УДК 544.653. + 473 doi: 10.33609/2708-129X.86.12.2020.103–123

ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗ КИСНЕВОЇ РЕАКЦІЇ НА СКЛАДНИХ ОКСИДАХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Тетяна Мальцева, Валерій Кублановський

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
**e-mail: kublan@ukr.net*

В огляді представлено сучасний стан досліджень оксидних матеріалів як електрокаталізаторів реакцій відновлення і виділення кисню, що мають ключове значення для електрохімічних пристроїв альтернативної енергетики: метал-повітряних ХДС і паливних елементів із кисневим електродом. Розглянуто вплив хімічного складу і особливостей структури складних оксидів перехідних металів на адсорбцію води і кисню, утворення іонних форм і перенесення електронів, протонів і кисню. Наведено характеристики електрокаталітичної активності перспективних оксидних електрокаталізаторів, а також результати досліджень оксидних композитів із вуглецевими наноматеріалами.

Ключові слова: електрокаталіз кисневої реакції, хемосорбція кисню, оксиди перехідних металів, оксидні електрокаталізатори.

ВСТУП. Хімічні джерела струму (ХДС) на основі різних металів та/або їхніх сплавів як анода і кисневого електрода як катода використовують для роботи кисень повітря і теоретично здатні забезпечити набагато більш високу щільність енергії, ніж традиційні водні і літій-іонні джерела [1]. Крім цього, такі джерела струму безпечні, мають велику ємність, тривалий термін зберігання, в них відсутні токсичні речовини. Ефективність і продуктивність метал-повітряних ХДС багато в чому визначають характеристики повітряного електрода, на який припадає велика частина падіння напруги в елементі [2]. Повітряний (кисневий) газодифузійний електрод має трифазну границю розділу: активний шар електрокаталізатора, як правило, на вуглецевій матриці, яка є структурою-господарем для оборотної адсорбції/десорбції кисню, а також електроліт і газ. Ефективність роботи газодифузійного електрода залежить від властивостей і структури електрокаталізатора і, у зв'язку з цим, від конструкції самого електрода. Особливо це важливо для ХДС, які можна перезаряджати. Пошук дешевих, стабільних і ефективних електрокаталізаторів кисневої реакції є однією з важливих проблем, вирішення яких дозволить наблизити комерціалізацію метал-повітряних ХДС, зокрема, літій-повітряних [3]; теоретичні значення ЕРС пари

Li-O_2 і літій-повітряного елемента (ЛПЕ) у водних розчинах є досить високими: 3.72 В у кислотному електроліті і 2.98 В у лужному [4]. Від активності електрокаталізатора в цих реакціях – відновлення кисню (РВК) і виділення, або «еволюції» кисню (РЕК) – залежать швидкості розряду і заряду електрохімічного пристрою. Електрокаталізатори, які підвищують швидкість РВК і РЕК, є важливими для вирішення цілої низки проблем енергетики та екології. Швидке відновлення O_2 потрібно для збільшення ефективності ХДС, паливних елементів (ПЕ) при розряді; швидке виділення O_2 – для збільшення ефективності заряду ПЕ і ХДС, які можна перезаряджати, для процесів електролітичного розкладання води, окислення органічних речовин (наприклад, спирту при катодному отриманні водню; токсичних компонентів води) тощо. Для ХДС, які можна перезаряджати, важливою є здатність катодного електрокаталізатора до багатократного циклування пристрою, тобто високі значення кінетичних параметрів і корозійна стійкість.

Низькі значення кінетичних параметрів електродних реакцій відновлення і окислення за участі різних форм кисню, а також асиметрія реакцій відновлення/окислення на досліджуваних матеріалах обмежують продуктивність ХДС і ПЕ з повітряним електродом, тому дотепер залишається актуальною проблема вартості, довговічності і ефективності електрокаталізаторів цих реакцій. Енергії зв'язування поверхнею матеріалу проміжних сполук у реакціях окислення і відновлення для найбільш активних каталізаторів РВК і РЕК не є однаковими. Тому найкращий каталізатор РВК зазвичай не дає кращого каталізу РЕК, і навпаки. Наслідком асиметрії реакцій окислення і відновлення за участю різних форм кисню є значна різниця в напрузі розряду і заряду, що знижує ефективність накопичення енергії в елементі [5]. У зв'язку з цим найбільш цікавими об'єктами наукового пошуку в цьому напрямку є електродні матеріали, що проявляють максимальну активність як у реакції відновлення, так і в реакції виділення кисню, причому за однакової величини і енергії адсорбції кисню. Тобто бажано, щоб це був один і той самий матеріал. Тому об'єктом огляду обрано складні оксиди перехідних металів, які досліджують у ролі електрокаталізаторів як для відновлення кисню, так і для окислення води (виділення кисню).

Слід зазначити, що в історії розвитку ЛПЕ і літій-повітряних ХДС, які можна перезаряджати, з 1996 року важливим етапом був інтенсивний розвиток у 2012–2015 роках саме оксидних біфункціональних каталізаторів (Co_3O_4-шпінелі, перовскіти і змішані оксиди свинцю і вісмуту з рутенієм), що дозволило збільшити енергоефективність за низької щільності струму до 75% [5].

Метою огляду є аналіз результатів сучасних досліджень, спрямованих на пошук (синтез) складних оксидних каркасів, перспективних для ролі електрокаталізаторів кисневих реакцій відновлення/окислення.

1. Особливості реакції катодного відновлення кисню

1.1 Термодинамічний розгляд РВК

Основною реакцією, яка відбувається на електроді при відновленні кисню, є 4-електродна реакція:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^- \quad (1),$$

стандартний потенціал якої складає 0.401 В. Рівняння для рівноважного потенціалу буде:

$$E_{O_2/OH^-} = E^0_{O_2/OH^-} + \frac{RT}{4F}\ln PO_2 - \frac{RT}{F}\ln\left[OH^-\right] + \frac{RT}{2F}\ln\left[H_2O\right]. \quad (2)$$

У таблиці 1 наведено чисельні значення термодинамічного потенціалу катодних реакцій відновлення кисню по 4- і 2-електронному шляхам у різних електролітах.

Однак слід зазначити, що рівноважний потенціал кисневого електрода встановлюється досить довго і реалізується вкрай рідко. Це залежить від багатьох причин. По-перше, струми обміну на оксидних електродах досить низькі, тому проміжні продукти, такі як H_2O_2 або інші інтермедіати, можуть адсорбуватися на електроді і впливати на встановлення рівноважного потенціалу. По-друге, кисень може реагувати з поверхневими оксидами, переводячи їх у сполуки більш високої валентності або навіть розчинятися в оксиді. По-третє, в лужних розчинах є можливим розчинення оксидів з утворенням різних гідроксокомплексів. До цього слід зауважити, що причину виникнення анодного струму на електроді ще чітко не з'ясовано.

По-четверте, деякі автори вважають, що велике значення має чистота розчинів, у тому числі і наявність газоподібних мікродомішок.

Таблиця 1

Значення термодинамічного потенціалу реакцій електрохімічного відновлення O_2

Електроліт	Реакція відновлення кисню	Потенціал, В
Водний кислотний електроліт	$O_2 + 4H^+ + 4e- \rightarrow H_2O$	1.229
	$O_2 + 2H^+ + 2e- \rightarrow H_2O_2$	0.70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e- \rightarrow 2H_2O$	1.76
Водний лужний електроліт	$O_2 + H_2O + 4e- \rightarrow 4OH^-$	0.401
	$O_2 + H_2O + 2e- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.065
	$HO_2^- + H_2O + 2e- \rightarrow 3OH^-$	0.867
Апротонний електроліт, ЛПЕ	$O_2 + 4Li^+ + 4e- \rightarrow 2LiO_2$	2.91
	$O_2 + 2Li^+ + 2e- \rightarrow Li_2O_2$	2.96
	$Li_2O_2 + 2Li^+ + 2e- \rightarrow 2LiO_2$	2.86

Внаслідок цього можна вважати, що потенціал кисневого електрода є змішаним, тобто реакція (1) завжди компенсується якимось анодним процесом. Стаціонарний потенціал, що виникає на складних оксидах, пропонованих як електрокаталізатори, зазвичай відрізняється від рівноважного на 0.25–0.5 В.

На рис. 1 наведено фрагмент діаграми Пурбе E^0 – f(pH) для різних шляхів реакції відновлення кисню [9], з якого видно, що особливості термодинаміки реакції відновлення кисню для лужних електролітів зумовлюють зниження енергетичного бар'єру на шляху реакції. Видно, що повільна стадія відновлення O_2 (перенесення першого електрона до адсорбованої молекули O_2) не залежить від pH як для кислотних, так и для лужних електролітів, що зумовлює зниження енергетичного бар'єру на шляху реакції.

Стандартний потенціал як 2-, так і 4-електронного процесу відновлення кисню змішується зі зсувом pH у сторону негативних значень і в області лужних розчинів наближається до потенціалу реакції перенесення першого електрона. Таким чином, у лужних розчинах створюються умови, за яких матеріали з відносно низькою енергією адсорбції кисню, такі як оксиди перехідних металів, можуть проявляти достатню електрокаталітичну активність у кисневій реакції.

