

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Рябова Анна Сергеевна**

**Электрокатализ реакций  
восстановления  $O_2$  и  $H_2O_2$  на оксидах марганца**

02.00.05 – электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории электрокатализа и коррозии кафедры электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

- |                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Научные руководители</b>  | – <b>Цирлина Галина Александровна</b> ,<br>доктор химических наук, профессор<br>кафедры электрохимии Химического<br>факультета МГУ<br><br><b>Савинова Елена Романовна</b> ,<br>доктор химических наук, профессор<br>университета Страсбурга (Франция)                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Официальные оппоненты</b> | – <b>Мартемьянов Сергей Аскольдович</b> ,<br>доктор химических наук, профессор<br>университета Пуатье (Франция)<br><br><b>Таран Оксана Павловна</b> ,<br>доктор химических наук, профессор<br>РАН, ведущий научный сотрудник<br>Института катализа им. Г.К.<br>Борескова СО РАН<br><br><b>Модестов Александр Давидович</b> ,<br>кандидат химических наук, ведущий<br>научный сотрудник Института<br>физической химии и электрохимии<br>им. А.Н.Фрумкина РАН |

Защита диссертации состоится « 18 » мая 2018 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: ул. Ленинские горы, д.1, стр.3, химический факультет МГУ, ауд. 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/108419012/>

Автореферат разослан « 17 » апреля 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, МГУ.02.04  
кандидат химических наук



М.И. Шилина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности:**

Кинетика восстановления кислорода на оксидах переходных металлов представляет значительный интерес для расширения круга «неблагородных» электрокаталитических систем, в первую очередь "бесплатиновых" катодных материалов для восстановления кислорода в щелочных средах. Оксиды марганца выделяются среди оксидов других переходных металлов, исследуемых в связи с разработкой катодов щелочных топливных элементов, высокой каталитической активностью и стабильностью. Высокое содержание марганца в земной коре и экологическая безопасность технологий оксидов марганца создают дополнительные преимущества для их коммерческого применения. Хотя электрокатализ кислородных реакций различными оксидами марганца исследуется уже не менее полувека [1-2], вопрос о влиянии состава и кристаллической структуры оксидов на их каталитическую активность остается открытым, также как и вопросы о стадийности реакции восстановления кислорода и о закономерностях адсорбции молекулярного кислорода и интермедиатов реакции на поверхности оксида. Другая проблема, которой в обширной литературе не уделялось достаточного внимания, связана с выяснением влияния углеродных материалов, которые обычно используются в смеси с оксидами марганца в качестве проводящих связующих, на электрокаталитическую активность оксидов. Поскольку углеродные материалы также каталитически активны в реакции восстановления кислорода, важной задачей является, наряду с обеспечением высокой утилизации поверхности оксида в оксид/углеродной композиции, количественный учет вклада углерода в измеряемую скорость процесса. Наконец, исследования каталитической активности часто проводятся без учета стабильности материалов, а существующие сведения об интервалах потенциалов, в которых оксиды марганца стабильны в щелочных растворах, весьма противоречивы. Для надежного сопоставления активности оксидов марганца с разными

кристаллическими структурами необходимо для каждого из них предварительно установить условия, в которых исключена деградация материала или его поверхностных слоев. Данная работа направлена на самосогласованное решение перечисленных актуальных проблем путем экспериментального исследования репрезентативной серии простых и сложных оксидов марганца.

**Цель работы состоит** в установлении и интерпретации зависимости электрокаталитической активности оксидов марганца в реакции восстановления кислорода от их состава и кристаллической структуры. В связи с этим в данной работе были поставлены следующие **основные задачи**.

1. Изучить стабильность оксидов марганца в щелочной среде при потенциалах, отвечающих режимам восстановления кислорода на катодах топливных элементов.

2. Выявить влияние редокс-переходов  $Mn(III)/Mn(IV)$  на поверхности оксидов марганца на кинетику восстановления кислорода.

3. Определить электрокаталитические активности оксидов в реакциях превращений пероксида водорода и восстановления кислорода, для последней экспериментально определить выходы пероксидного интермедиата.

