl. Catal. B Environ. 2017. Vol. 218. P. 287–297.
224. Grimaud A. et al. Activation of surface oxygen sites on an iridium-based model catalyst for the oxygen evolution reaction // Nat. Energy. 2016. Vol. 2. P. 16189.
225. Zhou Y. et al. Enlarged Co–O Covalency in Octahedral Sites Leading to Highly Efficient Spinel Oxides for Oxygen Evolution Reaction // Adv. Mater. 2018. Vol. 30, № 32. P. 1802912.
226. Xu X. et al. Co-doping Strategy for Developing Perovskite Oxides as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction // Adv. Sci. 2016. Vol. 3, № 2. P. 1500187.
227. Mamaca N. et al. Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction // Appl. Catal. B Environ. 2012. Vol. 111–112. P. 376–380.
228. Zhao B. et al. A tailored double perovskite nanofiber catalyst enables ultrafast oxygen evolution // Nat. Commun. 2017. Vol. 8. P. 14586.
229. Jung S. et al. Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction // J. Mater. Chem. A. 2016. Vol. 4, № 8. P. 3068–3076.
230. Liu S. et al. Structure-engineered electrocatalyst enables highly active and stable oxygen evolution reaction over layered perovskite $\text{LaSr}_3\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ // Nano Energy. 2017. Vol. 40. P. 115–121.
231. Zhu Y. et al. A High-Performance Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction: $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ // Adv. Mater. 2015. Vol. 27, № 44. P. 7150–7155.
232. Пшеничников А.Г., Казаринов В.Е., Наумов И.П. Проблемы электрокатализа в

- процессах электролиза воды // Электрохимия. 1991. Т. 27, № 12. С. 1555–1578.
233. Fabbri E. et al. Dynamic surface self-reconstruction is the key of highly active perovskite nano-electrocatalysts for water splitting // Nat. Mater. 2017. Vol. 16. P. 925.
 234. Peña N.O. et al. Studying Electrocatalysts in Operando Conditions: Correlating TEM Imaging and X-Ray Spectroscopies // Microsc. Microanal. 2019. Vol. 25, № S1. P. 37–38.
 235. Liu H. et al. Mixed protonic-electronic conducting perovskite oxide as a robust oxygen evolution reaction catalyst // Electrochim. Acta. 2018. Vol. 282. P. 324–330.
 236. Cheng X. et al. Oxygen Evolution Reaction on Perovskites: A Multieffect Descriptor Study Combining Experimental and Theoretical Methods // ACS Catal. 2018. Vol. 8, № 10. P. 9567–9578.
 237. Xu X. et al. Toward Enhanced Oxygen Evolution on Perovskite Oxides Synthesized from Different Approaches: A Case Study of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ // Electrochim. Acta. 2016. Vol. 219. P. 553–559.
 238. Sun H. et al. Multi-active sites derived from a single/double perovskite hybrid for highly efficient water oxidation // Electrochim. Acta. 2019. Vol. 299. P. 926–932.
 239. Zhu K. et al. Oxygen evolution reaction over Fe site of $\text{BaZr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxides // Electrochim. Acta. 2017. Vol. 241. P. 433–439.
 240. Wu X. et al. Perovskite oxide/carbon nanotube hybrid bifunctional electrocatalysts for overall water splitting // Electrochim. Acta. 2018. Vol. 286. P. 47–54.
 241. Liu H. et al. Cation deficiency design: A simple and efficient strategy for promoting oxygen evolution reaction activity of perovskite electrocatalyst // Electrochim. Acta. 2018. Vol. 259. P. 1004–1010.
 242. Miao X. et al. The role of oxygen vacancies in water oxidation for perovskite cobalt oxide electrocatalysts: are more better? // Chem. Commun. 2019. Vol. 55, № 10. P. 1442–1445.
 243. Vignesh A., Prabu M., Shanmugam S. Porous $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ Nanostructures as an Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation and for a Zinc–Air Battery // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8, № 9. P. 6019–6031.
 244. Wang C.C. et al. A highly active and stable $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline media // Electrochim. Acta. 2017. Vol. 246. P. 997–1003.

245. Duan Y. et al. Tailoring the Co 3d-O 2p Covalency in LaCoO₃ by Fe Substitution To Promote Oxygen Evolution Reaction // Chem. Mater. 2017. Vol. 29, № 24. P. 10534–10541.
246. Sun S. et al. Shifting Oxygen Charge Towards Octahedral Metal: A Way to Promote Water Oxidation on Cobalt Spinel Oxides // Angew. Chemie 2019. Vol. 58, № 18. P. 6042–6047.
247. Xing M. et al. Cobalt vanadate as highly active, stable, noble metal-free oxygen evolution electrocatalyst // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2, № 43. P. 18435–18443.
248. Hyun S. et al. The influence of Co₃V₂O₈ morphology on the oxygen evolution reaction activity and stability // Electrochem. Commun. 2016. Vol. 63. P. 44–47.
249. Zhang B. et al. Homogeneously dispersed multimetal oxygen-evolving catalysts // Science. 2016. Vol. 352, № 6283. P. 333 LP – 337.
250. Pearson G. VII. Experiments and observations, made with the view of ascertaining the nature of the gaz produced by passing electric discharges through water // Philos. Trans. R. Soc. London. 1797. Vol. 87. P. 142–158.
251. de Levie R. The electrolysis of water // J. Electroanal. Chem. 1999. Vol. 476, № 1. P. 92–93.
252. Volta A., Banks J. I. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds // Philos. Mag. 1800. Vol. 7, № 28. P. 289–311.
253. Nicholson W., Carlisle A., Mr. Cruickshank. IV. Experiments in galvanic electricity // Philos. Mag. 1800. Vol. 7, № 28. P. 337–347.
254. Man I.C. et al. Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces // ChemCatChem. 2011. Vol. 3, № 7. P. 1159–1165.
255. Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р. Кинетика и механизм реакций электровосстановления и выделения кислорода на кобальтовых шпинелях // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 11. С. 1672–1679.
256. Розенталь К.И., Веселовский В.И. Изучение механизма электрохимического выделения кислорода на платиновом электроде с помощью изотопа кислорода O¹⁸ // Докл. АН СССР. 1956. Т. 111, № 3. С. 637–639.
257. Розенталь К.И., Веселовский В.И. Изучение механизма электрохимического выделения кислорода на серебряном электроде при помощи изотопа кислорода O¹⁸ // Ж. физ. химии. 1961. Т. 35, № 12. С. 2670–2675.

258. Hibbert D.B., Churchill C.R. Kinetics of the electrochemical evolution of isotopically enriched gases. Part 2.— $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ evolution on NiCo_2O_4 and $\text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ in alkaline solution // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1984. Vol. 80, № 7. P. 1965–1975.
259. Amin H.M.A., Baltruschat H. How many surface atoms in Co_3O_4 take part in oxygen evolution? Isotope labeling together with differential electrochemical mass spectrometry // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19, № 37. P. 25527–25536.
260. Han B. et al. Iron-Based Perovskites for Catalyzing Oxygen Evolution Reaction // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 15. P. 8445–8454.
261. Mefford J.T. et al. Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO_3 perovskite pseudocapacitor electrodes // Nat. Mater. 2014. Vol. 13. P. 726.
262. Cao Y. et al. Symmetric/Asymmetric Supercapacitor Based on the Perovskite-type Lanthanum Cobaltate Nanofibers with Sr-substitution. // Electrochim. Acta. 2015. Vol. 178. P. 398–406.
263. Liu Y. et al. Design of Perovskite Oxides as Anion-Intercalation-Type Electrodes for Supercapacitors: Cation Leaching Effect // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8, № 36. P. 23774–23783.
264. Wang X.W. et al. Structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ powder as an electrode material for supercapacitor // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 675. P. 195–200.
265. Shao T. et al. Hollow spherical LaNiO_3 supercapacitor electrode synthesized by a facile template-free method // Mater. Lett. 2017. Vol. 201. P. 122–124.
266. Che W. et al. Perovskite $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ oxide as an anion-intercalated pseudocapacitor electrode // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 731. P. 381–388.
267. Sang Z. et al. Ruddlesden-Popper type $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ oxide as a pseudocapacitor electrode // Mater. Lett. 2018. Vol. 217. P. 23–26.
268. Lang X. et al. Supercapacitor performance of perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // Dalt. Trans. 2017. Vol. 46, № 40. P. 13720–13730.
269. Mantzavinos D. et al. Oxygen stoichiometries in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites at reduced oxygen partial pressures // Solid State Ionics. 2000. Vol. 134, № 1. P. 103–109.
270. Зуев А.Ю. и др. Кислородная нестехиометрия и дефектная структура незамещенного кобальтита $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ // Ж. физ. химии. 2007. Т. 81, № 1. С. 78–82.

271. Mizusaki J. et al. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ // Solid State Ionics. 2000. Vol. 129, № 1. P. 163–177.
272. El-Deab M.S. et al. Enhanced water electrolysis: Electrocatalytic generation of oxygen gas at manganese oxide nanorods modified electrodes // Electrochem. Commun. 2007. Vol. 9, № 8. P. 2082–2087.
273. Yagi S. et al. Covalency-reinforced oxygen evolution reaction catalyst // Nat. Commun. 2015. Vol. 6. P. 8249.
274. Trasatti S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine // Electrochim. Acta. 1984. Vol. 29, № 11. P. 1503–1512.
275. Calle-Vallejo F. et al. Why Is Bulk Thermochemistry a Good Descriptor for the Electrocatalytic Activity of Transition Metal Oxides? // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 2. P. 869–873.
276. Cheng X. et al. Oxygen Evolution Reaction on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Perovskites: A Combined Experimental and Theoretical Study of Their Structural, Electronic, and Electrochemical Properties // Chem. Mater. 2015. Vol. 27, № 22. P. 7662–7672.
277. Abbott D.F. et al. Iridium Oxide for the Oxygen Evolution Reaction: Correlation between Particle Size, Morphology, and the Surface Hydroxo Layer from Operando XAS // Chem. Mater. 2016. Vol. 28, № 18. P. 6591–6604.
278. Куликова Л.Н. и др. Электрохимическое поведение диоксида иридия, модифицированного методом ионной имплантации // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 6. С. 749–753.
279. Mitlitsky F., Myers B., Weisberg A.H. Regenerative Fuel Cell Systems // Energy & Fuels. 1998. Vol. 12, № 1. P. 56–71.
280. Walter K. The Unitized Regenerative Fuel Cell // Science & Technology Review - Lawrence Livermore National Laboratory. 1997. P. 12–14.
281. Jiao Y. et al. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44, № 8. P. 2060–2086.
282. Oh T., Park D., Kim J. CoFe_2O_4 nanoparticles anchored on N/S co-doped mesoporous carbon spheres as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen catalytic reactions // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 5. P. 2645–2655.
283. Ramakrishnan P. et al. Recent Studies on Bifunctional Perovskite Electrocatalysts in Oxygen Evolution, Oxygen Reduction, and Hydrogen Evolution Reactions under