Група авторів [10, с. 165] пов'язують електрокаталітичні властивості оксидів з їхньою недосконалою або дефектною структурою. Різний валентний стан призводить до виникнення провідності типу $Me^{n+} \leftrightarrow Me^{(n-1)+} + \boxtimes$, де фіксують надлишковий позитивний заряд і кисень переважно адсорбується на цих дефектах. Вважають, що в цьому випадку зв'язок кисню з катіоном металу є більш ковалентним, і в результаті цього кисень стає більш реакційно здатним. Відповідно до цього природа катіона, його валентний стан і дефектність структури є вирішальними факторами в електрокаталізі.

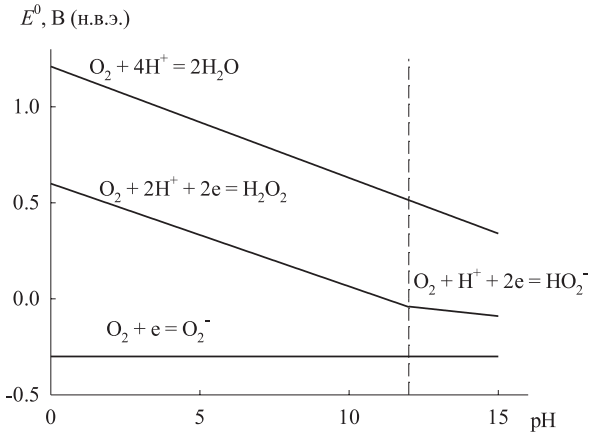

Рис. 1. Діаграма $E^0 - f$(pH) для реакцій відновлення кисню

Слід зауважити, що дефектність структури і валентний стан поверхневих іонів (комплексів) взаємопов'язані між собою.

Уявлення про електрокаталітичну дію було розглянуто в [11, 12] у зв'язку з напівпровідниковими властивостями складних оксидів і зі створенням так званих «твердих розчинів». Автори вважали, що оксиди, які містять метал змінної валентності, є напівпровідниками і тому володіють, поряд з іонною провідністю, яка властива звичайним розчинам, ще й дірковою провідністю, яка властива напівпровідникам.

Автори вважали, що відбувається адсорбція кисню на дірках з утворенням комплексу типу $[L\text{-}O_2^*\text{-}T{=}O]$ або $[L\text{-}O^*\text{-}T{=}O]$, де L – одновалентний метал (наприклад, Li, Na, K, Cu тощо), а T – тривалентний метал. Структура такого «діркового» комплексу показує, що сполука містить два нерівноцінних атоми кисню: один із них пов'язаний з іоном перехідного металу таким же чином, як і у звичайних оксидах цих металів, стан іншого зумовлений проникненням. Дірки, які входять до такого комплексу, являють собою локальний надлишковий позитивний заряд, який компенсується негативним зарядом прилеглого кисневого іона, зазначеного зірочкою. Дірковий комплекс здатний піддаватися електролітичній дисоціації, наприклад:

$$[L\text{-}O^*\text{-}T{=}O] \leftrightarrow L^+ + [O^*\text{-}T{=}O]\text{-}, \qquad (3)$$

що створює іонну провідність твердого розчину. На підставі таких уявлень про дисоціацію діркового комплексу і хемосорбцію кисню автори пояснюють встановлення оборотного потенціалу кисневого електрода і механізм роботи кисневого електрода в ПЕ, виходячи з уявлень про тверді розчини оксидів металів [13, с. 363]:

$$2[L^+ + (T^{3+}{=}O)^+] + O_2 + 4e^- \leftrightarrow$$
$$2[L\text{-}O^*\text{-}T^{3+}{=}O)^+] \leftrightarrow \quad (4)$$
$$2[L^+ + (T^{3+}{=}O)^+] + 4OH^-$$

Відзначають, що електрокаталітична активність твердих оксидних розчинів залежить від питомої концентрації дірок, енергії активації обміну зарядами між іонами різної валентності цього металу, а також рухливості кисню, що знаходиться між металами в оксидної системі. Це ґрунтується також на тому факті, що оксиди після високотемпературного оброблення у вакуумі відрізняються великою рухливістю поверхневого кисню, а прогрівання в атмосфері кисню викликає повну втрату рухливості внаслідок відновлення стехіометрічності і підвищення зв'язку кисню з поверхнею.

1.2 Електронний розгляд активації кисню

Молекула O_2 має триплетний основний стан: два неспаровані електрони на двох вироджених πg.x, πg.y орбіталях і, за правилом Гунда, вони мають меншу енергію відштовхування в триплетному стані, ніж у синглетному (Рис. 2). Наведено схему, що показує стабільний парамагнітний основний стан молекули O_2 та її можливий перехід до метастабільного стану, і є аналогічною до такої, яку представлено в роботі [14]). Вираз «синглетний кисень» є загальною назвою для двох метастабільних станів молекулярного кисню з більш високою енергією, ніж в основному, триплетному стані. Енергетична різниця між найнижчою енергією O_2 в синглетному стані і найменшою енергією в триплетному становить близько 94.2 кДж/моль або 0.98 еВ. Триплетний кисень є парамагнітним (за рахунок спінів двох неспарених електронів) і його взаємодію заборонено за спіном, тому пряме збудження молекули кисню в основному стані для створення синглетного кисню є вкрай малоймовірним, хоча й можливим. Із причини заборони за спіном реакції окислення і відновлення кисню вимагають активації.

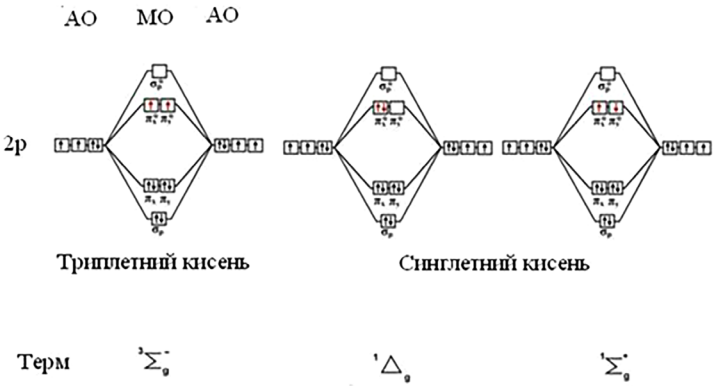

Рис. 2. Можливий стан молекули O_2: триплетний кисень є стабільним (основний стан), а синглетний кисень є метастабільним (активований стан). АО, МО – атомні, молекулярні орбіталі. Орбіталь 2s, для якої опис є однаковим для триплетного і синглетного кисню, не включено до схеми.

Цю заборону можна подолати послідовним додаванням електронів при відновленні O_2 за сумарною реакцією (1), або як спільний розряд іонів водню і дікисню, наприклад, при реалізації змішаного потенціалу за реакціями:

$$H^+ + e^- \rightarrow H^\cdot \quad (5)$$
$$H^\cdot + O_2 \rightarrow HO_2^\cdot \quad (6)$$
$$HO_2^\cdot + H^+ + e- \rightarrow H_2O_2^\cdot \quad (7)$$

Синглетний стан, що виникає при спін-орбітальній взаємодії, можна представити моделями для торцевої і бокової

орієнтації молекули кисню, наведеними на рисунку 3. Тут як приклад представлено фрагмент сполуки зі структурою шпінелі. Зрозуміло, що для такого переходу в каталізаторах повинні міститися іони з різним ступенем окислення. Механізм спін-орбітальної взаємодії з утворенням синглетного кисню можна собі уявити подібно до того, як показано в [15]. У лівій частині схеми показано, як виникає конфігурація для перенесення одного або двох електронів, не заборонених за спіном. Активація при перенесенні електрона на O_2 включає спочатку збудження іона Co^{3+}(3d-4s) для торцевої орієнтації. Комбінація двох триплетних станів кобальту і кисню дає синглетний стан кисню. Тепер перенесення іншого електрона з іонів металу (електрода) не є забороненим за спіном. Оскільки обернення спіну є відносно повільним процесом, то цим, ймовірно, і зумовлено відмінність в енергії активації для різних оксидних електрокаталізаторів. За бокової адсорбції виникає можливість, як показано на рис. 3 справа, одночасної передачі двох електронів на обидва кінці молекули кисню.

Проведені в роботах [14, 15] квантово-хімічні розрахунки для різного розташування кисню на поверхні електрода показали переважне протікання реакції до пероксиду водню за бокової орієнтації O_2 і високу ймовірність відновлення до води за торцевої орієнтації, зважаючи на можливість розриву зв'язку O-O відразу при адсорбції на поверхні електрокаталізаторів.

1.3 Кінетичний розгляд кисневої реакції

У науковій літературі розглянуто дисоціативний і асоціативний механізми активації молекули кисню.