4. Для наиболее перспективной кристаллической структуры биксбиита исследовать влияние типа и содержания углеродного связующего в оксид/углеродных композициях и катионного замещения на электрокаталитические свойства оксида.

### **Научная новизна.**

Впервые путем систематического изучения серии дисперсных оксидов марганца в реакциях восстановления кислорода и превращения пероксида водорода надежно установлено, что электрокаталитическая активность зависит от кристаллической структуры и состава оксида. Найден

неизвестный ранее критерий, который может быть использован для прогнозирования активности - формальный потенциал редокс-перехода  $\text{Mn(IV/III)}$ , с увеличением которого в некоторых пределах электрокаталитическая активность растет экспоненциально.

Впервые надежно доказано, что удельная (в расчете на истинную поверхность) электрокаталитическая активность оксида марганца со структурой биксбиита  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в реакции восстановления кислорода в щелочной среде значительно превышает активности других простых и сложных оксидов марганца и всего в 4 раза ниже активности платины при перенапряжении  $\sim 0.3$  В. Выход пероксида водорода на  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  не превышает 2.5% при потенциалах, близких к потенциалу начала восстановления кислорода.

Впервые обнаружено, что процесс восстановления кислорода до воды на наименее активных оксидах марганца лимитируется химической стадией, что приводит к увеличению выхода пероксида водорода. Этот результат имеет принципиальное значение для анализа стадийного механизма процесса.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В работе получено пять групп независимых экспериментальных данных (поляризационные кривые восстановления кислорода; поляризационные кривые окисления и восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; данные по выходу пероксида, полученные методом вращающегося дискового электрода с кольцом; величины формальных потенциалов редокс-переходов  $\text{Mn(IV)/Mn(III)}$ ) для обширной серии оксидов марганца, различающихся по составу, дисперсности и типу кристаллической структуры, а также данные по влиянию типа углеродного связующего на долю каталитически активных центров на поверхности биксбиита, обладающего наибольшей активностью. Этот набор данных представляет значительный интерес для развития подходов к количественному описанию многостадийного механизма восстановления

кислорода на оксидах переходных металлов. Прежде всего возникает возможность подробного и достоверного кинетического моделирования.

Установленная корреляция электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода и формального потенциала редокс-перехода  $\text{Mn(IV)/Mn(III)}$  указывает на ключевую роль медиаторной стадии процесса и создает возможность прогнозирования активных катализаторов. Представляют практический интерес и результаты по влиянию характеристик углеродных материалов на активность биксбиит/углеродных композиций: они позволяют оптимизировать выбор углеродного связующего.

Работа выполнена в рамках совместных би- и трилатеральных проектов РФФИ и ERA.NET между МГУ, Университетом Страсбурга и Университетом Антверпена.

**Личный вклад автора состоит** в анализе литературы по электрокатализу оксидами марганца, в разработке ключевых приемов приготовления оксид/углеродных композиций, в личном проведении всех электрохимических экспериментов, непосредственном участии в спектроскопических и микроскопических экспериментах, в обработке, систематизации и анализе полученных электрохимических данных, а также в подготовке, совместно с соавторами, текстов публикаций.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Кристаллическая структура оксидов марганца влияет на величину потенциала редокс-перехода  $\text{Mn(IV)/Mn(III)}$  на поверхности оксида и коррелирующую с этой величиной электрокаталитическую активность в реакциях восстановления кислорода и превращений пероксида водорода.

2. Оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  со структурой биксбиита обладает самой высокой среди простых и сложных оксидов марганца удельной электрокаталитической активностью и может реально заменить металлы группы платины в качестве кислородного катода в щелочной среде.

3. Выбор углеродного связующего в оксид/углеродных композициях влияет на измеряемую скорость процесса по двум причинам: от него зависят как степень использования поверхности оксида (что экспериментально регистрируется как увеличение заряда затрачиваемого на перезарядку поверхности), так и количество генерируемого в реакционном слое пероксида водорода. Эффективность углеродного связующего в оксид/углеродных композициях определяется его дисперсностью и долей базисных плоскостей, для которых установлены оптимальные интервалы. В репрезентативной серии исследованных углеродных материалов наиболее эффективен как связующее пиролизический углерод марки Сибунит (S-152).