- Alkaline Electrolyte // *Isr. J. Chem.* 2019. Vol. 59, № 8. P. 708–719.
284. Zhao Q. et al. Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117, № 15. P. 10121–10211.
 285. Zhu Y., Zhou W., Shao Z. Perovskite/Carbon Composites: Applications in Oxygen Electrocatalysis // *Small*. 2017. Vol. 13, № 12. P. 1603793.
 286. Gupta S. et al. Bifunctional Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media // *Chem. Asian J.* 2016. Vol. 11, № 1. P. 10–21.
 287. Osgood H. et al. Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media // *Nano Today*. 2016. Vol. 11, № 5. P. 601–625.
 288. Takeguchi T. et al. Layered Perovskite Oxide: A Reversible Air Electrode for Oxygen Evolution/Reduction in Rechargeable Metal-Air Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 30. P. 11125–11130.
 289. Lee D.U. et al. Recent progress and perspectives on bi-functional oxygen electrocatalysts for advanced rechargeable metal–air batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, № 19. P. 7107–7134.
 290. Abraham K.M., Jiang Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, № 1. P. 1–5.
 291. Chen G. et al. Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction — water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells // *Catal. Today*. 2001. Vol. 67, № 4. P. 341–355.
 292. Chen G., Bare S.R., Mallouk T.E. Development of Supported Bifunctional Electrocatalysts for Unitized Regenerative Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149, № 8. P. A1092–A1099.
 293. Binninger T. et al. Thermodynamic explanation of the universal correlation between oxygen evolution activity and corrosion of oxide catalysts // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 12167.
 294. Liu Q., Jin J., Zhang J. NiCo₂S₄@graphene as a Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5, № 11. P. 5002–5008.
 295. Kuang M., Zheng G. Nanostructured Bifunctional Redox Electrocatalysts // *Small*. 2016. Vol. 12, № 41. P. 5656–5675.

296. Fukuta K. Electrolyte materials for AMFCs and AMFC performance // AMFC Workshop. Arlington, 2011.
297. Surovikin V.F. et al. Porous carbonaceous material: pat. US4978649A USA. 1990.
298. Istomin S.Y. et al. Crystal Structure of the Novel Complex Cobalt Oxide $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ // Chem. Mater. 2003. Vol. 15, № 21. P. 4012–4020.
299. Filimonenkov I.S. et al. Rotating ring-disk electrode as a quantitative tool for the investigation of the oxygen evolution reaction // Electrochim. Acta. 2018. Vol. 286. P. 304–312.
300. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73, № 1. P. 373–380.
301. Lippens B.C., de Boer J.H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method // J. Catal. 1965. Vol. 4, № 3. P. 319–323.
302. Wang Z.L., Yin J.S., Jiang Y.D. EELS analysis of cation valence states and oxygen vacancies in magnetic oxides // Micron. 2000. Vol. 31, № 5. P. 571–580.
303. Tan H. et al. Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS // Ultramicroscopy. 2012. Vol. 116. P. 24–33.
304. Szabó S., Bakos I. Reference Electrodes in Metal Corrosion // Int. J. Corros. 2010. Vol. 2010. P. 1–20.
305. Менджерицкий Э.А., Багоцкий В.С. Катодное восстановление окисно-ртутного электрода // Электрохимия. 1966. Т. 2, № 11. С. 1312–1317.
306. Chow M. The free energy of potassium hydroxide in aqueous solution and the activities of its ions // J. Am. Chem. Soc. 1920. Vol. 42, № 3. P. 488–497.
307. Brönsted J.N. Die elektromotorische Kraft der Knallgaskette // Z. Phys. Chem. 1909. Vol. 65, № 1. P. 84–92.
308. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы: Руководство по лабораторному приготовлению неорганических препаратов. 2-е изд. Москва, Ленинград: ГНТИХЛ, 1947. С. 267.
309. Рипан Р., Четяну И. Руководство к практическим работам по неорганической химии (неметаллы). Москва: МИР, 1965. С. 351.
310. Брукенстайн С. О соотношении между предельными токами диффузии на вращающихся дисковом, кольцевом и кольцевом дисковом электродах // Элек-

- трохимия. 1966. Т. 2, № 9. С. 1085–1088.
311. Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts / ed. Xing W., Yin G., Zhang J. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2014. P. 8, 16, 21, 180, 222, 223.
 312. Adžić R.R., Tripković A. V, Marković N.M. Oxygen reduction on electrode surfaces modified by foreign metal ad-atoms: Lead ad-atoms on gold // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1980. Vol. 114, № 1. P. 37–51.
 313. Vesovic V., Anastasijevic N., Adzic R.R. Rotating disk electrode: A re-examination of some kinetic criteria with a special reference to oxygen reduction // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1987. Vol. 218, № 1. P. 53–63.
 314. Taylor R.J., Humffray A.A. Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH>10) // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1975. Vol. 64, № 1. P. 63–84.
 315. Baez V.B., Pletcher D. Preparation and characterization of carbon/titanium dioxide surfaces — the reduction of oxygen // J. Electroanal. Chem. 1995. Vol. 382, № 1. P. 59–64.
 316. Домников А.А., Резников Г.Л., Юппец Ф.Р. О выходе перекиси водорода при электровосстановлении кислорода в щелочном растворе на различных активированных углях // Электрохимия. 1975. Т. 11, № 7. С. 1106–1109.
 317. Кичеев А.Г. и др. Исследование стехиометрии реакции восстановления кислорода на пористых газодиффузионных электродах // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 9. С. 1256–1257.
 318. Batchellor A.S., Boettcher S.W. Pulse-Electrodeposited Ni–Fe (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts with High Geometric and Intrinsic Activities at Large Mass Loadings // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 11. P. 6680–6689.
 319. Yeo B.S., Bell A.T. Enhanced Activity of Gold-Supported Cobalt Oxide for the Electrochemical Evolution of Oxygen // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133, № 14. P. 5587–5593.
 320. Morales-Guio C.G., Liardet L., Hu X. Oxidatively Electrodeposited Thin-Film Transition Metal (Oxy)hydroxides as Oxygen Evolution Catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, № 28. P. 8946–8957.

321. Brossard L., Messier C. Effect of cobalt deposits on nickel substrates on the oxygen evolution reaction in KOH // J. Appl. Electrochem. 1993. Vol. 23, № 4. P. 379–386.
322. Vogt H. On the supersaturation of gas in the concentration boundary layer of gas evolving electrodes // Electrochim. Acta. 1980. Vol. 25, № 5. P. 527–531.
323. Хомская Е.А., Колосов А.С. Определение степени пересыщения раствора KOH кислородом методом вращающегося дискового электрода с кольцом // Электрохимия. 1970. Т. 6, № 2. С. 256–258.
324. Нефедов В.Г. Кинетика образования плоского зародыша газового пузырька на электроде // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 7. С. 815–818.
325. Хомская Е.А., Колосов А.С., Полищук В.В. Об изменении пересыщения в прианодном слое раствора KOH при электролитическом выделении кислорода // Электрохимия. 1971. Т. 7, № 7. С. 1064–1066.
326. Ростокин В.И., Чирков Ю.Г. Теория вращающегося дискового газогенерирующего пористого электрода // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 6. С. 735–742.
327. Filimonenkov I.S., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Conductive additives for oxide-based OER catalysts: A comparative RRDE study of carbon and silver in alkaline medium // Electrochim. Acta. 2019. Vol. 319. P. 227–236.
328. Smitha S.L. et al. Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2008. Vol. 71, № 1. P. 186–190.
329. Blizanac B.B., Ross P.N., Marković N.M. Oxygen Reduction on Silver Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring Disk_{Ag(hkl)} Studies // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 10. P. 4735–4741.
330. Blizanac B.B., Ross P.N., Markovic N.M. Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52, № 6. P. 2264–2271.
331. Никулин В.Н. Катодное восстановление кислорода в зависимости от ориентации и структуры кристаллитов электрода. V. Восстановление кислорода на различных гранях монокристалла серебра // Ж. физ. химии. 1961. Т. 35, № 1. С. 84–89.
332. Кичеев А.Г. и др. Исследование катализаторов восстановления и распада перекиси водорода // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 7. С. 908–911.
333. Filimonenkov I.S. et al. Carbon materials as additives to the OER catalysts: RRDE

- study of carbon corrosion at high anodic potentials // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 321. P. 134657.
334. Simonov P.A. H_2PdCl_4 adsorption as a chemical method for probing heterogeneity of carbon surfaces // *CarboCat IV: The 4th Internat. Symp. on Carbon for Catal.* Dalian, China, 2019. P. 24. <https://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.27662.61763>.
335. Lin Y. et al. Oxygen Evolution Reaction at Carbon Edge Sites: Investigation of Activity Evolution and Structure–Function Relationships with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *Angew. Chemie* 2019. Vol. 58, № 26. P. 8917–8921.
336. Семиколенов В.А. Конструирование высокодисперсных палладиевых катализаторов на углеродных носителях // *Ж. прикл. химии*. 1997. Т. 70, № 5. С. 785–796.
337. Филимоненков И.С. и др. Электрокатализ кислородных реакций на Mn, Co-содержащих перовскитах: что является активными центрами? // *Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента: тез. докл. Черноголовка, 2019*. С. 124–125.
338. Каневский Л.С., Лушников В.И., Скундин А.М. Сорбция кислорода стеклоуглеродом // *Электрохимия*. 1977. Т. 13, № 11. С. 1728–1731.
339. Васильев Ю.Б. и др. Электрохимические свойства образцов стеклоуглерода, полученных при разных температурах // *Электрохимия*. 1977. Т. 13, № 3. С. 440–443.
340. Behl W.K., Toni J.E. Anodic oxidation of cobalt in potassium hydroxide electrolytes // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1971. Vol. 31, № 1. P. 63–75.
341. Le Toquin R. et al. Time-Resolved in Situ Studies of Oxygen Intercalation into $\text{SrCoO}_{2.5}$, Performed by Neutron Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 40. P. 13161–13174.
342. Piovano A. et al. Time Resolved in Situ XAFS Study of the Electrochemical Oxygen Intercalation in $\text{SrFeO}_{2.5}$ Brownmillerite Structure: Comparison with the Homologous $\text{SrCoO}_{2.5}$ System // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 4. P. 1311–1322.
343. Ceretti M. et al. $(\text{Nd/Pr})_2\text{NiO}_{4+\delta}$: Reaction Intermediates and Redox Behavior Explored by in Situ Neutron Powder Diffraction during Electrochemical Oxygen Intercalation // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 8. P. 4657–4666.
344. Lu Q., Yildiz B. Voltage-Controlled Topotactic Phase Transition in Thin-Film SrCoO_x

Monitored by In Situ X-ray Diffraction // Nano Lett. 2016. Vol. 16, № 2. P. 1186–1193.

- 345. Ardizzone S., Fregonara G., Trasatti S. “Inner” and “outer” active surface of RuO_2 electrodes // Electrochim. Acta. 1990. Vol. 35, № 1. P. 263–267.
- 346. De Pauli C.P., Trasatti S. Electrochemical surface characterization of $\text{IrO}_2 + \text{SnO}_2$ mixed oxide electrocatalysts // J. Electroanal. Chem. 1995. Vol. 396, № 1. P. 161–168.