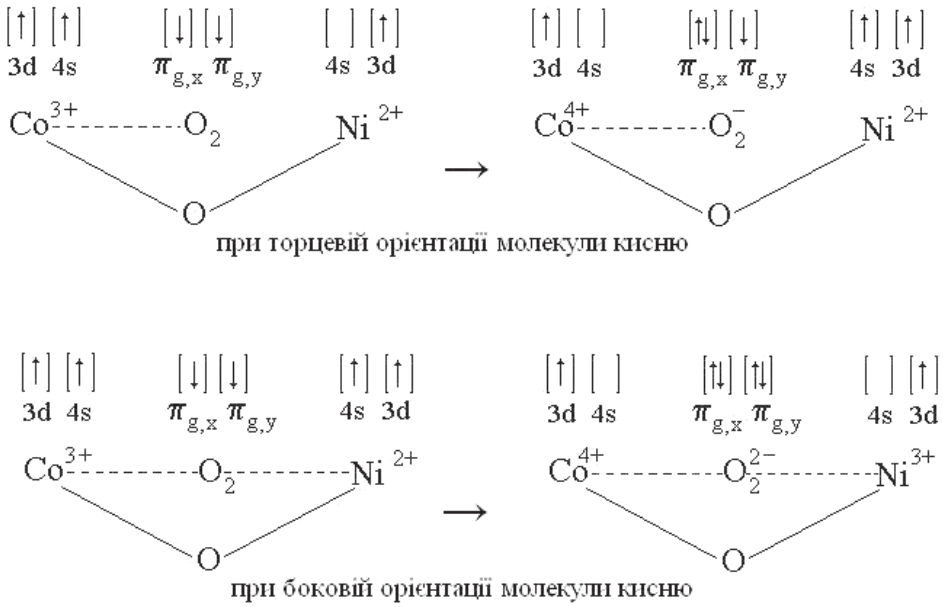

Рис. 3. Спін-орбітальна взаємодія для різних (торцевої і бокової) орієнтацій молекули кисню на прикладі фрагмента нікель кобальтової шпінелі

За дисоціативної адсорбції пероксид водню не утворюється, а за асоціативного механізму однією зі стадій є утворення пероксиду водню, який може далі відновлюватися електрохімічним шляхом або дифундувати в об'єм електроліту, або диспропорціонувати на каталітичній поверхні до кисню і води (гідроксилу). Розглянемо ці механізми.

Дисоціативний механізм є відносно простим: зв'язок O-O розривається при адсорбції на поверхні і у подальшому полегшується перенесення як електрона, так і протона, що призводить до утворення двох проміжних адсорбованих атомів кисню (значком (адс) позначено адсорбований стан субстрату) [16]:

$$O_2 \rightarrow O_{2(адс)} \quad (8)$$

$$O_{2(адс)} \rightarrow O_{(адс)} + O_{(адс)} \quad (9)$$

$$O_{(адс)} + e^- \rightarrow O^-_{(адс)} \quad (10)$$

$$O^-_{(адс)} + H_2O \rightarrow OH_{(адс)} + OH^- \quad (11)$$

$$OH_{(адс)} + e^- \rightarrow OH^-. \quad (12)$$

За **асоціативного** механізму додавання першої пари електрон – протон для створення інтермедіату $OOH_{(адс)}$ відбувається до розщеплення O-O-зв'язку в молекулі кисню. Сформовані таким чином проміжні сполуки $O_{(адс)}$ і $OH_{(адс)}$ в подальшому також утворюють OH^-:

$$O_2 \rightarrow O_{2(адс)}$$

$$O_{2(адс)} + e^- \rightarrow O_2^-{}_{(адс)} \quad (13)$$

$$O_2^-{}_{(адс)} + H_2O \rightarrow OOH_{(адс)} + OH^- \quad (14)$$

$$OOH_{(адс)} + e^- \rightarrow O_{(адс)} + OH^-. \quad (15)$$

Далі – аналогічно (10–12).

Механізм через створення пероксиду можна розглядати також як гілку асоціативного шляху, де $OOH_{(адс)}$ спочатку відновлюється до $H_2O_{2(адс)}$ (після стадії (14)):

$$OOH_{(адс)} + e^- \rightarrow OOH^-_{(адс)} \quad (16)$$

$$OOH^-_{(адс)} + H_2O \rightarrow H_2O_{2(адс)} + OH^- \quad (17)$$

$$OH_{(адс)} + e^- \rightarrow OH^-.$$

Також можливим є диспропорціювання пероксиду на каталітичній поверхні за реакцією:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2. \quad (18)$$

У будь-якому з описаних механізмів початковим етапом завжди є дифузія і подальша адсорбція молекули O_2 на поверхні каталізатора з утворенням адсорбованого кисню за реакцією (3).

Експериментальні дослідження кінетики відновлення кисню залежно від парціального тиску кисню і його концентрації в електроліті і на поверхні різних електродів показали, що порядок електрохімічної реакції по кисню на більшості досліджуваних електрокаталізаторів – як металів, так і оксидів, дорівнює одиниці, що говорить про відновлення кисню переважно за асоціативним механізмом [17].

Взаємозв'язок між енергією адсорбції молекули кисню і каталітичною (електрокаталітичною) активністю поверхні описано загальним «принципом Сабатьє»: для прийнятної величини каталітичної і електрокаталітичної активності взаємодія між поверхнею і субстратом має бути не надто сильнию і не надто слабкою. Якщо взаємодія надто слабка, субстрат не зможе зв'язатися з каталізатором і жодної реакції не відбудеться. З іншого боку, якщо взаємодія є надто сильною, продукт не продисоціює. Тому залежність показників електрокаталітичної активності оксидів у реакції відновлення кисню від енергії зв'язку кисню з

поверхнею, так само як і для інших каталітичних реакцій, є вулканоподібною.

Важливим фактором, який визначає адсорбційні, транспортні (іон-провідні) та каталітичні властивості оксидів, (окси) гідроксидів і оксигідратів багатовалентних металів у водних електролітах, є концентрація внутрішньо-кристалічної, а також адсорбованої води. Аморфні і гелеві оксидні фази порівняно з кристалічними характеризують більш високими значеннями всіх показників адсорбції різних, у тому числі кисеньвмісних субстратів (концентрація адсорбційних центрів, коефіцієнт розподілу іонів при адсорбції, час напівобміну, кінетичний коефіцієнт дифузії субстрату) [19].

2. Електрокаталіз кисневої реакції на оксидах із різною фізико-хімічною структурою

Існують кілька загальновідомих основних структур змішаних оксидів, які традиційно застосовують у гетерогенному каталізі, крім шпінелей (наприклад, $CoFeO_4$) і перовскітів ($CaFe_2O_5$), – це структури флюорита ($CaMoO_4$), граната ($Fe_3Al_2Si_3O_{12}$), корунда ($FeTiO_3$) без вмісту оксианіонних зв'язків, а також так звані *структури Кеггіна* (солі оксикислот), які є оксианіонними гетерополісполуками ($Na_3PW_{12}O_{40}$). Змішаний оксидний каталізатор часто містить аморфну фазу і є сумішшю двох фаз. Змішані і складні оксиди є цікавими і перспективними об'єктами досліджень як електрокаталізатори кисневої реакції завдяки збільшенню можливостей впливу різних компонентів на щільність електронних станів у зоні провідності, на концентрацію центрів, які адсорбують кисень, і на енергію зв`язку поверхні з адсорбатом.

У більшості оглядів, присвячених оксидним каталізаторам кисневої реакції в метал-повітряних ХДС і лужних ПЕ ([1–8], [16], [19–23]), як основні групи оксидної компоненти композитів автори розглядають шпінелі і перовскіти, а як основні методи їхнього отримання – піроліз, гідротермальний синтез, золь-гель осадження, які дозволяють досягти високих величин питомої поверхні. Кристалічна структура простого оксиду є щільно упакованим масивом кисневих аніонів із металевими катіонами, які займають інтерстиційні ділянки. Локальною структурою майже всіх оксидів перехідних металів MeO_6 є іон металу, оточений 6-ма кисневими лігандами. Структура перовскіту ABO_3 є простою кубічною [24], у якій іони кисню утворюють октаедр. У структурі шпінелі різнозарядні катіони займають суміш октаедричних і тетраедричних центрів. У структурі нормальної шпінелі в ГЦК-масиві кисневих аніонів половина октаедричних і одна восьма тетраедричних місць зайнято відповідно до формули $[A]_{tet}[B]_{oct}O_4$, тоді як у зворотній шпінелі $[B]_{tet}[A,B]_{oct}O_4$ октаедричні центри в ГЦК-масиві заповнено сумішшю катіонів [25]. Досить цікаву 3-D-структуру «пірохлор» утворюють октаедри $(Nb, Ti, Ta, Zr)O_6$, з'єднані своїми кутами через атоми кисню. При цьому восьми-координаційні великі поліедри складаються з оксидів металів із валентністю, відмінною від чотирьох. Цю структуру можна інтерпретувати як похідну від структури флюориту. У дослідженні [26] автори повідомляють про нанокристалічний оксид $Bi_2Ru_2O_7$ зі структурой «пірохлор» як досить ефективний електрокаталізатор кисневої реакції у водній Na-повітряній батареї. Автори вважають,

що низький опір електрода при здійсненні кисневої реакції забезпечується тим, що катіони рутенію і вісмуту можуть віддавати електрони як на поверхневі, так і на внутрішні шари складного наноструктурованого каталізатора.