4. Все исследованные оксиды марганца стабильны в щелочных растворах в практически важном интервале перенапряжений восстановления кислорода до 0.4 В. При выходе за пределы этого интервала наблюдаются деградационные явления, которые могут быть диагностированы по электрохимическим откликам.

5. Катионное замещение в  $Mn_2O_3$ , в том случае, если оно не снижает деградационную устойчивость, не оказывает принципиального влияния на электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода, которая пропорциональна количеству редокс-активных атомов Mn на поверхности.

### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность и надежность полученных результатов гарантируются проведением предварительного исследования интервалов стабильности каждого из оксидных материалов, детальной характеристикой состава, кристаллической структуры и морфологии объектов исследования, а также определением устойчивости величин активности при функционировании электродов в заведомо неблагоприятных условиях. Для ключевого материала с рекордной активностью – биксбиита  $Mn_2O_3$  – заключения сделаны на

основании исследования семи независимо синтезированных разными способами материалов, различающихся по дисперсности.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих национальных и международных конференциях: «GDR 3652 HySPaC Hydrogène, Systèmes et Piles à Combustible» (Пуатье, Франция, 2014), 2nd International Symposium «Ambitious Leader's Program for Fostering Future Leaders to Open New Frontiers in Materials Science» (Саппоро, Япония, 2014), 226<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society (Канкун, Мексика, 2014), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015» (Москва, Россия, 2015), GDCh-Wissenschaftsforum Chemie «GDCh Scientific Forum Chemistry in Dresden» (Дрезден, Германия, 2015), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, Россия, 2016), 67th Meeting of the International Society of Electrochemistry (Гаага, Нидерланды, 2016), XIVth International Conference on Electrified Interfaces (ICEI) (Сингапур, 2016), «Carbocat VII» (Страсбург, Франция, 2016), 1st Colloquium of Young Physicists - Chemists of EUCOR - the European Campus. Energy Transition (Страсбург, Франция, 2017).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 15 публикациях: из них 4 статьи (входят в перечень рецензируемых научных журналов, индексируемых в Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК) и 11 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Работа изложена на 193 страницах, состоит из 6 глав (включая выводы и список цитируемой литературы) и содержит 89 рисунков, 20 таблиц и 162 библиографические ссылки.

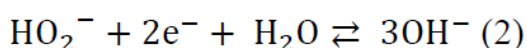
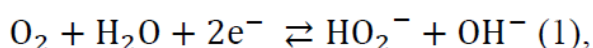
*Автор выражает благодарность С.Я. Истомину, Е.В. Антипову, А. Боннефону, Г. Керангевен за синтез и характеристику оксидных материалов и участие в обсуждение результатов.*

## **Основное содержание работы**

**Во введении**, представленном в **главе 1**, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи, описаны научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Вторая глава** диссертации представляет собой обзор литературы, состоящий из трех разделов. В **разделе 2.1** обсуждаются кинетика и стадийные схемы восстановления кислорода на наиболее подробно исследованном примере (платина в кислой и щелочной средах), а также экспериментальные методы исследования восстановления кислорода и наблюдаемые величины, которые характеризуют электрокаталитическую активность. Особенности восстановления кислорода на углеродных материалах рассмотрены в **разделе 2.2**. **Раздел 2.3** посвящен электрохимическому поведению оксидов марганца и восстановлению кислорода на этих материалах. Рассмотрен процесс перезарядки поверхности оксидов, проведен критический анализ литературных данных по активностям разных оксидов марганца и оксид/углеродных композиций в реакции восстановления кислорода с учетом условий, в которых эти активности были определены.

Рассмотрены возможные стадийные схемы восстановления кислорода на оксидах переходных металлов, в которых предполагается, что восстановление кислорода происходит в два этапа, через промежуточное образование пероксида водорода ( $\text{HO}_2^-$  в 1 М NaOH):



Суммированы существующие представления о «дескрипторах» активности. Сформулированы проблемы, не нашедшие пока решения и определяющие постановку, цели и задачи диссертационной работы.