1. Introduction

Les recherches sur les sources d'énergies renouvelables et sur l'hydrogène comme vecteur d'énergie font appel à de nombreux domaines scientifiques, notamment l'électrochimie [1–3]. À cet égard, les piles à combustible à hydrogène (dispositifs électrochimiques produisant de l'énergie électrique à partir d'hydrogène et d'oxygène) et les électrolyseurs (dispositifs électrochimiques produisant de l'hydrogène et de l'oxygène à partir d'eau et d'énergie électrique) présentent un grand intérêt. Les réactions électrochimiques impliquant de l'hydrogène et de l'oxygène dans de tels dispositifs nécessitent l'utilisation de catalyseurs efficaces, actifs et stables. Dans les piles à combustible, on utilise généralement le platine ou ses alliages comme catalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) en eau, tandis que les électrolyseurs utilisent les oxydes d'iridium comme catalyseurs de la réaction de dégagement de l'oxygène (RDO) à partir de l'eau. L'inconvénient principal de tous ces catalyseurs est leur coût élevé. Pour cette raison, il semble judicieux de rechercher d'autres catalyseurs efficaces, et sans métaux nobles, pour les réactions de réduction de l'oxygène et de dégagement de l'oxygène. En milieu alcalin on peut utiliser des oxydes de métaux de transition 3d comme catalyseurs, parmi lesquels les composés à structure pérovskite sont les plus attractifs. Malheureusement, la plupart des oxydes de métaux de transition ont une conductivité électronique insuffisante, c'est pourquoi on est obligé de les utiliser en combinaison avec des additifs électriquement conducteurs. Les additifs les plus largement utilisés sont les matériaux à base de carbone [4–13] en raison de leur faible coût et de leur conductivité électrique élevée. Le principal inconvénient des matériaux à base de carbone est leur corrosion électrochimique, inévitable aux potentiels de dégagement de l'oxygène. Certains métaux précieux [14] n'ont pas cet inconvénient, mais en raison de leur coût élevé, il est déconseillé de les utiliser comme additifs conducteurs. Il est intéressant de noter que, dans la littérature, il est proposé d'utiliser l'argent comme additif pour les catalyseurs de la réaction de dégagement de l'oxygène [15–17], malgré son instabilité thermodynamique dans les conditions de cette réaction [18].

La détermination correcte de l'activité de ces catalyseurs nécessite une séparation minutieuse des courants dus à la réaction de dégagement de l'oxygène de ceux dus à la

corrosion. La méthode la plus simple et la plus fiable à cet égard est l'utilisation de la méthode de l'électrode à disque et à anneau tournants (EDAT) [19–22]. Bien que la méthode de l'électrode à disque et à anneau tournants soit très souvent utilisée dans la littérature pour les études de la réaction de réduction de l'oxygène, elle est rarement utilisée pour les études de la réaction de dégagement de l'oxygène. Quelques exemples peu nombreux montrent que même dans le cas de catalyseurs de la réaction de dégagement de l'oxygène ne contenant pas d'additif conducteur, les rendements de Faraday de la réaction de dégagement de l'oxygène (RF_{O_2}) peuvent être bien inférieurs à 100% [23–29], et les activités catalytiques spécifiques peuvent être influencées par la charge du catalyseur [20,30–34], ce qui indique d'éventuelles difficultés instrumentales. Les informations fragmentaires et incohérentes sur le domaine de stabilité électrochimique des oxydes ne permettent pas de résoudre le problème clé de l'influence de leurs structure cristalline et composition sur l'activité catalytique et d'évaluer les perspectives d'utilisation des catalyseurs à base des oxydes de métaux de transition pour les réactions de dégagement et de réduction de l'oxygène dans les piles à combustible bifonctionnelles.

L'objectif de ce travail est le développement et l'étude de matériaux à base de pérovskites de Mn et Co, possédant une activité et une stabilité à la fois en réaction de réduction de l'oxygène et en réaction de dégagement de l'oxygène. Ce travail comprend différentes **tâches**: (1) étude de la réaction de dégagement de l'oxygène avec la méthode de l'électrode à disque et à anneau tournants et l'estimation de ses limites d'application pour des mesures quantitatives, (2) la recherche d'additifs conducteurs électroniques adaptés pour une utilisation dans les conditions de la réaction de réduction de l'oxygène et de la réaction de dégagement de l'oxygène, (3) la recherche de catalyseurs actifs et stables à base de pérovskites de Mn et de Co simples et mixtes pour la réduction et le dégagement de l'oxygène (RRO et RDO), (4) la recherche des corrélations entre l'activité électrocatalytique des pérovskites et leur composition. La recherche de la thèse porte sur des pérovskites de Mn et de Co individuelles et mixtes, et, d'autre part, des additifs conducteurs à base de matériaux carbonés ou de métaux mélangés ou non avec des oxydes. L'étude a pour objet les caractéristiques structurales, morphologiques et électrochimiques des catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition et des additifs conducteurs, ainsi que les propriétés électrocatalytiques en fonction de leurs compositions.

2. Revue bibliographique

Dans la revue bibliographique, les points clés de l'électrocatalyse des réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène par les oxydes de métaux de transition 3d sont abordés, le choix des additifs électriquement conducteurs est discuté, et les méthodes pour la détermination correcte de l'activité électrocatalytique sont analysées. Le chapitre présente également une analyse critique des données de la littérature sur l'activité de différents oxydes de métaux de transition, des mécanismes des réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène et des 'descripteurs' de l'activité catalytique.

3. Partie expérimentale

Au cours de la thèse, on a utilisé des méthodes expérimentales diverses, telles que des techniques électrochimiques pour étudier l'activité électrocatalytique, des méthodes XRD, SEM, BET, STEM-EDX, XPS, EELS et le titrage iodométrique pour déterminer la structure et la composition des matériaux. La liste des additifs conducteurs et des catalyseurs de type pérovskite étudiés est donnée dans les tableaux 1 et 2 respectivement.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une solution aqueuse de NaOH 1 M à 25 ° C. En ce qui concerne l'électrode de travail, une électrode avec un disque en carbone vitreux et un anneau en or a été utilisée. Un fil de Pt a été utilisé en tant qu'électrode auxiliaire, et l'électrode de référence est une électrode mercure / oxyde de mercure dans la même solution que la solution électrolytique. L'erreur relative sur la détermination de l'activité électrochimique est inférieure à 3%.

Pour préparer les électrodes de travail, les poudres des oxydes et des additifs conducteurs ont été dispersées dans l'eau en utilisant un bain ultrason et déposées à la surface de l'électrode de travail, puis un ionomère – conducteur d'ions (AS-4 ou Nafion sous la forme Na⁺) a été utilisé (charge de 1,3–2,4 µg par cm²_{géo}) pour fixer les couches catalytiques. Les indices "géo", "BET" et "BJH" sont utilisés pour indiquer que les valeurs sont normalisées par rapport soit à la surface géométrique soit à la surface déterminée par l'adsorption d'azote (dans l'approximation BET ou BJH, respectivement).

4. Résultats et discussion

4.1. Applicabilité de la méthode l'électrode à disque et à anneau tournants pour étudier la réaction de dégagement de l'oxygène

Pour déterminer les limites d'applicabilité de la méthode de l'électrode à disque et à anneau tournants pour l'étude de la réaction de dégagement de l'oxygène, un catalyseur modèle à base d'oxyde d'iridium a été synthétisé. L'avantage d'un tel catalyseur est sa conductivité électronique importante, grâce à laquelle il n'a pas besoin d'être mélangé avec un additif électriquement conducteur. Les courbes voltampérométriques dans l'intervalle de potentiel de la réaction de dégagement de l'oxygène sur des électrodes à base d'oxyde d'iridium chargée de 5 à 400 $\mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$ sont représentées sur la Figure 1 (tous les potentiels sont indiqués ci-après dans l'échelle de l'électrode réversible à hydrogène – ERH). Comme on peut le constater, pour différentes charges du catalyseur, les courants sur le disque (image 1a) et l'anneau (image 1b) coïncident, ce qui indique que l'activité catalytique pour la réaction de dégagement de l'oxygène est indépendante de la charge du catalyseur dans l'intervalle de charge étudié. Le rendement de Faraday pour le dégagement de l'oxygène (Figure 1c) atteint des valeurs significatives (75–85%), mais n'atteint pas 100%. Cependant, lors d'une expérience similaire à potentiel constant utilisant la méthode de chronoampérométrie (Figure 2), on a réussi à obtenir un rendement de Faraday de production d'oxygène proche de 100%, si on utilise des faibles charges de catalyseur (Figure 2c). Pour des charges importantes, le rendement de Faraday diminue rapidement dans le temps car les courants sur l'anneau (Figure 2b) diminuent plus rapidement que sur le disque (Figure 2a). Il a été démontré que lorsqu'on utilise de grandes charges de catalyseur, l'oxygène formé sur le disque n'est pas complètement dissout, mais est libéré sous forme de bulles de gaz qui ne sont pas détectées à l'anneau. Pour cette raison, afin de déterminer avec précision l'activité électrocatalytique pour la réaction de dégagement de l'oxygène à l'aide de la méthode de l'électrode à disque et à anneau tournants, il est nécessaire d'utiliser des charges de catalyseur faibles ou des potentiels anodiques peu élevés afin que les courants mesurés sur le disque soient faibles. Cependant, une diminution de la charge du catalyseur entraîne inévitablement une augmentation de la contribution du substrat du catalyseur, ce qui ne peut pas être totalement pris en considération. Pour cette raison, il est nécessaire de sélectionner une charge du catalyseur telle que le courant sur le disque soit élevé, mais

que le rendement de Faraday de production de l'oxygène reste aussi élevé que possible. L'applicabilité de la méthode de l'électrode à disque et à l'anneau tournants a été égale-

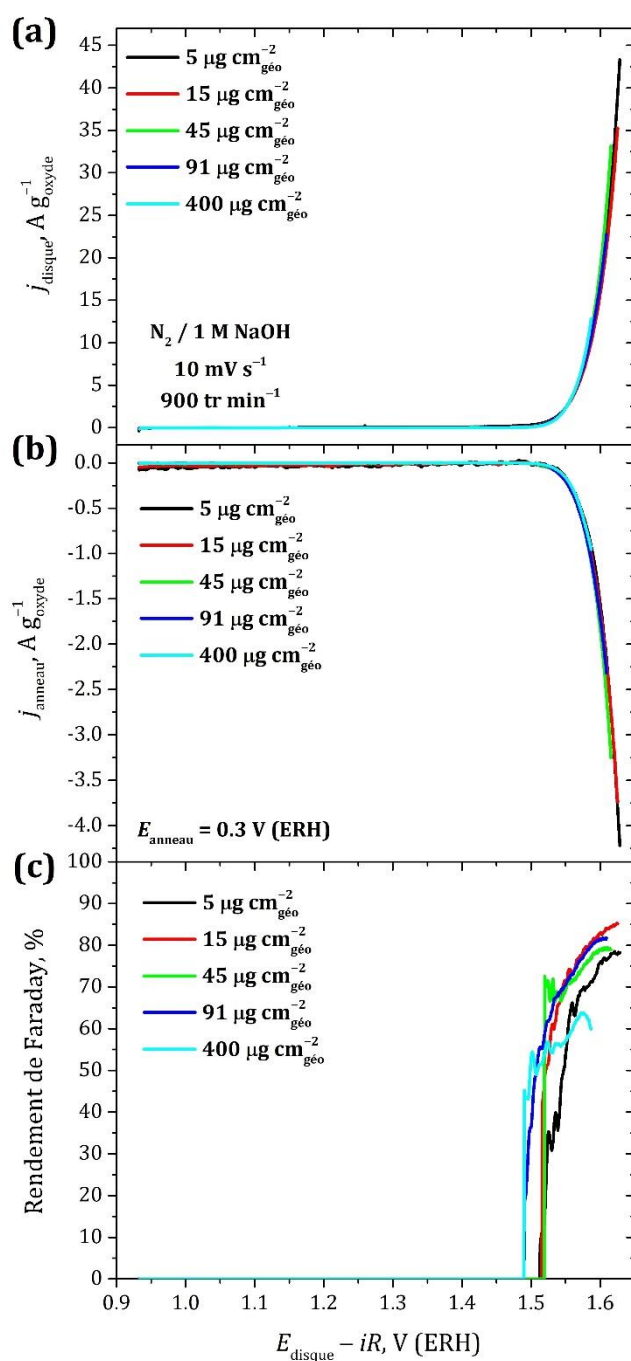


Figure 1. Courbes voltampérométriques sur des électrodes chargées d'oxyde d'iridium dans l'intervalle de potentiel de dégagement d'oxygène : (a) – courants sur le disque ; (b) – courants à l'anneau ; (c) – rendement de Faraday.