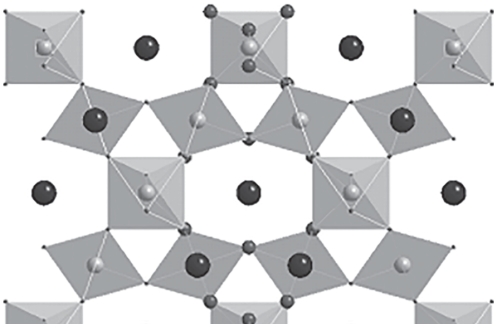

Рис. 4. Структура «пірохлор»: $A_2B_2O_6O'$ (A^{3+}, B^{4+}) і (A^{2+}, B^{5+}), із радіусом A: 0.87 < r < 1.51, B: 0.40 < r < 0.78 Å [27]. Позначка O' стосується кисню ланцюга A_2O'.

Зміна у складі оксидної структури дозволяє створювати гетеровалентні активні центри, різні за кислотністю і довжиною зв'язків. Зокрема, дослідження іонної провідності і адсорбційної поведінки по відношенню до кисеньвмісних іонів нановолокнистих подвійних оксидів складу $Me^{4+}_x[Al^{3+}]_{1-x}O_2nH_2O$ (Me – Zr, Ti, Sn, Mn) показало, що створення оксианіонних зв'язків у таких матеріалах і висока іонна провідність саме по кисеньвмісним іонам головним чином визначаються кислотно-основними властивостями металу Me^{4+} [27–29]. Оксианіонні зв'язки в таких подвійних гідроксидах можуть забезпечити високі значення рухливості адсорбованих кисеньвмісних іонів у лужному електроліті. Шаруваті подвійні гідроксиди з 2-D-структурою гідроталькіта (в англомовній літературі LDH_s) привертають увагу завдяки специфічній структурі, високій питомій поверхні і можливості унікального розподілу електронів при модифікації [30]. Такі структури засновано на подвійних бруситоподібних шарах гідроксидів M^{2+} (Me – Mg, Fe, Mn, Zn, Cu і т.д) і Me^{3+} (Me – Al, Fe, Cr, Mn і т. п.) Позитивний заряд шару компенсується міжшаровими угрупованнями, які можуть складатися з аніонів (CO_3^{2-}, Cl^- тощо) або як з аніонів, так і катіонів (Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} тощо). Структурні особливості LDH_s, такі як катіонне впорядкування, розподіл заряду тощо мають безпосередній вплив на їхні властивості, їх інтенсивно досліджують останнім часом як експериментально, так і теоретично. Варіювання катіонів металів за синтезу забезпечує можливість перебудови в шарах-господарях; електрокаталітичні властивості можна налаштувати шляхом регулювання морфології, складу, природи інтеркальованих іонів і відстані між шарами. Вони є найбільш перспективними кандидатами на електрокаталітичні матеріали для кисневої реакції. Позиції атомів в елементарних комірках складних структур оптимізують із використанням теоретичних розрахунків на основі теорії функціоналу щільності (DFT) [31]). При застосуванні як електродного матеріалу такі структури можуть забезпечити канали для швидкого руху іонів, що полегшує процес вивільнення або поглинання іонів, які беруть участь в електродній реакції. Наприклад, при дослідженні Na-повітряних первинних батарей, щоб подолати недолік нестабільності α–$Ni(OH)_2$, в решітку часто вводять інші катіони металів з утворенням шаруватих композитних гідроксидів металів. Наприклад, високу електрохімічну активність має Al-заміщений α–$Ni(OH)_2$,

який було синтезовано методом співосадження [32].

Найбільшу кількість досліджень електрокаталізу кисневої реакції присвячено перовскітам ABO_3 (A – La, Ca, Sr; B – Co, Mn, Fe, Ni) із надзвичайно високою мобільністю кисню і шпінелям $A_xB_{3-x}O_4$ (A, B=Co, Zn, Ni, Fe, Cu, Mn, etc.). Для оксидів зі структурою перовскіту заміна катіонів металів A-центру та/або B-центру для генерування координаційної ненасиченості або нестехіометрії за киснем може мати значний вплив на їхню електронну структуру та координаційну хімію, що призводить до посилення активності в реакціях відновлення/окислення за участю кисню [33–37]. Для кобальтитів шпінельної структури крім підтвердження наявності дисоціативної адсорбції кисню на їхній поверхні дослідження у 80-х рр. XX ст. показали, що швидкість відновлення кисню на $NiCo_2O_4$ і виділення кисню на Co_3O_4 корелює з кількістю стехіометричного кисню в структурі поверхневих осередків [38]. У роботі [39] встановлено кількісний зв'язок між часткою шпінельної структури (Co^{3+}) на поверхні складних оксидів Ni-Co-O та їхньою електрохімічною активністю в кисневих реакціях (300 мкА при E = 0.68 В, РВК). При цьому для зразка з максимальною частинкою шпінелі характерною є максимальна електрична провідність. У роботі [40] автори показали, що гетерополіядерні кисеньвмісні координаційні сполуки 3*d*-елементів, які координуються з лігандом через кисень, утворюють у процесі піролізу за 400–700° С активні структури на вуглецевій матриці у вигляді оксидних з'єднань типу $M(1)_mM(2)_nO_z$, що відповідають за складом шпінелі або перовскіту залежно від лігандного оточення і термічної стійкості комплексів. Ці гетерополіядерні комплекси, в яких центральні атоми металів пов'язані між собою містковими атомами кисню, демонструють високу активність у РВК. Кобальтити шпінельної структури дотепер є найшвидшими з відомих електрокаталізаторів кисневої реакції [41].

Таблиця 2

Властивості композитів на основі MnO_2 для електрокаталізу РВК

Каталізатор	БЕТ, $м^2/г$	Інтервал потенціалу, В (о.в.е.)	ПА, $мА/см^2$ при (E = 0.75 В)	МА, мА/мг при (E = 0.75 В)	n
α-MnO_2 (нанострижні)	19	0.05–1.0	0.031	5.8	3.7
MnO_2 (мікросфери)	63	0.05–1.0	0.001	0.96	2.9
MnO_2 (нанолисти)	157	0.26–1.06	0.02	31	3.4
MnO_x/*CNTS*	233	-0.1–1.1	0.2	-	3.9
$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$/*S*-152	20	0.43–1.23	0.01	2	4
$LaMnO_3$/*VU* (спільний синтез)	–	0.43–1.23	0.08* (0.85 В)	1.1	4

ПА – питома активність каталізатора, яка дорівнює кінетичному струму за постійного потенціалу, нормованому на поверхню по БЕТ; МА – питома активність каталізатора, яка дорівнює кінетичному струму за постійного потенціалу, нормованому на масу; * – відношення МА/ПА, n – кількість електронів, задіяних у РВК. *CNTS* – вуглецеві нанотрубки, *S-152*, *VU* – марки вуглецевих матеріалів.

У сучасних дослідженнях синтез нанорозмірних оксидів у вигляді частинок і волокон дозволив досягти технологічно значущих величин струмів O_2/O_2^{2-}, O_2/O_2^-, O_2/O^- і ємності [42]. Зазвичай за температури > 400°C зменшується адсорбційна ємність оксидів через незворотне видалення конструкційної води та гідроксильних груп. Тому розроблено велику кількість низькотемпературних процедур синтезу оксидів із можливістю контролювати склад, кристалічну структуру, морфологію поверхні та пористість. Значну частину досліджень присвячено оксиду марганцю, наприклад, роботи [43–48]. Зокрема, нановолокна поліморфного γ-MnO_2 демонструють ємність близько 3 000 мА/год [43]. Його тунельна кристалічна структура (аналог: мінерал «холандит») із розміром тунелю 2x2 нм, сформованим октаедрами MnO_6, забезпечує інтеркаляційне накопичення іонів для перенесення як літію, так і кисню з різним ступенем окислення. Для серії оксидів марганцю повідомляють про те, що активність збільшується в наступному ряду: Mn_5O_8 < Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnOOH [44]. Таким чином можна відзначити, що саме фізіко-хімічна структура має найбільший вплив на активність. У табл. 2 наведено чисельні значення параметрів активності електрокаталізаторів на основі оксидів марганцю [46]. За систематичного вивчення серії дисперсних оксидів марганцю з метою встановлення надійного зв'язку між кристалічною структурою і складом, з одного боку, і кінетикою і механізмом електрокаталітичного відновлення кисню – з іншого, показано, що кристалічна структура оксидів марганцю впливає на величину потенціалу редокс-переходу Mn(IV)/Mn(III) на поверхні оксиду і з цією величиною корелює електрокаталітична активність у реакціях відновлення кисню і перетвореннях пероксиду водню. З усіх об'єктів найвищу питому електрокаталітичну активність має оксид Mn_2O_3 зі структурою біксбіта і автори вважають, що у ролі кисневого катода в лужному середовищі він може замінити метали групи платини. При цьому слід зазначити, що саме структура подвійного оксиду (перовскіт) забезпечує максимальну ефективність 4-електронного переходу. В дослідженні [47] знайдено стабілізацію голландітових тунелів зі збільшенням їхнього розміру при електролітичному легуванні діоксиду марганцю катіонами літію.