В главе 3 приведены необходимые методические сведения (об использованных в работе реактивах, о процедурах приготовления растворов и оптимальных оксид/углеродных композиций, о методах получения оксидных и углеродных материалов). Представлена информация о строении и составе материалов и композиций: изображения, полученные методами сканирующей, просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии, данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Приведены методики определения смачиваемости углеродных связующих и оксид/углеродных композиций, определения марганца в растворе фона фотометрическим методом. Табулированы важнейшие характеристики исследуемых материалов и композиций. Описаны оборудование и электроды для электрохимических измерений, методики электрохимических экспериментов (циклическая вольтамперометрия, поляризационные кривые на вращающемся дисковом электроде и вращающемся дисковом электроде с кольцом, исследования стабильности электродов в потенциостатическом режиме и деградационных явлений). Рассмотрены и проиллюстрированы приемы обработки данных для расчета полных зарядов и электрокаталитической активности оксидов, в том числе процедуры вычитания вклада углерода. Описаны калибровки вращающегося дискового электрода с кольцом.

Серия для исследования роли фазового состава оксидов марганца включала  $Mn_2O_3$ ,  $MnOOH$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$  и Mn-содержащие перовскиты. Для изучения роли морфологии и дисперсности оксидов использовали серию материалов из наиболее активного оксида марганца -  $Mn_2O_3$  (1) - (7). Для выявления роли катионов в структуре биксбиита в кинетике восстановления

кислорода на  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  изучали также серию  $(\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{O}_3$ ,  $\text{A} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Sc}$ . Для изучения роли углерода в реакции восстановления кислорода на оксид/углеродных композициях использовали серию углеродных материалов с разной микроструктурой, поверхностными свойствами и площадью поверхности: ацетиленовая сажа (**AB**), Сажа Вулкан XC-72 (**VU**) и сажа Ketjenblack 300J (**KB**), филаментарный углерод (**CFC**), углеродные нанотрубки (**CNTs**) и углероды семейства **Сибунит (S-)**.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате/бипотенциостате Autolab PGSTAT302N с аналоговым модулем для подачи линейной развертки потенциала, с использованием стандартного программного обеспечения GPES и Fra. Измерения циклических вольтамперограмм проводили в стандартной трехэлектродной ячейке при скоростях развертки потенциала 3 – 800 мВ/с. В качестве фоновых растворов использовали 1 М NaOH и 0.1 М KOH. Все измерения проводили при 25 °C в водяной бане, контроль температуры осуществляли с помощью термостата JULABO, model ED с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Омическое сопротивление между рабочим электродом и электродом сравнения оценивали из измерений импеданса (по высокочастотной отсечке  $\sim 10$  кГц) при постоянном потенциале 0.93 В по о.в.э. (обратимому водородному электроду).

Для приготовления оксид/углеродных композиций оксид смешивали с углеродом в ступке и затем наносили на поверхность стеклоуглерода (рабочий электрод) из водной суспензии. Все приведенные ниже иллюстрации получены с загрузкой оксида  $91 \text{ мкг/см}^2$  и такой же загрузкой углерода.

В качестве электрода сравнения использовали ртутьоксидный электрод в растворе 1 М NaOH (IJ Cambria Scientific, +0.93 В относительно о.в.э. при 25 °C). Все потенциалы приведены относительно о.в.э.

**Глава 4** содержит экспериментальные результаты, их обработку и обсуждение. **Раздел 4.1** посвящен изучению влияния кристаллической