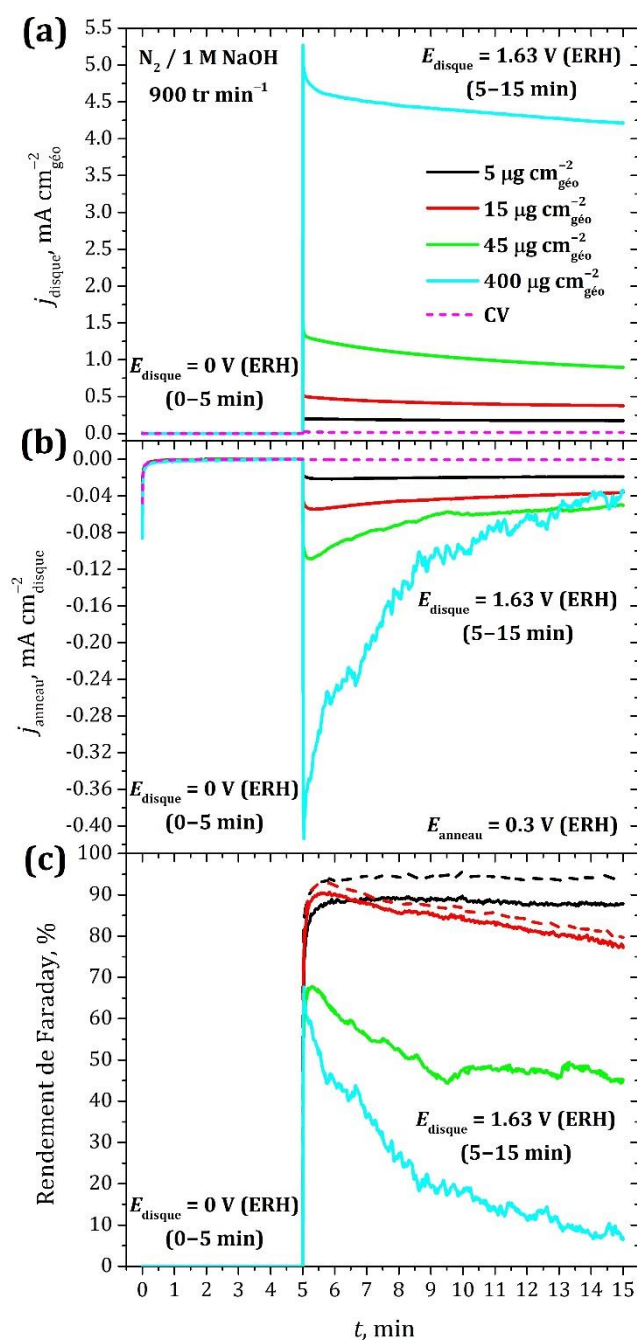


Figure 2. Chronoampérogrammes sur des électrodes chargées d'oxyde d'iridium dans l'intervalle de potentiel de dégagement d'oxygène : (a) – courants sur le disque ; (b) – courants à l'anneau ; (c) – rendement de Faraday (les courbes en pointillés sont obtenues après soustraction de la contribution du substrat).

ment étudiée pour des mélanges d'oxyde de métal de transition ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ou $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$) et de carbone (Sibunit-152) à faible charge de catalyseur ($15 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$).

Les données obtenues permettent de conclure que la formation de bulles de gaz sur les couches catalytiques poreuses est la raison principale pour la sous-estimation du rendement faradique de l'oxygène observée. La valeur de $0,4\text{--}0,5 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{géo}}$ a été déterminée en tant que valeur critique de la densité de courant de la réaction de dégagement de l'oxygène, au-dessus de laquelle commence la formation des bulles de gaz, à la fois pour le catalyseur à base d' IrO_2 et pour des mélanges oxyde / carbone.

4.2. Influence des additifs conducteurs électroniques sur le degré d'utilisation de la surface du catalyseur

L'incohérence des données publiées dans la littérature sur l'activité catalytique des catalyseurs à base des oxydes de métaux de transition est en grande partie due aux différences dans le degré d'utilisation de leur surface, qui, à son tour, dépend du type et de la proportion des additifs conducteurs électroniques. Donc, l'étape suivante des recherches a consisté à étudier l'influence des additifs électriquement conducteurs sur l'activité électrocatalytique dans les réactions de réduction de l'oxygène et de dégagement de l'oxygène. Les études ont été effectuées sur un catalyseur modèle à base de pérovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. Différents matériaux à base de carbone ainsi que des nanoparticules d'argent ont été utilisés en tant que additifs conducteurs. Par la méthode de voltampérométrie cyclique, il a été démontré que tous les additifs augmentent le degré d'utilisation du catalyseur dans l'intervalle de potentiel où ils sont stables électrochimiquement (Figure 3). Cette conclusion est en accord avec les valeurs des charges mesurées par la voltampérométrie cyclique $Q_{[0.93, 1.03 \text{ V}]}$ obtenues pour les mélanges du catalyseur avec les additifs et corrigées de la contribution de l'additif (tableau 1). Il faut remarquer que la charge voltampérométrique du catalyseur sans additif est proche de zéro. On voit que tous les additifs à base de carbone augmentent l'utilisation du catalyseur plus ou moins de la même manière, mais dans une plus grande mesure que l'additif d'argent.

Tableau 1. Caractéristiques physiques et électrochimiques des additifs conducteurs et des mélanges oxyde/additif.

Additif conducteur	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$Q_{[0.93, 1.03 \text{ V}]}, \text{C g}^{-1}$	$j_{\text{RDO}}^{1.62 \text{ V}}, \text{A g}^{-1}$	$j_{\text{RRO}}^{0.85 \text{ V}}, \text{A g}^{-1}$
Sibunit-152	82	1,15	22,4	5,4
Vulcan XC-72R	194	1,00	24,3	5,6
Noir d'acétylène	64	1,06	23,0	4,0
Nanoparticules d'argent	19	0,69	5,3	1,2

L'étude de l'activité catalytique de la pérovskite pour la réaction de dégagement de l'oxygène en présence de chaque additif a été réalisée par la méthode de l'électrode à disque et à anneau tournants. Les valeurs des activités obtenues à un potentiel de 1,62 V ($j_{\text{RDO}}^{1.62 \text{ V}}$) sont proches les unes des autres dans le cas des additifs de carbone et 5,5 fois supérieures à l'activité du catalyseur sans additif, cette dernière étant égale à 4,2 A g⁻¹ (Figure 4). En présence d'un additif à base d'argent, l'activité du catalyseur n'augmente presque pas. La méthode de l'électrode à disque et à anneau tournants a permis de prouver que l'argent ne pouvait pas être utilisé comme additif conducteur dans l'intervalle de potentiel où se produit le dégagement de l'oxygène. L'étude de l'activité du catalyseur de la réaction de réduction de l'oxygène (valeurs de $j_{\text{RRO}}^{0.85 \text{ V}}$) a démontré que le noir d'acétylène et les nanoparticules de l'argent conduisent à une utilisation des oxydes plus faible (Figure 5). Parmi les deux additifs carbonés restants, le carbone pyrolytique de type Sibunit-152 semble être optimal, car il ne présente pas de surface spécifique trop élevée et ne contient pas de micropores. Ce matériau a été utilisé comme additif conducteur pour l'étude des réactions de l'oxygène sur tous les catalyseurs à base de pérovskite.

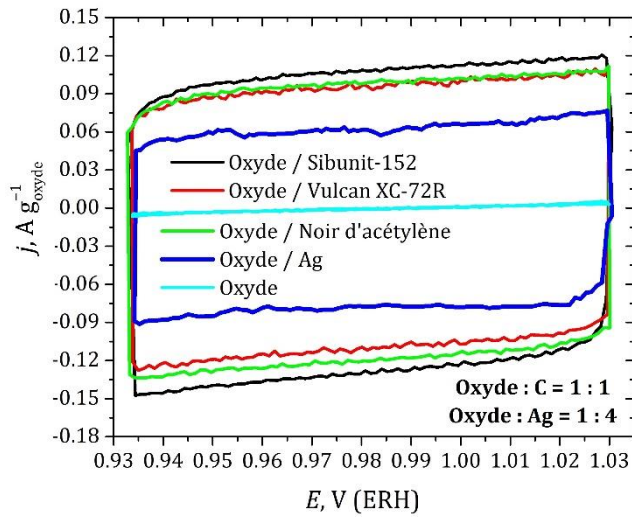


Figure 3. Courbes voltampérométriques des mélanges oxyde / additif après la soustraction du courant de l'additif. Pour les mélanges oxyde/carbone la charge d'oxyde est de $91 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$, la charge de carbone est de $91 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$. Pour les mélanges oxyde / argent la charge d'oxyde est de $15 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$, la charge de l'Ag de $60 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$. La vitesse de balayage du potentiel est de 10 mV s^{-1} .

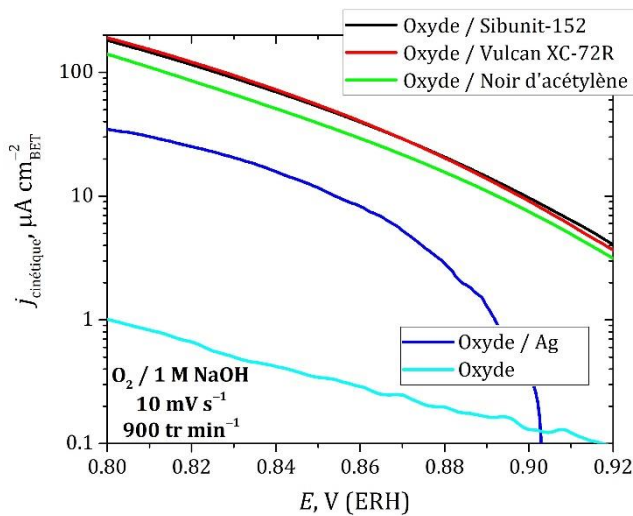


Figure 5. Courbes de Tafel pour la réaction de réduction de l'oxygène pour des mélanges oxyde / additif après la soustraction du courant de l'additif mesuré séparément. Pour les mélanges oxyde/carbone la charge d'oxyde est de $91 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$, la charge de carbone est de $91 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$. Pour les mélanges oxyde/argent la charge d'oxyde est de $15 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$, la charge de l'Ag de $60 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$. La vitesse de balayage du potentiel est de 10 mV s^{-1} .