3. Біфункціональні оксидні електрокаталізатори кисневої реакції

На рис. 3 показано методи визначення електрокаталітичних властивостей біфункціональних електрокаталізаторів реакцій відновлення і окислення за участю кисню [23]. Для оцінки ефективності електрокаталізаторів, а також загальної активності, як в напрямку відновлення, так і в напрямку окислення, автори використовують вікно потенціалів між густиною струму 3 (РВК) і 10 (РЕК) мА·см$^{-2}$.

Основними показниками застосовності матеріалу, крім швидкості реакції (щільність струму за заданого потенціалу), є величина перенапруги і стабільність циклування (достатня кількість розряд-зарядних циклів). Незалежно від методу синтезу, перехідні метали та їхні оксиди при проходженні реакцій за участю кисню часто утворюють (окси)гідроксиди саме у лужних розчинах. Ці поверхневі структури відрізняються від структурних фаз об'ємних

кристалічних оксидів [49]. Такі структурні зміни в умовах електрокаталітичних реакцій значно ускладнюють дослідження на цих поверхнях. Крім цього, важливим є визначення активності в областях потенціалів, в яких досліджувані оксидні матеріали стабільні, та унеможливлення відновної деградації, характерної для багатьох оксидних катодів. Тому визначення меж стійкості матеріалу також є дуже важливим для відтворюваності кількісних показників електрокаталітичної активності. У таблиці 3 представлено характеристики деяких оксидних матеріалів, досліджуваних як найбільш перспективних для використання в електрокаталітичних реакціях відновлення та окислення кисню за технічно прийнятної характеристики циклування (кількість циклів без втрат в основних параметрах не менше 100). Для зміни електронного стану поверхні оксидів у бажаному напрямі використовують катіонне допіювання. В роботі [54] досліджували біфункціональний каталізатор на основі перовскіту $LaNiO_3$, що володіє активністю як для РВК, так і для РЕК. Іон Ni^{3+} у В-центрі структури перовскіту має заповнену електронами орбіту і забезпечує сприятливу енергію зв'язку металу на В-центрі з киснем для обох реакцій. Крім цього, показано, що каталітичну активність $LaNiO_3$ можна легко збільшити за рахунок збільшення відношення Ni^{3+}/Ni^{2+} шляхом заміни частини іонів Ni іонами Mg або Fe.

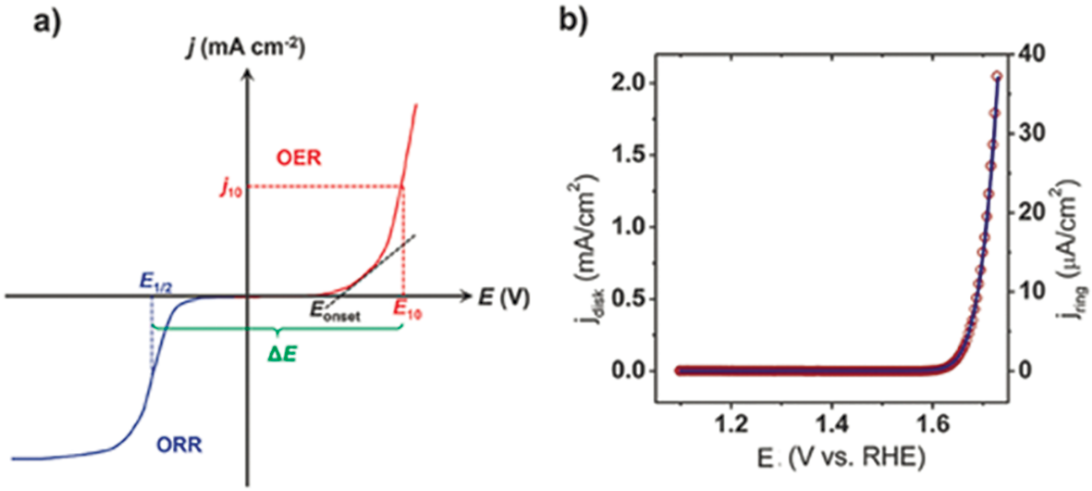

Рис. 3. Визначення основних параметрів електрокаталітичної активності матеріалів у реакціях відновлення і окислення за участю кисню

У дослідженні [55] при вивченні електрокаталітичних характеристик допірованої іонами міді кобальт-марганцевої шпінелі максимум геометричній щільності заряду було встановлено для складу $Mn_{0.6}Cu_{0.4}Co_2O_4$. Останній характеризували найбільшим загальним числом електронів, задіяних у реакції на одну молекулу O_2, *n*, близьким до 4, і великим відношенням k_1 (процес $4e^-$) / k_2 (процес $2e^-$), а також унікальним і низьким нахилом Тафеля (-41 мВ дек-1).

Таблиця 3

Властивості біфункціональних матеріалів для електрокаталізу реакцій відновлення/окиснення за участі кисню (у 0.1 М NaOH)

Склад	E_{10}	$E_3(1/2)$	ΔE	Джерело
$C/Co_xMn_{3-x}O_4$	1.78	0.68	1.10	[50]
$CoO/\text{-}Mn_3O_4$	1.60	0.70	0.90	[51]
Co_3O_4/NG	1.60	0.83	0.77	[52]
N-GT(FeCoNi)	1.54	0.89	0.65	[53]

NG – нанографен, *GT* – графенові трубки

Дослідження оксидних нанокомпозитів із вуглецевими матеріалами (графен, нанотрубки, вуглецеві ксерогелі тощо) показали, що створення спільної структури при синтезі призводить до появи синергичного ефекту, як у провідності таких композитів, так і у корозійній стійкості [50, 52–57]. Зокрема, у дослідженні [56] нанокомпозит із вуглецевими нанорозмірними стрижнями $BaMnO_3$@5%C продемонстрував втричі більшу щільність струму порівняно з вихідним оксидом $BaMnO_3$. Корозійна стійкість вуглецевих матеріалів в атмосфері кисню і за умови високих значень електродного потенціалу є проблемним питанням, яке у низці інших (швидкість кисневої реакції тощо) стримує подальший розвиток і комерціалізацію метал-повітряних ХДС і лужних ПЕ. Створення нанокомпозитів оксидів із вуглецевими матеріалами дозволяє вирішити завдання оптимізації морфології частинок, величини питомої поверхні, стійкості електроду, провідності. У синтезі таких нанокомпозитів застосовують, зокрема, утворення ксерогелю, гідрогелю, гідротермальне осадження тощо. Нанокомпозити на основі кобальтової і кобальт-марганцевої шпинелей є найбільш перспективними матеріалами для застосування в метал-повітряних ХДС, які можна перезаряджати як із точки зору вартості, так і з точки зору електрокаталітичної активності і корозійної стійкості. Антикорозійні властивості також притаманні електродам на основі перспективних сплавів [57, 58].

ВИСНОВКИ. Об'ємні структури оксидів перехідних металів створюють просторові тунелі MO_6, що забезпечують високу іонну провідність і перенесення газоподібного кисню, що, своєю чергою, впливає на динамічну доступність активних центрів. Синтез подвійних та інших складних оксидів і використання катіонного допіювання розширює можливості формування необхідних властивостей: пористості, товщини гідратованих шарів, електронної та іонної провідності, протон- і електрон-донорних (акцепторних) властивостей в заданому поєднанні. В оксиді повинен бути метал, що володіє змінною валентністю, а ще краще, якщо їх два. Такими оксидами можуть бути різні структури на основі Co_2O_3, MnO_2, Ni_2O_3, Mn_3O_4, Fe_2O_3 тощо. Якісний стрибок у поліпшенні показників каталізаторів електродних реакцій з киснем став можливим завдяки синтезу нанорозмірних частинок, а також нанорозмірних композитів із металевими і вуглецевими матеріалами. Найбільш активними неплатиновими біфункціональними каталізаторами кисневих реакцій є кобальтити шпінельної структури. Велика кількість досліджень зосереджено на розробці нових

2-*D*- і 3-*D*-структур на основі допійованих складних оксидів, що поєднують велику площу поверхні з електронною провідністю і оптимальною пористістю. Такі структури здатні забезпечувати швидке перенесення як іонів, так і газоподібного кисню. Створення нанокомпозитів оксидів із сучасними вуглецевими матеріалами дозволяє вирішити завдання оптимізації морфології частинок, величини питомої поверхні, стійкості електроду, провідності.

Отже, основними факторами, які визначають електрокаталітичну активність оксидних систем, є природа катіонів на поверхні оксиду, дефектність його структури, електрофізичні властивості, зокрема, напівпровідникові, гідрофільно-гідрофобні властивості оксиду і матриці, розмірна відповідність між відстанню іонів металу у ґратці оксиду і довжиною зв'язку в молекулі кисню, що впливає на переважну бокову або торцеву орієнтацію молекули кисню при хемосорбції на поверхні оксиду, а також створюваний електрокаталітичний ансамбль електропровідної матриці з оксидом, який слугує для підведення, адсорбції, хімічної та електрохімічної взаємодії різних форм кисню з протонами (водою). Додатковим важливим фактором, що впливає на кількісні показники (густина струму тощо) кисневої реакції, є величина питомої поверхні, яку оптимізують завдяки створенню 2-*D*- і 3-*D*-структур за синтезу оксидних електрокаталізаторів.