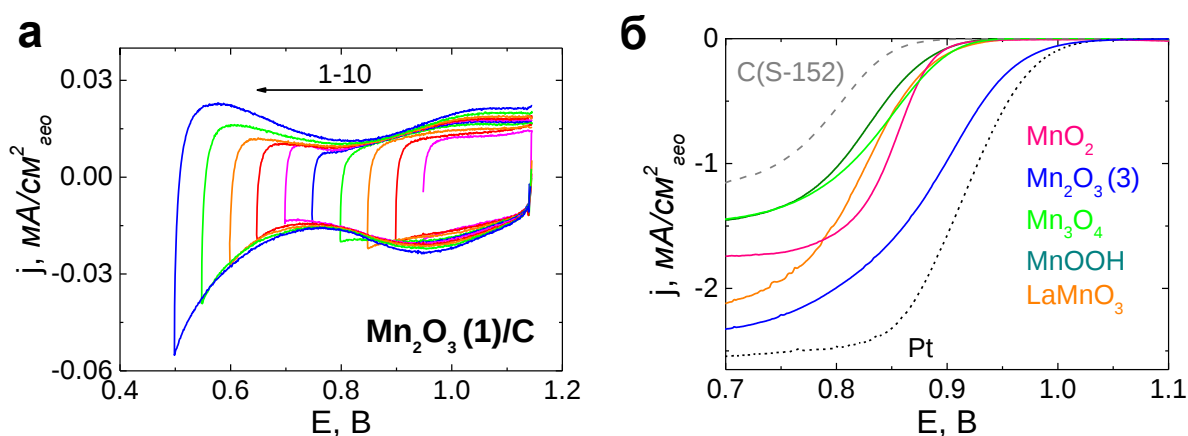
структуры оксидов марганца на их электрокаталитические свойства. В подразделе 4.1.1 приведены циклические вольтамперограммы (ЦВА) с разными катодными пределами потенциала для серии оксидов марганца ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnOOH}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , Mn-содержащие перовскиты) (Рис. 1а). На основании проведенных исследований определены интервалы потенциалов, обеспечивающие стабильность оксидов, охарактеризованы редокс-переходы  $\text{Mn(IV)/Mn(III)}$  на поверхности оксидов и определены полные заряды поверхности. При катодном пределе потенциала 0.63 – 0.65 В редокс-переходы являются обратимыми для всех материалов за исключением  $\text{MnO}_2$ , для которого при длительной поляризации допустимый катодный предел составляет 0.75 В. Формальные потенциалы  $E_f$  удается определять с точностью  $\pm 0.02$  В. В указанной серии  $E_f$  изменяется от 0.88 В (для  $\text{MnOOH}$  и  $\text{MnO}_2$ ) до 1.01 В (для  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) (Табл. 1). Таким образом, формальный потенциал  $E_f$ , ранее почти не обсуждавшийся в литературе, характеристичен для каждой из кристаллических структур.

**Таблица 1. Значения формальных потенциалов  $E_f$  и полного заряда для оксидов марганца:  $Q$ , рассчитанные из экспериментальных данных;  $Q_1$ , оцененные из объемной плотности атомов Mn;  $Q_{\text{макс}}$  и  $Q_{\text{мин}}$ , определенные по методике [3].**

| Материал                   | $S_{\text{БЕТ}}$ ,<br>$\text{м}^2/\text{г}$ | $Q$ ,<br>$\text{мКл}/\text{см}^2_{\text{окс}}$ | $Q_1$ ,<br>$\text{мКл}/\text{см}^2_{\text{окс}}$ | $Q_{\text{мин}}$ ,<br>$\text{мКл}/\text{см}^2_{\text{окс}}$ | $Q_{\text{макс}}$ ,<br>$\text{мКл}/\text{см}^2_{\text{окс}}$ | $E_f$ , В       |
|----------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------|
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$ | 8                                           | $0.112 \pm 0.006$                              | 0.180                                            | 0.086                                                       | 0.138                                                        | $0.99 \pm 0.02$ |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$ | 3                                           | $0.111 \pm 0.009$                              | 0.180                                            | -                                                           | -                                                            | $0.96 \pm 0.02$ |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(3)$ | 27                                          | $0.111 \pm 0.001$                              | 0.180                                            | 0.090                                                       | 0.123                                                        | $0.96 \pm 0.02$ |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(4)$ | 25                                          | $0.096 \pm 0.001$                              | 0.180                                            | -                                                           | -                                                            | $1.01 \pm 0.02$ |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)$ | 24                                          | $0.133 \pm 0.001$                              | 0.180                                            | -                                                           | -                                                            | $1.01 \pm 0.02$ |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(6)$ | 10                                          | $0.096 \pm 0.003$                              | 0.180                                            | -                                                           | -                                                            | $0.97 \pm 0.02$ |
| $\text{MnO}_2$             | 48                                          | $0.135 \pm 0.001$                              | 0.174                                            | 0.096                                                       | 0.15                                                         | $0.88 \pm 0.02$ |
| $\text{Mn}_3\text{O}_4$    | 13                                          | $0.290 \pm 0.002$                              | 0.180                                            | -                                                           | -                                                            | $0.95 \pm 0.02$ |
| $\text{MnOOH}$             | 55                                          | $0.081 \pm 0.001$                              | 0.153                                            | 0.037                                                       | 0.145                                                        | $0.90 \pm 0.02$ |
| $\text{LaMnO}_3$           | 10                                          | $0.080 \pm 0.002$                              | 0.103                                            | 0.08                                                        | 0.115                                                        | $0.93 \pm 0.02$ |
| $\text{PrMnO}_3$           | 18                                          | $0.084 \pm 0.002$                              | 0.103                                            | -                                                           | -                                                            | $0.92 \pm 0.02$ |