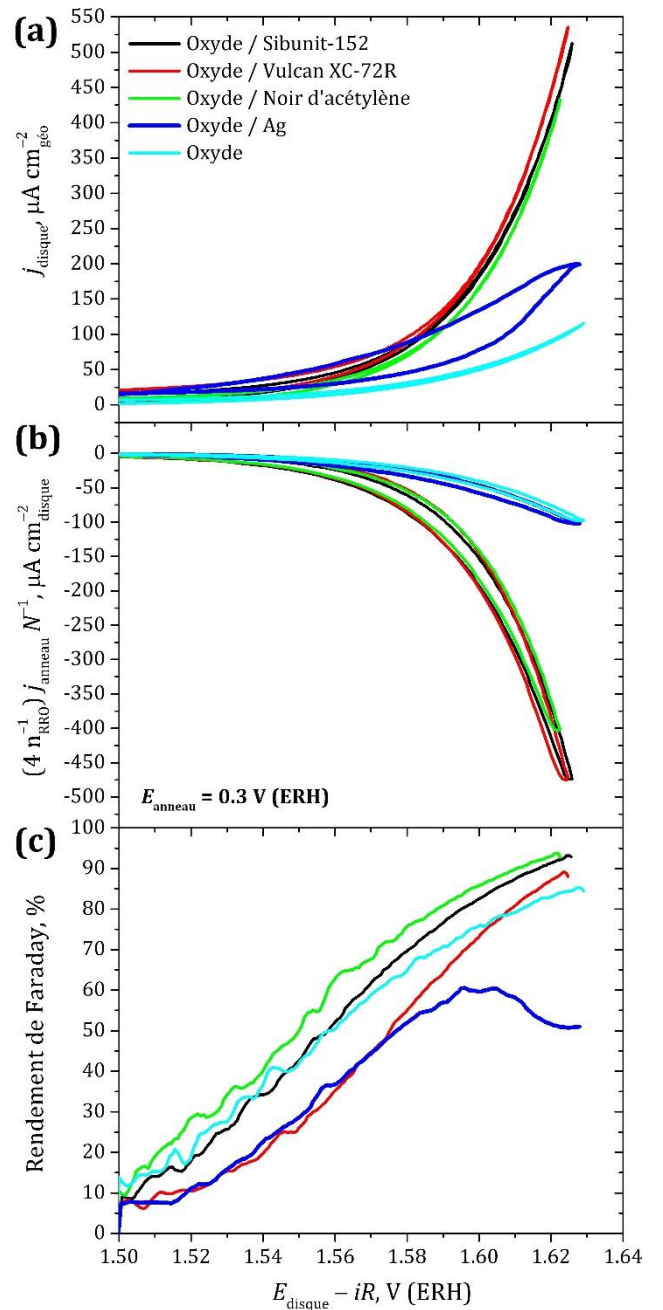


Figure 4. Courbes voltampérométriques des mélanges oxyde / additif dans l'intervalle de potentiel de dégagement d'oxygène : (a) – courants sur le disque ; (b) – courants à l'anneau ; (c) – rendement de Faraday. La charge d'oxyde et du carbone est de $15 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$, la charge de l'Ag – de $60 \mu\text{g cm}^{-2}_{\text{géo}}$. La vitesse de balayage du potentiel est de 5 mV s^{-1} .

4.3. Etude de la stabilité des additifs carbonés dans la réaction de dégagement de l'oxygène

Nous avons également étudié la durabilité des électrodes en effectuant des expériences de longue durée et en utilisant la méthode de l'électrode à disque et à anneau tournants et la microscopie électronique en transmission (MET). La corrosion des additifs carbonés a été étudiée sans et avec catalyseur ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$) dans l'intervalle de potentiel de dégagement de l'oxygène pendant 5h. On a constaté qu'à des potentiels anodiques faibles (jusqu'à +1,58 V) ou à des temps courts, la résistance des matériaux à base de carbone à la corrosion dépend de leur structure, notamment du degré de leur ordre structural [35], qui parmi les matériaux étudiés augmente suivant la série : Vulcan XC-72R < Sibunit-152 < noir d'acétylène [36]. À des potentiels plus élevés, pour lesquels le rendement de Faraday de production de l'oxygène atteint des valeurs importantes, cette corrélation n'est plus valide (Figure 6). Il a été constaté que le noir d'acétylène pour lequel la plus grande activité pour la réaction de dégagement de l'oxygène a été observée est sujet à la plus forte corrosion (Figure 7). Au contraire, pour les électrodes à base des matériaux carbonés mélangés avec des oxydes, les changements morphologiques provoqués par l'oxydation sont moins prononcés : la microstructure ordonnée des matériaux reste quasiment inchangée (Figure 7). Les courants d'oxydation du noir d'acétylène en l'absence des catalyseurs à base d'oxydes ($72 \pm 3 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{géo}}$) sont encore plus élevés qu'en sa présence (de 0 à $55 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{géo}}$). On peut supposer que les intermédiaires actifs de la réaction de dégagement de l'oxygène formés sur le carbone subissent d'autres transformations à la surface de l'oxyde et donc, dans le cas des électrodes à base de mélanges oxyde/carbone, attaquent moins la surface du carbone que dans le cas du carbone pur.

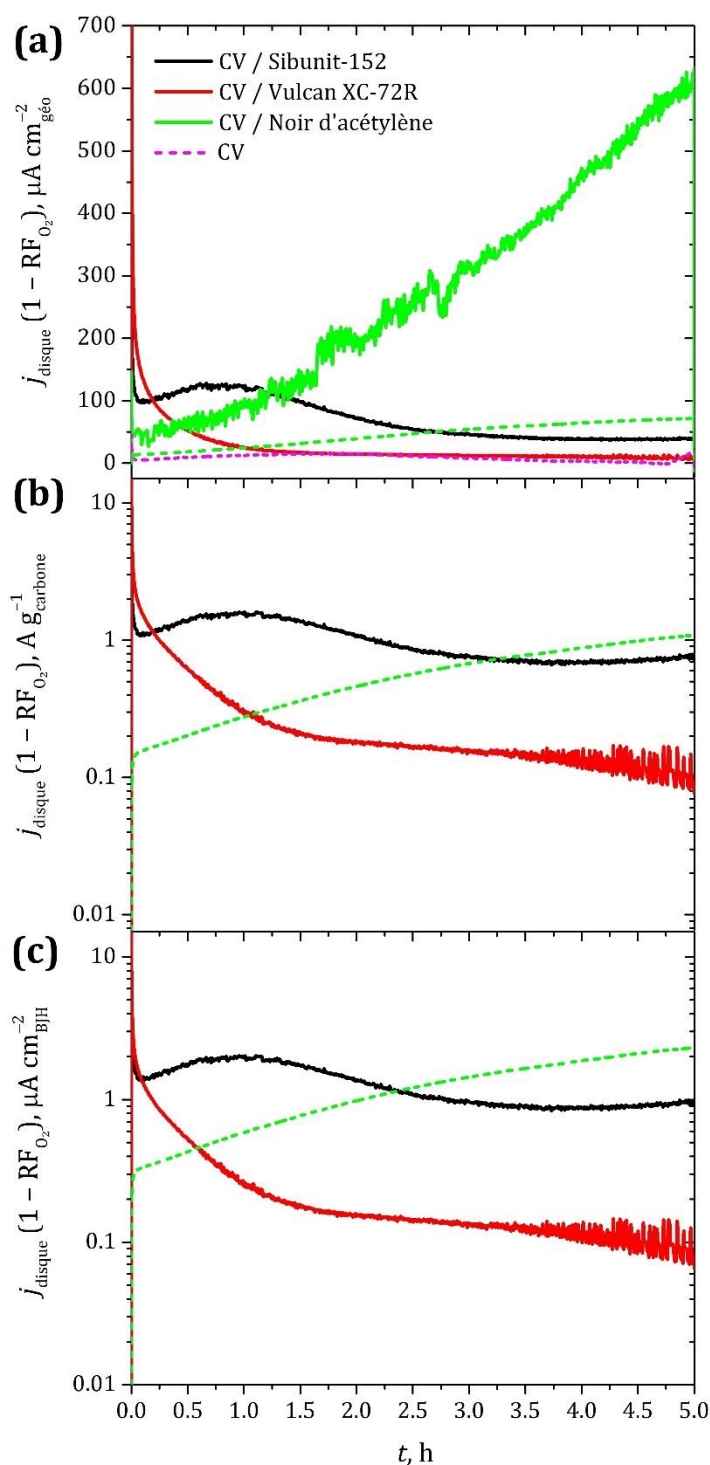


Figure 6. Courants d'oxydation des matériaux carbonés dans NaOH 1 M à +1,63 V (ERH) et 1600 tr min⁻¹, normalisés par : (a) la surface géométrique de l'électrode ; (b) la masse résiduelle de carbone ; (c) la surface résiduelle de carbone (calculée dans l'approximation BJH). La courbe en pointillés a été obtenue en supposant que, pour le noir d'acétylène, le rendement de Faraday est constant (95%).