Роботу виконано в рамках Цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва», проект № 7-21, 2021.

ELECTROCATALYSIS OF THE OXYGEN REACTION ON THE MULTICOMPONENT OXIDES OF TRANSITION METALS

Tetyana Maltseva, Valeriy Kublanovsky

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine
e-mail: kublan@ukr.net

The review presents the current state of research on oxides of transition metals as electrocatalysts for the both reactions of oxygen reduction and evolution, which are of key importance ones for electrochemical devices of alternative energy: metal-air rechargeable batteries and fuel cells with an oxygen electrode. The review includes the consideration of the thermodynamic, electronic and adsorption conditions for activation of the molecular oxygen by oxide surface, as well as the advantages of the oxide surfaces as catalysts in the alkaline electrolytes. The influence of the chemical composition and structural features of oxides of transition elements on the adsorption and chemisorption of water and oxygen, the formation of ionic forms at adsorption and the main factors, which influence on transfer of electrons, protons and oxygen, are considered. Synthesis of double and other multicomponent oxides and the usage of cationic doping expands the possibilities of forming the necessary properties of the electrocatalysts: porosity, thickness of hydrated layers, electronic and ionic conductivity, proton and electron-donor (acceptor) properties in a optimal combination. The oxide should have a metal with

variable valence, and even better if there are two ones. Such oxides can be various structures based on Co_2O_3, MnO_2, Ni_2O_3, Mn_3O_4, Fe_2O_3, and others. A qualitative leap in improving the performance of catalysts for electrode reactions with oxygen was made possible by the synthesis of nanoparticles, as well as nanocomposites with metallic and carbon materials. The some characteristics of the electrocatalytic activity of promising oxide electrocatalysts, mainly, multicomponent ones, as well as the results of studies of oxide composites with carbon nanomaterials, are presented. Several of the most well-known oxide structures (spinel, perovskite, pyrochlor) are currently being studied as the most promising matrices for the efficient transfer of charge, oxygen, and metal ions. All of them are multicomponent. The most active non-platinum bifunctional catalysts for oxygen reactions concluded to be cobaltites with spinel structure. Nanocomposites based on cobalt and cobalt-manganese spinel are the most promising materials for use in alkaline rechargeable batteries, both in terms of cost and in terms of electrocatalytic activity as well as in terms of corrosion resistance.

Key words: electrocatalysis of oxygen reaction, chemisorption of oxygen, oxides of transition metals, oxide electrocatalysts.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Wang Y. J., Fang B., Zhang, D. et al.* A Review of Carbon-Composited Materials as Air-Electrode Bifunctional Electrocatalysts for Metal-Air Batteries // Electrochem. Energ. Rev. – 2018. – **1**. – P. 1–34.
2. *Kraytsberg A.; Ein-Eli Y.* Review on Li–air batteries – Opportunities, limitations and perspective // J. Power Sources. – 2011. – **196**. – P. 886–893.
3. *Scrosati B., Garche J.* Lithium batteries: Status, prospects and future // Journal of Power Sources. – 2010. – **195**, 9. – P. 2419–2430.
4. *Zheng J. P., Liang R. Y., Hendrickson M., et al.* Theoretical Energy Density of Li–Air Batteries // J. Electrochem. Soc. –2008. – **155**. – P. A432–437.
5. *Tarasevich M. R., Andreev V. N., Korchagin O. V., and Tripachev O. V.* Lithium–Oxygen (Air) Batteries (State-of-the-Art and Perspectives) // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – **53**, 1. – P. 1–48.
6. *Song C., Zhang J.* Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers, Springer, London. – 2008. – P. 89–134.
7. *Park S., Shao Y., Liu J., Wang Y.* Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective // Energy Environ. Sci. –2012. – **5**. – P. 9331–9344.
8. *Тарасевич М. Р., Давыдова Е. С.* Неплатиновые катодные катализаторы для топливных элементов со щелочным электролитом (обзор) // Электрохимия. – 2016. – **52**, 3. – С. 227–256.
9. *Тарасевич М. Р., Корчагин О. В.* Электрокатализ и pH. // Электрохимия. – 2013. – **49**. – С. 676–695.
10. Проблемы электрокатализа. – М.: Наука, 1980. – 272 с.
11. *Мисюк Э. Г., Давтян О. К., Софронов А. Н., Уминский М. В.* Исследование электродных полупроводниковых катализаторов // Электрохимия. – 1966. – **2**, 3. – С. 311–319.
12. Давтян О. К. Кинетика и катализ химических и электродных процессов (книга); отв. ред. Н. М. Бейлерян. – Ереван: Изд-во АН Армянской ССР. – 1984. – 385 с.
13. *Мисюк Э. Г., Давтян О. К.* Каталитическая

активность и электропроводность окисных полупроводниковых катализаторов кислородного электрода. – В кн. Топливные элементы. – М.: Наука, 1968. – 375 с.

14. *Минаев Б. Ф.* Электронные механизмы активации молекулярного кислорода // Успехи химии. – 2007. – **76**, 11. – С. 1059–1083.
15. *Минаев Б. Ф.* Спин-катализ в процессах фото- и биоактивации молекулярного кислорода // Укр. биохим. журн. – 2002. – **74**, 3. – С. 11–24.
16. *Wang B.* Recent developments of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction // Journal of Power Sources. –2005. – **152**. – P. 1–15.
17. *Nørskov J. K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J. R., Bligaard T., Jónsson H.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode // J. Phys. Chem. B. –2004. – **108**. – P. 17886–17892.
18. Печенюк С. И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – **8**, 3. – С. 380–429.
19. *Doyle A. D., Montoya J. H., Vojvodic A.* Improving Oxygen Electrochemistry through Nanoscopic Confinement // Chem. Cat. Chem. – 2015. – **7**, 5. – P. 738–742.
20. *Hamdani M., Singh R.N., Chartier P.* Co_3O_4 and Co-Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes // Int. J. Electrochem. Sci. – 2010. – **5**. – P. 556– 577.
21. *Han Ch., Li W., Liu H.-K., Dou Sh., Wang J.* Design strategies for developing non-precious metal based bi-functional catalysts for alkaline electrolyte based zinc-air batteries // Materials Horizons. – 2019. – **6**. – P. 1812–1827.
22. *Goswami Ch., Hazarika K.K., Bharali P.* Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction // Materials Science for Energy Technologies. – 2018. – **1**, 2. – P. 117–128.
23. *Huang Z.-F., Wang J., Peng Y., Jung C.-Y., Fisher A., Wang X.* Design of Efficient Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: Recent Advances and Perspectives // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – **7**, 23. – P. 1700544–1700565.
24. *Wolfram T., Hurst R., and Morin F. J.* Cluster surface states for TiO_2, $SrTiO_3$, and $BaTiO_3$ // Phys. Rev. B. – 1977. – **15.** – 1151–1160.
25. *Al-Abadleh H. A., Grassian V. H.* Oxides as environmental interfaces // Surface Science Reports. – 2003. – **52**. – P. 63–161.
26. *Kim M., Jooheon H., Kim Ju.* Single cystalline $Bi_2Ru_2O_7$ pyrochlore oxide nanoparticles as efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for hybrid Na-air batteries // Chemical Engineering Journal. – 2019. – **358**, 15. – P. 11–19.
27. *Subramanian M. A., Aravamudan G., Subba Rao G. V.* Oxide Pyrochlores – A Review.// Prog. Sol. State. Chem. – 1983. – **15.** – P. 55–143.
28. *Мальцева Т. В., Куделко Е. О., Беляков В. Н.* Ионная проводимость оксигидратов $M_xAl_{1-}xO_{y.}nH_2O$, где M – Zr, Sn и Ti // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – **4**, 2. – С. 50–52.
29. *Мальцева Т. В., Pal'chik A. V., Kudelko E. O., Vasilyuk S. L., Kazdobin K. A.* Impact of Surface Properties of Hydrated Compound Based on ZrO_2 on the Value of Ionic Conduction // J. of Water Chemistry and Technology. – 2015. – **37**, 1. – P. 18–24.
30. *Tichit D., Das N., Coq B., Durand R.* Preparation of Zr-Containing Layered Double Hydroxides and Characterization of the Acido-Basic Properties of Their Mixed Oxides // Chem. Mater. – 2002. –**14**, 4. – P. 1530–1538.
31. *Rossmeisl J., Logadottir A., Norskov J. K.* Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces // Chem. Phys. – 2005. – 319. – P. 178–184.