Интегрированием ЦВА определяли полный заряд поверхности  $Q$  (Табл.1) при разных скоростях развертки потенциала (этот заряд пропорционален числу атомов Mn, участвующих в редокс-переходе  $\text{Mn(IV)/Mn(III)}$ ). Полученные данные анализировали в рамках подхода [3],

позволяющего оценить предельные значения  $Q_{\text{мин}}$  (быстрое перезаряджение поверхности) и  $Q_{\text{макс}}$  (все процессы перезаряджения). Нормирование полученных зарядов на удельную поверхность оксида по БЭТ и сравнение с расчетной величиной  $Q_1$  (для перезаряджения всех атомов Mn, число которых оценено из объемной плотности атомов Mn) показало, что  $Q_{\text{макс}}$  можно рассматривать как величину, пропорциональную доступной для эксперимента истинной поверхности оксида.



**Рисунок 1.** ЦВА в деаэрированном растворе 1 М NaOH (а) и поляризационные кривые восстановления кислорода в насыщенном кислородом растворе (б) на оксид марганца/углеродных композициях (скорость развертки потенциала 10 мВ/с (а, б), скорость вращения 900 об/мин (б)). Токи нормированы на геометрическую поверхность электрода.

**Подраздел 4.1.2** посвящен изучению кинетики и стадийности реакции восстановления кислорода на оксидах с разной кристаллической структурой. Электрокаталитические активности рассматриваются в **подразделе 4.1.2.1**. Количественное сопоставление кривых восстановления кислорода (Рис. 1б) проведено с учетом различия удельных поверхностей и вклада углеродного связующего. Кинетические токи, нормированные на истинную поверхность оксида, представлены на рисунке 2, красная стрелка указывает на потенциал сравнения 0.9 В, оптимальный для всей серии оксидов. Самую высокую удельную активность демонстрируют образцы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (1)-(4) ( $0.060 \pm 0.001$   $\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{окс}}$ ), активность  $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3(6)$  меньше на 25 и 38 %, соответственно, тогда как активности всех остальных материалов ниже в несколько раз (0.009 ( $\text{LaMnO}_3$ ), 0.015 ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), 0.020 ( $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ )).

мА/см<sup>2</sup><sub>окс</sub>), а для MnOOH и MnO<sub>2</sub> – отличаются более чем на порядок (0.0016 и 0.0017 мА/см<sup>2</sup><sub>окс</sub> соответственно). Повышение катодного предела потенциала на 100 мВ для MnO<sub>2</sub> для обеспечения его устойчивости приводит к увеличению удельной активности в ~ 2.5 раза, но она остается на порядок ниже, чем для Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