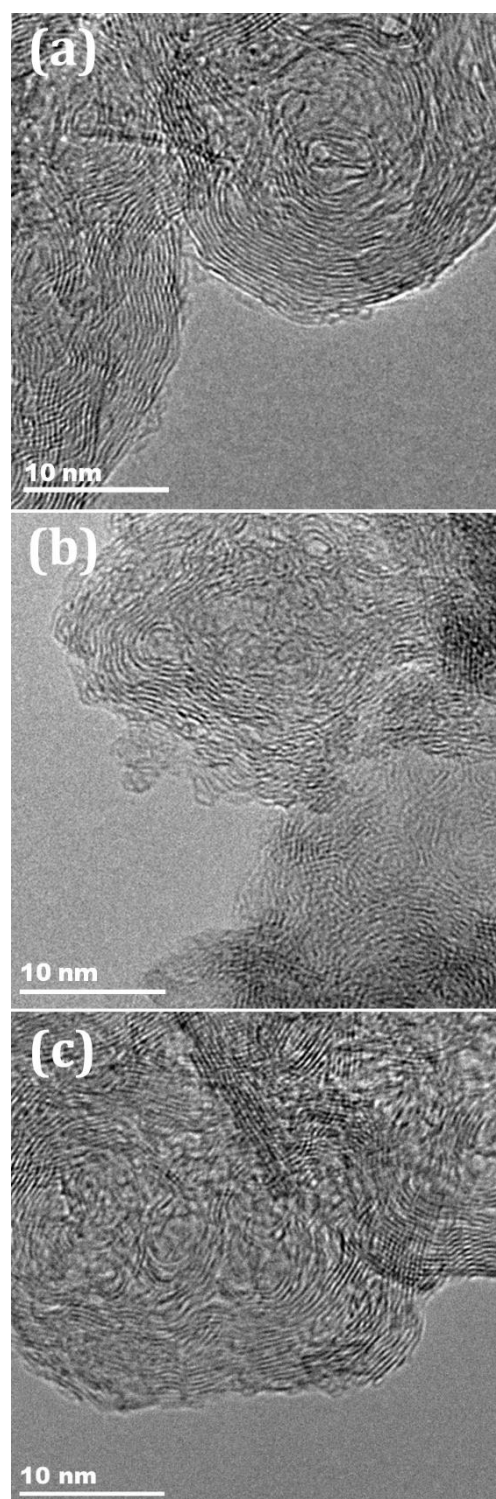


Figure 7. Images MET du noir d'acétylène obtenu avant (a) et après (b, c) l'oxydation anodique à +1,63 V dans une solution de 1 M NaOH à 25°C pendant 5 heures en l'absence (a, b) et en présence (c) de l'oxyde $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

4.4. Détermination des limites de stabilité électrochimique des oxydes pour les réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène

Étant donné qu'aux potentiels des réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène les catalyseurs à base de pérovskite peuvent être irréversiblement réduits ou oxydés, ce qui entraîne la dégradation de leurs structures cristallines, la détermination correcte de l'activité catalytique exige une définition de la gamme des potentiels correspondants à la stabilité électrochimique des oxydes. Cette dernière est d'une importance primordiale pour l'application des catalyseurs à la cathode d'une pile à combustible (pour la réduction de l'oxygène) et à l'anode d'un électrolyseur (pour le dégagement de l'oxygène). La stabilité des oxydes de type pérovskite a été étudiée par voltampérométrie cyclique. Les intervalles de potentiel correspondant à la région de stabilité électrochimique des catalyseurs à base de pérovskite ont été déterminés par voltampérométrie cyclique conformément à la procédure indiquée sur la Figure 8. Pour étudier la stabilité électrochimique des catalyseurs dans l'intervalle de potentiel de la réaction de réduction de l'oxygène, on a obtenu une série de courbes voltampérométriques en augmentant progressivement la borne cathodique par pas de 50 mV (Figure 8a). Selon l'évolution de la charge voltamétrique correspondante, en fonction de la borne cathodique, les limites de stabilité cathodique des catalyseurs à base de pérovskite ont été établies. Une procédure similaire a été réalisée pour établir l'in-

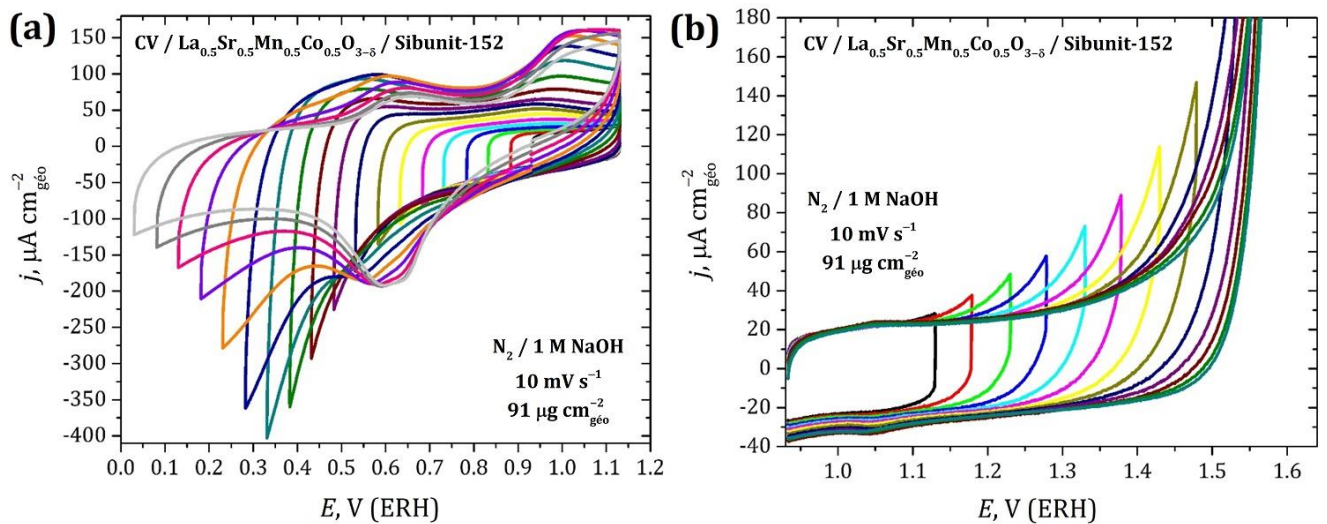


Figure 8. Cycle voltampérométrie à 10 mV s^{-1} pour une électrode à base de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ mélangé avec le carbone de type Sibunit-152 dans l'intervalle de la réduction (a) et du dégagement d'oxygène (b).

tervalle de potentiel de stabilité anodique, en augmentant par pas de 50 mV la borne anodique (Figure 8b). Ensuite l'activité électrocatalytique des pérovskites n'a été étudiée que dans l'intervalle de leur stabilité électrochimique.

4.5. Recharge des oxydes dans l'électrolyte support

Pour la réaction de réduction de l'oxygène se produisant sur la surface d'un oxyde suivant un mécanisme de médiateur redox, chaque cation de métal de transition à la surface joue le rôle de centre actif du mécanisme [37], à condition que, dans la gamme de potentiel correspondante, son état d'oxydation change de manière réversible. Pour étudier la recharge des catalyseurs à base de pérovskite, des courbes de voltampérométrie cyclique ont été enregistrées dans l'électrolyte support dans la gamme de potentiel de réduction de l'oxygène, pour les vitesses de balayage de potentiel v allant de 5 à 1000 mV s^{-1} . Pour certaines pérovskites, outre une recharge rapide des cations de Mn et / ou de Co à la surface, on a également détecté des processus de recharge lents (Figure 9), apparemment accom-

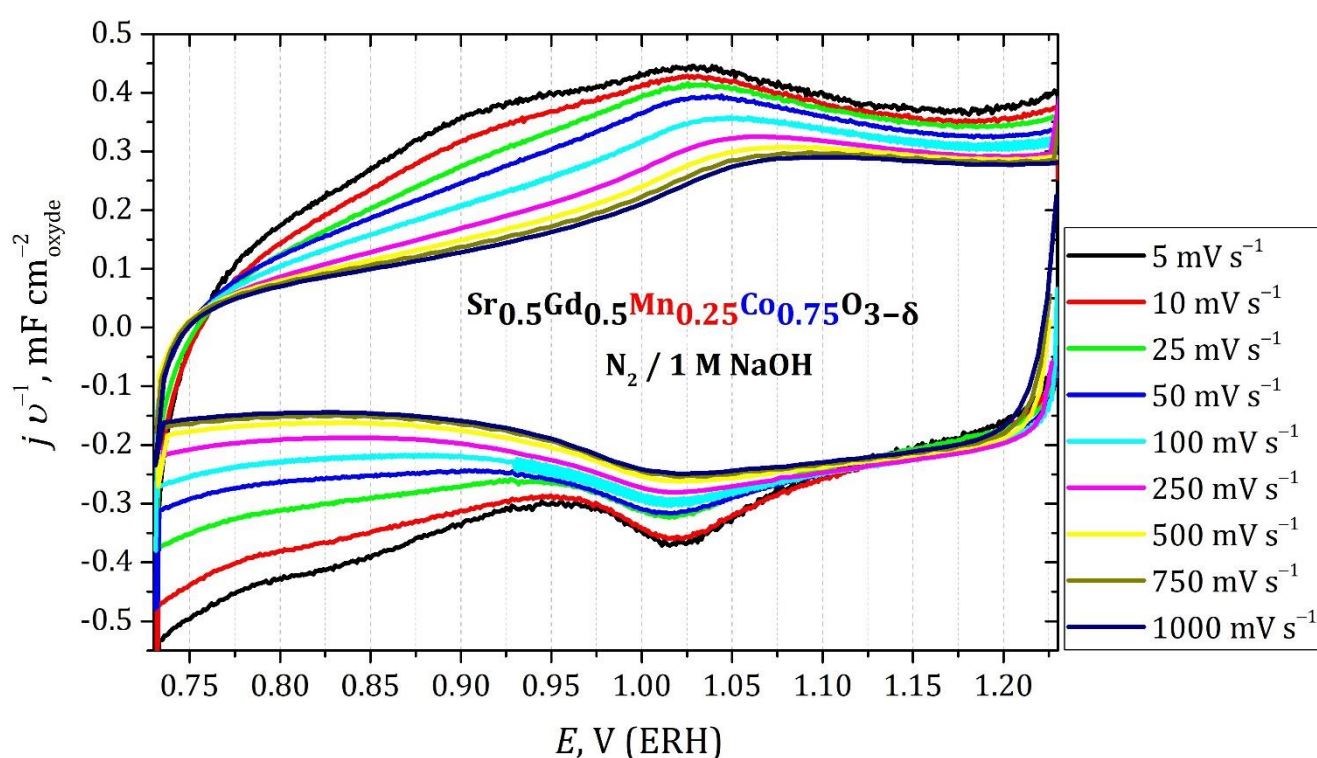


Figure 9. Courbes de voltampérométrie cyclique pour une électrode à base de $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ mélangé avec le carbone de type Sibunit-152 dans l'intervalle de potentiel correspondant à la stabilité électrochimique de l'oxyde pour différentes vitesses de balayage de potentiel. La contribution du carbone est soustraite.

pagnés d'une intercalation / désintercalation réversible de l'oxygène dans la maille de l'oxyde. Les valeurs de charge obtenues par l'intégration des courbes de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte support ont été analysées dans les coordonnées $Q^{-1} - \nu^{0,5}$ et $Q - \nu^{-0,5}$ [38,39] afin d'isoler les charges correspondant aux processus rapides et lents.

Les valeurs expérimentales des charges, y compris les processus lents, vont de 65 à 516 μC par cm^2 de la surface BET, tandis que les valeurs des charges qui correspondent à la recharge d'une seule monocouche des cations de Co ou Mn à la surface des pérovskites par un électron (la charge 'théorique'), vont de 100 à 110 $\mu\text{C cm}^{-2}$. En supposant que l'excès de charge (par rapport de la charge théorique) est principalement associé au processus d'intercalation / désintercalation de l'oxygène dans la maille de pérovskite ($\text{ABO}_{3-\delta} + 2\delta\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ABO}_3 + \delta\text{H}_2\text{O} + 2\delta\text{e}^-$), il est possible d'estimer le changement de la stœchiométrie de l'oxygène δ lors de la recharge des pérovskites. Une estimation basse dans l'intervalle de potentiel au dessous du dégagement de l'oxygène donne une valeur de δ de 0,03. Il convient de noter que si l'intercalation au cours des expériences se produit uniquement dans la couche de surface, alors le changement de stœchiométrie peut être beaucoup plus important.