32. *Chen H., Wang J., Pan T., Zhao Y., Zhang J. Q., Cao C. N.* The structure and electrochemical performance of spherical Al-substituted α-Ni $(OH)_2$ for alkaline rechargeable batteries // J. Power Sources. – 2005. – **143**. – P. 243–255.
33. *Suntivich J., Gasteiger H. A., Yabuuchi, N., et al.* Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. // Nat. Chem. – 2011. – **3**. – P. 647.
34. *Suntivich J., May K. J., Gasteiger H. A., et al.* A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. // Science. – 2011. – **334**. – P. 1383–1385.
35. *Gupta Sh., Kellogg W., Xu H., Liu X., Cho J., Wu G.* Bifunctional Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media // Chem Asian J. – 2016. – **11**,1. – P. 10–21.
36. *Hardin W. G., Mefford J. T., Slanac D. A., Patel B. B., Wang X., Dai S., Zhao X., Ruoff R. S., Johnston K. P., Stevenson K. J.* Tuning the Electrocatalytic Activity of Perovskites through Active Site Variation and Support Interactions // Chem. Mater. – 2014. – V. 26. – № 11. – P. 3368–3376.
37. *Yan Z., Sun H., Chen X. et al.* Rapid low-temperature synthesis of perovskite/carbon nanocomposites as superior electrocatalysts for oxygen reduction in Zn-air batteries // Nano Res. – 2018. – **11**. – P. 3282–3293.
38. *Трунов А. М., Резников Г. Л. Домников А. А. и др.*: в кн.: Второе Всесоюзное совещание по электрокатализу: Тез. докл. – М.: Наука, 1978. – С. 43.
39. *Шалагинов В. В., Белова И. Д., Рогинская Ю. Е., Шуб Д. М.*: в кн.: Второе Всесоюзное совещание по электрокатализу: Тез. докл. – М.: Наука, 1978. – С. 38.
40. *Пирский Ю. К., Кублановский В. С., Потаскалов В. А., Андрийко А. А.* Гетерополиядерные комплексы кобальт (III)-никель (II) с триэтаноламином как прекурсоры получения оксидных электрокатализаторов восстановления кислорода. – Доп. НАНУ (математика, природознавство, технічні науки). – 2006. – №11. – С.152–158.
41. *Park M. S., Kim J., Kim K. J., et al.* Porous nanoarchitectures of spinel-type transition metal oxides for electrochemical energy storage systems. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – **17**. – P. 30963–30977.
42. *Shiju N. R., Guliants V.* Recent developments in catalysis using nanostructured materials. // Appl. Catal. A. – 2009. – **356**. – P. 1–17.
43. *Debart A., Paterson A. J., Bao J., Bruce P. G.* γ-MnO_2 Nanowires: A Catalyst for the O_2 Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. // Angewandte Chemie. – 2008. – **120**, 24. – P. 4597–4600.
44. *Mao L. Q., Zhang D., Sotomura T., Nakatsu K., Koshiba N., Ohsaka T.* Mechanistic Study of the Reduction of Oxygen in Air Electrode with Manganese Oxides as Electrocatalysts. // Electrochim. Acta. – 2003. – V. 48. – № 8. – P. 1015–1021.
45. *Gorlin Y., Jaramillo T. F.* A Bifunctional Nonprecious Metal Catalyst for Oxygen Reduction and Water Oxidation. // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – № 39. – P. 13613–13614.
46. *Ryabova Anna.* Электрокатализ реакций восстановления O_2 и H_2O_2 на оксидах марганца. Theoretical and/or physical chemistry. Université de Strasbourg. – 2018. – Russian. ⟨NNT: 2018STRAF011⟩.
47. *Sokolsky G. V., Ivanov S. V., Boldyrev E. I. et al.* Li^+-Doping-Induced Changes of Phase Composition in Electrodeposited Manganese (IV) Oxide Materials // Solid State Phenom. – 2015. – **230**. – P. 85–92.
48. *Gorlin Y., Lassalle-Kaiser B., Benck J., Gui S.,*

Webb S., Jachandre V., Jano J. Jaramillo J. In Situ X ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction. // J. Amer. Chem. Soc. – 2013. – **135**, 23. – P. 8525–853.

49. *Doyle R. L.; Godwin I. J.; Brandon M. P.; Lyons M. E. G.* Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – 15. – P. 13737–13783.
50. *Li C., Han X., Cheng F., Hu Y., Chen C., Chen J.,* Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis. // Nat. Commun. – 2015. – **6**. – P. 7345–7353.
51. *Jung J.-I., Risch M., Park S., Kim M. G., Nam G., Jeong H.-Y., Shao-Horn Y., Cho J.* Optimizing nanoparticle perovskite for bifunctional oxygen electrocatalysis // Energy Environ. Sci. – 2016. – **9**. – P. 176–183.
52. *Guo C., Zheng Y., Ran J., Xie F., Jaroniec M., Qiao S. Z.* Engineering High-Energy Interfacial Structures for High-Performance Oxygen-Involving Electrocatalysis // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – **56**, 29. – P. 8539–8543.
53. Gupta S., Qiao L., Zhao S., Xu H., Lin Y., Devaguptapu S. V., Wang X., Swihart M. T., Wu G. Highly Active and Stable Graphene Tubes Decorated with FeCoNi Alloy Nanoparticles via a Template-Free Graphitization for Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution // Adv. Energy Mater. – 2016. – **6**. – 1601198.
54. *Yi. Wu, Wang T., Zhang Yi., Xin S., He X., Zhang D., Shui J.* Electrocatalytic performances of g-C3N4-LaNiO3 composite as bi-functional catalysts for lithium-oxygen batteries // Sci. Rep. 2016. – **6**. – 24314.
55. *Koninck M., Marsan B.* $Mn_xCu_{1-x}Co_2O_4$ used as bifunctional electrocatalyst in alkaline medium // Electrochimica Acta. – 2008. – **53**, 23. – P. 7012–7021.
56. *Xu Y., Tsou A., Fu Y., et al.* Carbon-coated perovskite $BaMnO_3$ porous nano-rods with enhanced electrocatalytic properties for oxygen reduction and oxygen evolution // Electrochim. Acta –2015. – **174**. – P. 551–556.
57. *Nishio K., Molla S., Okugaki T., et al.* Effects of carbon on oxygen reduction and evolution reactions of gas-diffusion air electrodes based on perovskite-type oxides // J. Power Sources. – 2015. – **298**. – P. 236–240.
58. *Bersirova O. Kublanovsky V. Cesiulis H.* Electrochemical formation of functional silver coatings: Nanostructural peculiarities // ECS Transactions. – 2013. – 50 (52). – P. 155–163.
59. *Cesiulis H. Sinkevičiūtė J., Bersirova O., Ponthiaux P.* Tribocorrosion testing of self-passivating molybdenum and tungsten alloys containing cobalt and iron // BALTTRIB'2009: Int. Conf.TB, Proceedings, 2009. – P. 253–258.

REFERENCES

1. Wang Y.J., Fang B., Zhang, D. et al. A Review of Carbon-Composited Materials as Air-Electrode Bifunctional Electrocatalysts for Metal–Air Batteries // *Electrochem. Energ. Rev.* 2018. **1**: 1.
2. Kraytsberg A.; Ein-Eli Y. Review on Li–air batteries – Opportunities, limitations and perspective // *J. Power Sources*. 2011. **196**: 886.
3. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // *Journal of Power Sources*. 2010. **195**(9): 2419.
4. Zheng J.P., Liang R.Y., Hendrickson M., et al. Theoretical Energy Density of Li–Air Batteries // *J. Electrochem. Soc*. 2008. **155**: A432.

5. Tarasevich M. R., Andreev V. N., Korchagin O. V., and Tripachev O. V. Lithium–Oxygen (Air) Batteries (State-of-the-Art and Perspectives) // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. **53**(1): 1.
6. Song C., Zhang J. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. *Springer, London*. 2008.: 89.
7. Park S, Shao Y, Liu J,Wang Y. Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective // *Energy Environ. Sci*. 2012. **5**: 9331.
8. Tarasevich M.R., Davydova E.S. Nonplatinum cathodic catalysts for fuel cells with alkaline electrolyte (review) // *Electrochemistry*. 2016.52(3): 227.
9. Tarasevich M.R., Korchagin O.V. Electrocatalysis and pH. // // *Electrochemistry*. 2013.49: 676
10. Problems of electrocatalysis. M .: Science. 1980 .: 272 p.
11. Misyuk E.G., Davtyan O.K., Sofronov A.N., Uminsky M.V. Research of electrode semiconductor catalysts // *Electrochemistry*. 1966.2(3): 311.
12. Kinetics and catalysis of chemical and electrode processes. Davtyan O.K. / Resp. ed. N. M. Beylerian. – Er.: Publishing house of the Academy of Sciences of the Armenian SSR. 1984.: 385 p.
13. Misyuk E.G., Davtyan O.K. Catalitic activity and electrical conductivity of oxide semiconductor catalysts of an oxygen electrode; in the book: Fuel cells. Publishing house "Science". Moscow: 1968.: 375 p.
14. Minaev B.F. Electronic mechanisms of activation of molecular oxygen // Advances in chemistry. 2007. 76 (11): 1059.
15. Minaev B.F. Spin-catalysis in the processes of photo- and bioactivation of molecular oxygen // Ukr. Biochem. Journai. 2020.74 (3): 11.
16. Wang B. Recent developments of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction // *Journal of Power Sources*. 2005. **152**: 1.
17. Nørskov J. K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J. R., Bligaard T., Jónsson H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode // *J. Phys. Chem. B*. 2004. **108**(7886).
18. Печенюк С. И.. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. **8**(3): 380.
19. Doyle A. D., Montoya J. H., Vojvodic A. Improving Oxygen Electrochemistry through Nanoscopic Confinement // *ChemCatChem*. 2015. 7(5): 738.
20. Hamdani M., Singh R.N., Chartier P. Co_3O_4 and Co-Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes // *Int. J. Electrochem. Sci.* **5**: 556.
21. Han Ch., Li W., Liu H.-K., Dou Sh., Wang J. Design strategies for developing non-precious metal based bi-functional catalysts for alkaline electrolyte based zinc–air batteries // *Materials Horizons*. 2019. **6**: 1812.
22. Goswami Ch., Hazarika K. K., Bharali P. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction // *Materials Science for Energy Technologies*. 2018. **1**(2): 117.
23. Huang Z.-F., Wang J., Peng Y., Jung C.-Y., Fisher A., Wang X. Design of Efficient Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: Recent Advances and Perspectives // *Adv. Energy Mater.* 2017. **7**(23): 1700544.
24. Wolfram T., Hurst R., and Morin F. J. Cluster surface states for TiO_2, $SrTiO_3$, and $BaTiO_3$ // *Phys. Rev. B*. 1977. **15**: 1151.
25. Al-Abadleh H. A., Grassian V. H. Oxides as environmental interfaces // *Surface Science Reports*. 2003. 52: **63**.
26. Kim M., Jooheon H., Kim Ju. Single cystalline