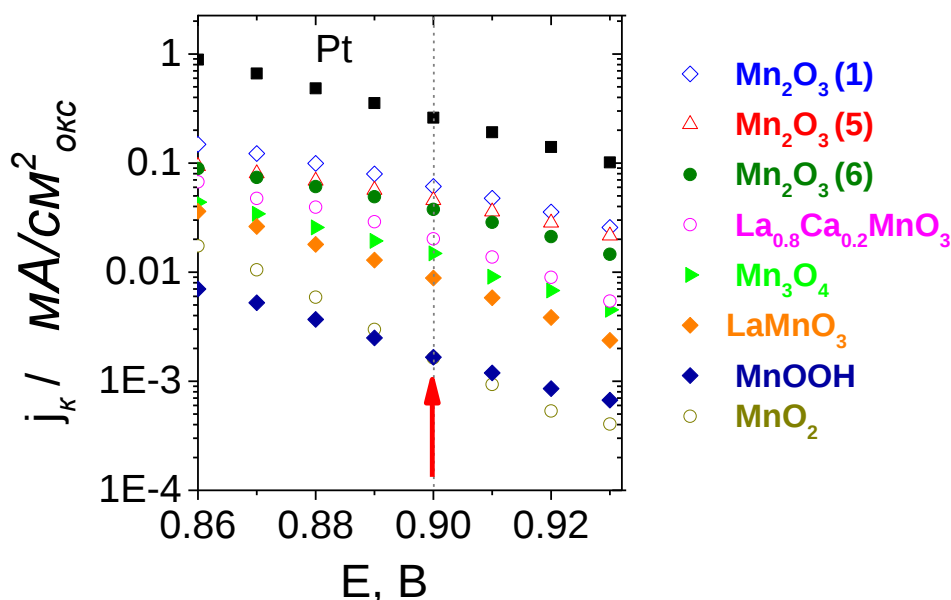


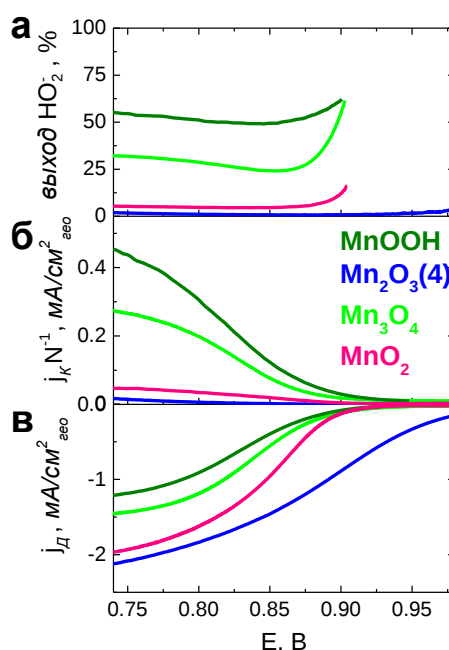
Рисунок 2. Тафелевские зависимости скорости восстановления кислорода на оксид марганца/углеродных композициях в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH. Данные для MnO<sub>2</sub> получены при измерениях ЦВА в области потенциалов {0.64; 1.14} В. Токи нормированы на поверхность оксида по БЭТ.

Активности, найденные для разных образцов биксбиита Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, значительно превышают приведенные ранее в литературе для этой кристаллической фазы. Этот результат достигнут благодаря оптимизации оксид/углеродной композиции (высокая степень использования поверхности оксида) и проведению экспериментов в интервале потенциалов, отвечающем стабильности материала.

Анализ зависимости  $1/j$  от  $\omega^{-1/2}$  (где  $\omega$  – угловая скорость вращения электрода) для оксидов марганца показывает, что общее число электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода, близко к 4 для Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и перовскитов, к 3 для MnOOH и MnO<sub>2</sub>.

В подразделе 4.1.2.2 представлены результаты экспериментов на вращающемся дисковом электроде с кольцом, позволяющие определить

выход пероксида водорода в реакции восстановления кислорода (Рис.3). Выхода пероксида увеличивается в ряду  $\text{Mn}_2\text{O}_3(4) < \text{MnO}_2 < \text{Mn}_3\text{O}_4 < \text{MnOOH}$ . Для всех исследуемых материалов  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в исследуемой области потенциалов выход пероксида не превышает 2.5%. Такие низкие выходы  $\text{HO}_2^-$ , особенно при потенциалах, близких к потенциалу начала восстановления кислорода на оксидах  $\text{Mn}_2\text{O}_3(3)$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3(4)$  с высокой удельной поверхностью, позволяют предположить возможность «прямого» механизма (разрыв связи O-O в молекуле кислорода без образования пероксида водорода).



**Рисунок 3.** Поляризационные кривые восстановления кислорода на оксид марганца/углеродных композициях на дисковом электроде (в), ток на Pt кольце при 1.23 В (б) и выход пероксида водорода (а) в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH (10 мВ/с, 900 об/мин). Токи нормированы на геометрическую поверхность электрода.