4.6. Corrélations entre l'activité électrocatalytique des oxydes et leurs propriétés

Les valeurs des activités des catalyseurs à base de pérovskite dans les réactions de réduction ($j_{\text{c}}^{0,9\text{ V (RR0)}}$) et de dégagement ($j_{\text{c}}^{1,6\text{ V (RD0)}}$) d'oxygène sont données dans le tableau 2. Le tableau montre également les valeurs des charges voltamétriques des pérovskites, dues aux processus rapides de recharge des cations Mn (Q_{Mn}) ou Co (Q_{Co}), qui caractérisent, en première approximation, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du catalyseur. Il a été constaté que l'activité des oxydes dans la réaction de réduction de l'oxygène est en corrélation avec la fraction de la charge due aux sites actifs de Mn (Figure 10a), ainsi qu'avec un état d'oxydation moyen des atomes de Mn et Co dans les pérovskites (Figure 10b).

Il a été démontré que l'activité des catalyseurs dans la réaction de dégagement de l'oxygène à +1,55 V (ERH) corrèle bien avec la fraction de la charge due aux sites actifs de Co (Figure 11a), tandis que l'activité à +1.6 V (ERH) une telle corrélation n'est pas assez

prononcée (Figure 11b). Une dégradation de la corrélation avec l'augmentation du potentiel de l'électrode peut s'expliquer par le changement réversible de la stœchiométrie des pérovskites en oxygène.

Tableau 2. Caractéristiques des catalyseurs à base de pérovskite et leurs activités électrocatalytiques pour les réactions à l'oxygène.

Catalyseur	S_{BET} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	N.O. $[\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}]$	Q_{Mn} , $\mu\text{C cm}^{-2}\text{BET}$	Q_{Co} , $\mu\text{C cm}^{-2}\text{BET}$	$j_{\text{c}}^{0.9 \text{ V (RRO)}}$, $\mu\text{A cm}^{-2}\text{BET}$	$j_{\text{c}}^{1.6 \text{ V (RDO)}}$, $\mu\text{A cm}^{-2}\text{BET}$
$\text{LaMnO}_{3.15}$	10,2	$3,30 \pm 0,04$	59,8	—	3,5	0,9
$\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3.05}$	6,6	$3,10 \pm 0,04$	42,3	42,3	1,3	53,1
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.78}$	10,2	$3,06 \pm 0,02$	76,6	76,6	9,7	100,0
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3.02}$	5,7	$3,29 \pm 0,04$	56,2	56,2	4,1	67,9
LaCoO_3	15,2	(+3)	—	63,6	1,2	270,0
$\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnO}_{3.01}$	16,2	$3,52 \pm 0,04$	87,2	—	5,2	9,3
$\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3.05}$	15,2	$4,00 \pm 0,02$	132,3	44,1	11,6	285,5
$\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{2.98}$	16,6	$3,46 \pm 0,01$	64,9	21,6	6,3	42,2
$\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.94}$	18,1	$3,38 \pm 0,04$	60,6	60,6	5,2	229,4
$\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{2.87}$	19,5	$3,24 \pm 0,02$	35,4	106,1	3,3	850,0
$\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{2.82}$	5,7	$3,14 \pm 0,04$	—	237,0	2,0	978,1

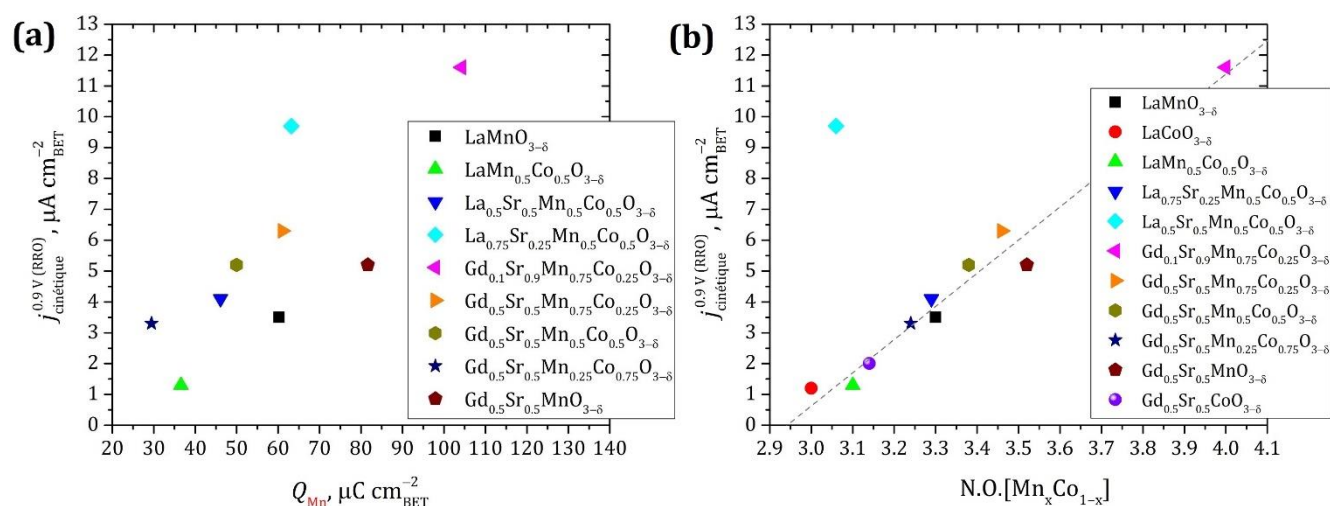


Figure 10. Corrélations entre l'activité catalytique des pérovskites pour la réaction de la réduction de l'oxygène et : (a) la charge utilisée pour recharger les cations Mn ; (b) l'état d'oxydation moyen des atomes Mn et Co.

Les nombres d'oxydation des atomes du Mn et du Co dans les pérovskites, déterminés par la méthode EELS, ne sont pas en corrélation avec les valeurs d'activités des catalyseurs à base de pérovskite dans les réactions réaction de réduction de l'oxygène et réaction

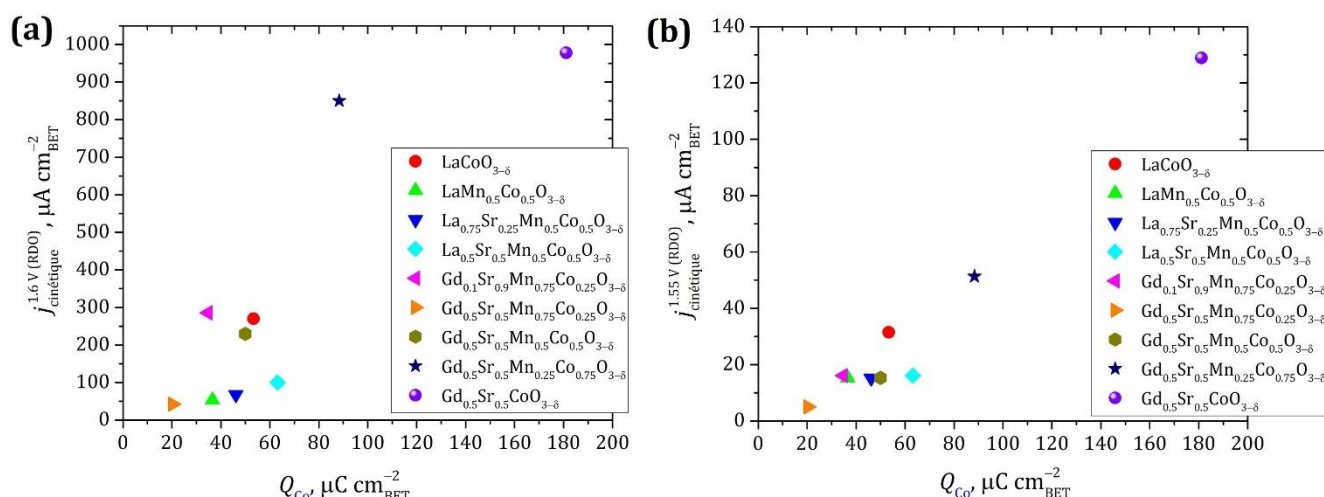


Figure 11. Corrélations entre l'activité catalytique des pérovskites dans la réaction de dégagement de l'oxygène à +1,6 V rel. ERH (a) ou +1,55 V rel. ERH (b) et la charge utilisée pour recharger les cations de Co.

de dégagement de l'oxygène, ni avec les valeurs de charges voltampérométriques.

La présence de lacunes d'oxygène dans la maille cristalline des oxydes est souvent considérée comme un paramètre qui influence l'activité catalytique des pérovskites dans les réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène. Cependant, aucune corrélation directe de l'activité des pérovskites avec le nombre de lacunes d'oxygène n'a été trouvée dans ce travail.

4.7. Sur la possibilité de la catalyse bifonctionnelle des réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène sur les pérovskites de Co et Mn

Pour vérifier la faisabilité de la catalyse bifonctionnelle sur des électrodes à base de mélange de pérovskites et de matériaux carbonés, des courbes de voltampérométrie cyclique ont été enregistrées dans 1 M NaOH saturé en oxygène d'abord dans l'intervalle de potentiel de la réaction de réduction de l'oxygène et puis dans l'intervalle de potentiel de la réaction de dégagement de l'oxygène. On a constaté que l'activité pour la réaction de réduction de l'oxygène diminue fortement après la première polarisation anodique, puis continue de diminuer plus lentement. Un comportement similaire a été retrouvé pour le carbone Sibunit-152 et le noir d'acétylène en l'absence de catalyseur à base d'oxyde. En revanche, pour le carbone Vulcan XC-72R et son mélange avec l'oxyde $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$, la diminution d'activité pour la réaction de réduction de l'oxygène est beaucoup moins importante. On constate donc que la nature de l'additif conducteur a un impact significatif sur les performances des électrodes bifonctionnelles.

5. Conclusions générales

(1) Il a été démontré que la méthode de l'électrode à disque et anneau tournants est applicable à l'étude quantitative de la réaction de dégagement de l'oxygène à la condition d'utiliser des charges de catalyseur faibles ou à des potentiels anodiques suffisamment faibles. Dans ce cas, l'utilisation de la voltampérométrie cyclique est préférable pour déterminer l'activité des catalyseurs, tandis que la chronoampérométrie est préférable pour déterminer le rendement faradique de la réaction de dégagement de l'oxygène. Les données obtenues permettent de conclure que la formation de bulles de gaz sur les couches catalytiques poreuses est la raison principale de la sous-estimation du rendement faradique de l'oxygène. L'activité des catalyseurs pour les réactions de la réduction et du dégagement de l'oxygène ne dépend pas de la charge du catalyseur, au moins dans l'intervalle allant de 5 à 400 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

(2) Il a été constaté que des nanoparticules d'argent ne peuvent pas être utilisées comme additif conducteur pour augmenter l'activité des catalyseurs à base d'oxydes dans le cas de la réaction de dégagement de l'oxygène en raison de la formation d'une couche d'oxyde avec une conductivité insuffisante à la surface des particules d'argent.