$Bi_2Ru_2O_7$ pyrochlore oxide nanoparticles as efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for hybrid Na-air batteries // *Chemical Engineering Journal*. 2019. **358** (15): 11.

27. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide Pyrochlores – A Review // *Prog. Sol. State. Chem*. 1983. **15**: 55.
28. Maltseva T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Ionic conductivity of oxyhydrates $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, where M is Zr, /S/n and Ti // *Questions of chemistry and chemical technology*. 2011. **4** (2): 50.
29. Maltseva T.V., Pal'chik A. V., Kudelko E. O., Vasilyuk S. L., Kazdobin K. A. Impact of Surface Properties of Hydrated Compound Based on ZrO_2 on the Value of Ionic Conduction // *J. of Water Chemistry and Technology*. 2015. **37**(1): 18.
30. Tichit D., Das N., Coq B., Durand R. Preparation of Zr-Containing Layered Double Hydroxides and Characterization of the Acido-Basic Properties of Their Mixed Oxides // *Chem. Mater.* 2002. **14**(4): 1530.
31. Rossmeisl J., Logadottir A., Norskov J.K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces // *Chem. Phys.* 2005. **319**: 178.
32. Chen H., Wang J., Pan T., Zhao Y., Zhang J.Q., Cao C.N. The structure and electrochemical performance of spherical Al-substituted α-Ni(OH)2 for alkaline rechargeable batteries // *J. Power Sources*. 2005. **143**: 243.
33. Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi, N., et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries. // *Nat. Chem.* 2011. **3**: 647.
34. Suntivich J., May K.J., Gasteiger H.A., et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. // *Science*. 2011. **334**: 1383.
35. Gupta Sh., Kellogg W., Xu H., Liu X., Cho J., Wu G. Bifunctional Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media // *Chem Asian J.* 2016. **11**(1): 10.
36. Hardin W.G., Mefford J.T., Slanac D.A., Patel B.B., Wang X., Dai S., Zhao X., Ruoff R.S., Johnston K.P., Stevenson K.J. Tuning the Electrocatalytic Activity of Perovskites through Active Site Variation and Support Interactions // *Chem. Mater.* 2014. **26**(11): 3368.
37. Yan Z., Sun H., Chen X. et al. Rapid low-temperature synthesis of perovskite/carbon nanocomposites as superior electrocatalysts for oxygen reduction in Zn-air batteries // *Nano Res.* 2018. 11: 3282.
38. Trunov A.M., Reznikov G.L., Domnikov A.A. et. al. - in the book: Second All-Union meeting on electrocatalysis: Abstracts. report M .: Science. 1978, p. 43.
39. Shalaginov V.V., Belova I.D., Roginskaya Yu. E., Shub D.M. - in the book: Second All-Union meeting n electrocatalysis: Abstracts. report M.: Science. 1978, p. 38.
40. Pirskiy Yu.K., Kublanovskiy V.S. Potaskalov V.A., Andriyko A.A. Heteropolynuclear complexes of cobalt (III) - nikel (II) with triethanolamine as precursors for the preparation of oxide electrocatalysts for oxygen reduction. *NASU Rep.* (mathematics, natural science, technical sciences). 2006.**11**: 152.
41. Park M. S., Kim J., Kim K.J., et al. Porous nanoarchitectures of spinel-type transition metal oxides for electrochemical energy storage systems. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. **17**: 30963.
42. Shiju N.R., Guliants V. Recent developments in catalysis using nanostructured materials. // *Appl. Catal. A*. 2009. **356**: 1.
43. Debart A., Paterson A.J., Bao J., Bruce P.G. γ-MnO_2 Nanowires: A Catalyst for the O_2 Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. // *Angewandte Chemie*. 2008. **120**(24): 4597.

44. Mao L. Q., Zhang D., Sotomura T., Nakatsu K., Koshiba N., Ohsaka T. Mechanistic Study of the Reduction of Oxygen in Air Electrode with Manganese Oxides as Electrocatalysts. // *Electrochim. Acta.* 2003. **48**(8): 1015.
45. Gorlin Y., Jaramillo T.F. A Bifunctional Nonprecious Metal Catalyst for Oxygen Reduction and Water Oxidation. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. **132**(39): 13613.
46. Anna Ryabova. Электрокатализ реакций восстановления O2 и H2O2 на оксидах марганца. Theoretical and/or physical chemistry. Université de Strasbourg. – 2018. – Russian. ⟨NNT: 2018STRAF011⟩.
47. Sokolsky G. V., Ivanov S. V., Boldyrev E. I. et al. Li^+-Doping-Induced Changes of Phase Composition in Electrodeposited Manganese (IV) Oxide Materials // *Solid State Phenom*. 2015. **230**: 85.
48. Gorlin Y., Lassalle-Kaiser B., Benck J., Gui S., Webb S., Jachandre V., Jano J. Jaramillo J. In Situ X ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2013. **135**(23): 8525.
49. Doyle R. L.; Godwin I. J.; Brandon M. P.; Lyons M. E. G. Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. **15**: 13737.
50. Li C., Han X., Cheng F., Hu Y., Chen C., Chen J., Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis. // *Nat. Commun.* 2015. **6**: 7345.
51. Jung J.-I., Risch M., Park S., Kim M. G., Nam G., Jeong H.-Y., Shao-Horn Y., Cho J. Optimizing nanoparticle perovskite for bifunctional oxygen electrocatalysis // *Energy Environ. Sci.* 2016. **9**: 176.
52. Guo C., Zheng Y., Ran J., Xie F., Jaroniec M., Qiao S. Z. Engineering High-Energy Interfacial Structures for High-Performance Oxygen-Involving Electrocatalysis //*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. **56**(29): 8539.
53. Gupta S., Qiao L., Zhao S., Xu H., Lin Y., Devaguptapu S. V., Wang X., Swihart M. T., Wu G. Highly Active and Stable Graphene Tubes Decorated with FeCoNi Alloy Nanoparticles via a Template-Free Graphitization for Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution // *Adv. Energy Mater.* 2016. **6**: 1601198.
54. Yi. Wu, Wang T., Zhang Yi., Xin S., He X., Zhang D., Shui J. Electrocatalytic performances of g-C_3N_4-$LaNiO_3$ composite as bi-functional catalysts for lithium-oxygen batteries // *Sci. Rep.* 2016. **6**: 24314.
55. Koninck M., Marsan B. $Mn_xCu_{1-x}Co_2O_4$ used as bifunctional electrocatalyst in alkaline medium // *Electrochimica Acta*. 2008 **53**(23): 7012.
56. Xu Y., Tsou A., Fu Y., et al. Carbon-coated perovskite BaMnO3 porous nano-rods with enhanced electrocatalytic properties for oxygen reduction and oxygen evolution // *Electrochim. Acta*. 2015. **174**: 551.
57. Nishio K., Molla S., Okugaki T., et al. Effects of carbon on oxygen reduction and evolu¬tion reactions of gas-diffusion air electrodes based on perovskite-type oxides // *J. Power Sources.* – 2015. – 298: 236.
58. Bersirova O., Kublanovsky V., Cesiulis H. Electrochemical formation of functional silver coatings: Nanostructural peculiarities // *ECS Transactions.* 2013. 50(52):155.
59. Cesiulis H., Sinkevičiūtė J, Bersirova O., Ponthiaux P. Tribocorrosion testing of self-passivating molybdenum and tungsten alloys containing cobalt and iron // – *BALTTRIB'2009: Int. Conf. TB, Proceedings,* 2009: 253.

Стаття надійшла 11.12.2020.