(3) La résistance à la corrosion des matériaux à base de carbone dans l'intervalle de potentiel correspondant à la réaction du dégagement de l'oxygène dépend de leurs structures, notamment du degré de leur ordre structural, uniquement aux faibles potentiels (inférieurs à +1,58 V) ou pour des durées courtes. On a constaté que la résistance des matériaux à base de carbone à la corrosion en milieu alcalin dans les conditions du dégagement d'oxygène se produisant en parallèle est inversement corrélée à la vitesse de dégagement de l'oxygène. On a suggéré que les intermédiaires de la réaction d'oxydation de l'eau interagissent avec la surface des matériaux à base de carbone, en accélérant ainsi leur corrosion. En présence d'un catalyseur de la réaction de dégagement de l'oxygène à base d'oxyde, la résistance des matériaux carbonés à l'oxydation augmente, ce qui pourrait être expliqué par l'hypothèse que les intermédiaires actifs de la réaction de dégagement de l'oxygène subissent d'autres transformations à la surface du catalyseur à base d'oxyde au lieu d'oxyder la surface du carbone.

(4) On a établi les intervalles de stabilité électrochimique d'un certain nombre de

catalyseurs à base de pérovskite simples et mixtes de Co et Mn dans les intervalles de potentiel de la réaction de dégagement et de la réduction de l'oxygène. Nous avons établi une corrélation entre l'activité des catalyseurs pour la réaction de la réduction de l'oxygène et la fraction de charge due aux sites actifs de Mn, et entre l'activité des catalyseurs pour la réaction du dégagement de l'oxygène et la fraction de charge due aux sites actifs de Co.

(5) L'intercalation / désintercalation réversible de l'oxygène dans la maille cristalline des pérovskites du Co se produit non seulement pendant la réaction de dégagement de l'oxygène, mais également dans pour des valeurs de potentiel plus faibles. L'estimation du changement de la stœchiométrie de l'oxygène montre que ces changements sont particulièrement importants pour les pérovskites déficientes en oxygène.

(6) L'activité des pérovskites pour la réaction de réduction de l'oxygène diminue après une excursion dans la gamme de potentiel du dégagement de l'oxygène. Il a été démontré qu'une diminution de l'activité se produit principalement en raison de l'oxydation du carbone utilisé en tant que l'additif conducteur électronique. Il a été constaté que le type de carbone a un effet significatif sur la faisabilité de la catalyse bifonctionnelle sur les électrodes à base des mélanges de pérovskites avec des matériaux carbonés.

6. Remerciements

Je tiens à remercier G.A. Tsirlina, E.R. Savinova, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, A.E. Baranchikov, P.A. Simonov, G. Kéranguéven, C. Bouillet, L. Wang et A. Ryabova pour la synthèse et la caractérisation des matériaux carbonés et des oxydes, et pour leurs contributions à la discussion des résultats des recherches. Ce travail a été soutenu par la fondation RFBR (Russie), le CNRS (France) dans le cadre du projet conjoint ERA.NET.RUS.PLUS ID 270 et l'Ambassade de France en Russie (bourse Vernadski pour une thèse en cotutelle).

7. Bibliographie

- [1] D. Chen, C. Chen, Z.M. Baiyee, Z. Shao, F. Ciucci, Nonstoichiometric Oxides as Low-Cost and Highly-Efficient Oxygen Reduction/Evolution Catalysts for Low-Temperature Electrochemical Devices, *Chem. Rev.* 115 (2015) 9869–9921.
- [2] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657.
- [3] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z.L. Wang, Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review, *Nano Energy*. 37 (2017) 136–157.
- [4] S. Malkhandi, P. Trinh, A.K. Manohar, K.C. Jayachandrababu, A. Kindler, G.K. Surya Prakash, S.R. Narayanan, Electrocatalytic Activity of Transition Metal Oxide-Carbon Composites for Oxygen Reduction in Alkaline Batteries and Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F943–F952.
- [5] R. Mohamed, X. Cheng, E. Fabbri, P. Levecque, R. Kötz, O. Conrad, T.J. Schmidt, Electrocatalysis of Perovskites: The Influence of Carbon on the Oxygen Evolution Activity, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F579–F586.
- [6] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H.M. Chen, Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 337–365.
- [7] M.-I. Jamesh, X. Sun, Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review, *J. Power Sources*. 400 (2018) 31–68.
- [8] W.G. Hardin, J.T. Mefford, D.A. Slanac, B.B. Patel, X. Wang, S. Dai, X. Zhao, R.S. Ruoff, K.P. Johnston, K.J. Stevenson, Tuning the Electrocatalytic Activity of Perovskites through Active Site Variation and Support Interactions, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3368–3376.
- [9] P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion, *Carbon*. 75 (2014) 5–42.
- [10] L. Han, S. Dong, E. Wang, Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction, *Adv. Mater.* 28 (2016) 9266–9291.

- [11] J.S. Kim, B. Kim, H. Kim, K. Kang, Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702774.
- [12] M. Chen, L. Wang, H. Yang, S. Zhao, H. Xu, G. Wu, Nanocarbon/oxide composite catalysts for bifunctional oxygen reduction and evolution in reversible alkaline fuel cells: A mini review, *J. Power Sources.* 375 (2018) 277–290.
- [13] C.T. Alexander, A.M. Abakumov, R.P. Forslund, K.P. Johnston, K.J. Stevenson, Role of the Carbon Support on the Oxygen Reduction and Evolution Activities in LaNiO_3 Composite Electrodes in Alkaline Solution, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 1549–1558.
- [14] C.-H. Kuo, W. Li, L. Pahalagedara, A.M. El-Sawy, D. Kriz, N. Genz, C. Guild, T. Ressler, S.L. Suib, J. He, Understanding the Role of Gold Nanoparticles in Enhancing the Catalytic Activity of Manganese Oxides in Water Oxidation Reactions, *Angew. Chem.* 54 (2015) 2345–2350.
- [15] Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, L. Li, G. Wang, N.D. Kim, J.M. Tour, Carbon-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 20607–20611.
- [16] H.M.A. Amin, C.J. Bondue, S. Eswara, U. Kaiser, H. Baltruschat, A Carbon-Free $\text{Ag-Co}_3\text{O}_4$ Composite as a Bifunctional Catalyst for Oxygen Reduction and Evolution: Spectroscopic, Microscopic and Electrochemical Characterization, *Electrocatalysis.* 8 (2017) 540–553.
- [17] J. Hu, Q. Liu, L. Shi, Z. Shi, H. Huang, Silver decorated LaMnO_3 nanorod/graphene composite electrocatalysts as reversible metal-air battery electrodes, *Appl. Surf. Sci.* 402 (2017) 61–69.
- [18] G. Inzelt, Standard Potentials, in: *Encycl. Electrochem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007: p. 45.
- [19] C.C.L. McCrory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16977–16987.
- [20] G. Li, L. Anderson, Y. Chen, M. Pan, P.-Y. Abel Chuang, New insights into evaluating catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media, *Sustain. Energy Fuels.* 2 (2018) 237–251.
- [21] H. Zhao, C. Chen, D. Chen, M. Saccoccio, J. Wang, Y. Gao, T.H. Wan, F. Ciucci, $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ -multi-layer graphene as a low-cost and synergistic catalyst for oxygen

evolution reaction, *Carbon*. 90 (2015) 122–129.

[22] J. Suntivich, K.J. May, H.A. Gasteiger, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles, *Science*. 334 (2011) 1383–1385.

[23] Q. Gao, C. Ranjan, Z. Pavlovic, R. Blume, R. Schlögl, Enhancement of Stability and Activity of MnO_x/Au Electrocatalysts for Oxygen Evolution through Adequate Electrolyte Composition, *ACS Catal.* 5 (2015) 7265–7275.

[24] S. Dresp, F. Luo, R. Schmack, S. Köhl, M. Gliech, P. Strasser, An efficient bifunctional two-component catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution in reversible fuel cells, electrolyzers and rechargeable air electrodes, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2020–2024.

[25] A.T. Swesi, J. Masud, M. Nath, Nickel selenide as a high-efficiency catalyst for oxygen evolution reaction, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1771–1782.

[26] Y. Qiu, L. Xin, W. Li, Electrocatalytic Oxygen Evolution over Supported Small Amorphous Ni–Fe Nanoparticles in Alkaline Electrolyte, *Langmuir*. 30 (2014) 7893–7901.

[27] J. Scholz, M. Risch, K.A. Stoerzinger, G. Wartner, Y. Shao-Horn, C. Jooss, Rotating Ring–Disk Electrode Study of Oxygen Evolution at a Perovskite Surface: Correlating Activity to Manganese Concentration, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 27746–27756.

[28] A. Grimaud, O. Diaz-Morales, B. Han, W.T. Hong, Y.-L. Lee, L. Giordano, K.A. Stoerzinger, M.T.M. Koper, Y. Shao-Horn, Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution, *Nat. Chem.* 9 (2017) 457.

[29] J. Kim, X. Yin, K.-C. Tsao, S. Fang, H. Yang, $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ as Oxygen-Deficient Perovskite Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 14646–14649.

[30] A.S. Batchellor, S.W. Boettcher, Pulse-Electrodeposited Ni–Fe (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts with High Geometric and Intrinsic Activities at Large Mass Loadings, *ACS Catal.* 5 (2015) 6680–6689.

[31] B.S. Yeo, A.T. Bell, Enhanced Activity of Gold-Supported Cobalt Oxide for the Electrochemical Evolution of Oxygen, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5587–5593.

[32] C.G. Morales-Guio, L. Liardet, X. Hu, Oxidatively Electrodeposited Thin-Film Transition Metal (Oxy)hydroxides as Oxygen Evolution Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 8946–8957.

- [33] L. Brossard, C. Messier, Effect of cobalt deposits on nickel substrates on the oxygen evolution reaction in KOH, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 379–386.
- [34] W. Hu, Y. Wang, X. Hu, Y. Zhou, S. Chen, Three-dimensional ordered macroporous IrO_2 as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6010–6016.
- [35] K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988: P. 293–315, 334–337.
- [36] A.S. Ryabova, A. Bonnefont, P.A. Simonov, T. Dintzer, C. Ulhaq-Bouillet, Y.G. Bogdanova, G.A. Tsirlina, E.R. Savinova, Further insights into the role of carbon in manganese oxide/carbon composites in the oxygen reduction reaction in alkaline media, *Electrochim. Acta.* 246 (2017) 643–653.
- [37] A.S. Ryabova, F.S. Napolskiy, T. Poux, S.Y. Istomin, A. Bonnefont, D.M. Antipin, A.Y. Baranchikov, E.E. Levin, A.M. Abakumov, G. Kéranguéven, E. V Antipov, G.A. Tsirlina, E.R. Savinova, Rationalizing the Influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox Transition on the Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides in the Oxygen Reduction Reaction, *Electrochim. Acta.* 187 (2016) 161–172.
- [38] S. Ardizzzone, G. Fregonara, S. Trasatti, “Inner” and “outer” active surface of RuO_2 electrodes, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 263–267.
- [39] C.P. De Pauli, S. Trasatti, Electrochemical surface characterization of IrO_2 + SnO_2 mixed oxide electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 161–168.