Низкий выход пероксида, наблюдаемый для  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ , возможен также в случае быстрого дальнейшего превращения образующегося на диске пероксида (в этом случае он также не фиксируется на кольце). Уменьшение загрузки катализатора при сохранении соотношения оксид:углерод для всех простых оксидов марганца кроме  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению выхода пероксида, что является признаком именно стадийного, а не «прямого» пути реакции, при котором количество превращаемого на диске и поэтому не

достигающего кольца пероксида увеличивается с увеличением числа доступных активных центров. Число активных центров коррелирует с поверхностной плотностью атомов и зависит от кристаллической структуры оксида. Различия в расстоянии между соседними атомами Mn и в строении кристаллической решетки оксидов также могут влиять на природу и скорость протекающих на поверхности элементарных стадий.

Для  $Mn_2O_3$  при потенциалах, близких к началу восстановления кислорода, выход пероксида столь мал, что в рамках достигнутой точности измерений невозможно судить о его зависимости или независимости от загрузки.

Различие выходов пероксида водорода в реакции восстановления кислорода показывает, что кинетика второго этапа процесса существенно зависит от кристаллической структуры оксида, к которой также, возможно, чувствительны и начальные стадии процесса восстановления кислорода, предшествующие образованию пероксида водорода.

В подразделе 4.1.2.3 показано, что кристаллическая структура оксида влияет на кинетику заключительных стадий восстановления кислорода, которые исследовали независимо, проводя восстановление  $H_2O_2$ . Яркое различие между оксидами марганца с разными кристаллическими структурами проявляется в *качественно* разных зависимостях катодных предельных токов от скорости вращения (Рис. 4). В то время как для  $Mn_2O_3$  и  $LaMnO_3$  предельные токи пропорциональны  $\omega^{1/2}$  (что типично для процессов, контролируемых диффузией), для  $Mn_3O_4$  и  $MnOOH$  они практически не зависят от скорости вращения (признак медленной химической стадии). Увеличение концентрации  $H_2O_2$  приводит к росту тока и смещению смешанного потенциала  $E_{см}$ , отвечающего равенству скоростей окисления и восстановления пероксида, в сторону более отрицательных значений. Этот результат указывает на различие природы медленных стадий процессов восстановления и окисления пероксида.

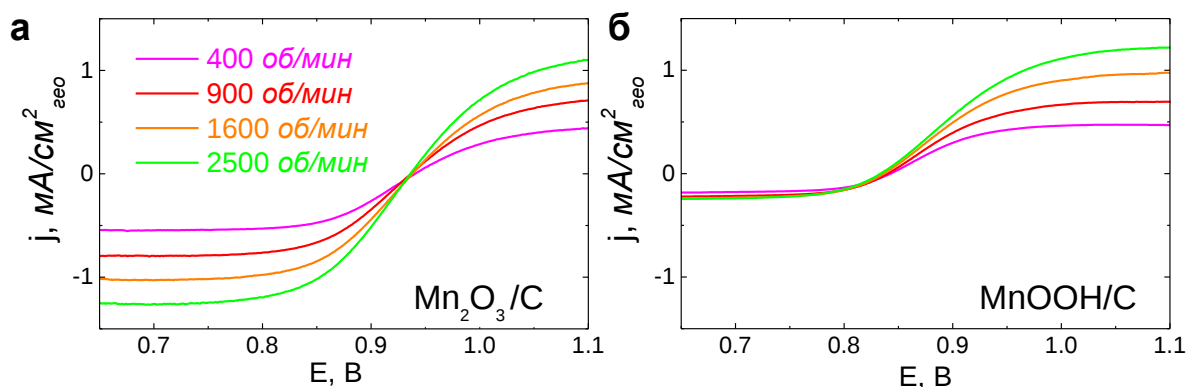


Рисунок 4. Поляризационные кривые превращения пероксида на оксид марганца/углеродных композициях в деаэрированном растворе 1 М NaOH + 0.84 мМ  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 мВ/с). Токи нормированы на геометрическую поверхность электрода.

В подразделе 4.1.2.4 показано, что для исследованной серии оксидов кинетический ток восстановления кислорода экспоненциально возрастает при смещении  $E_{\text{ф}}$  в сторону положительных значений потенциала (Рис. 5).

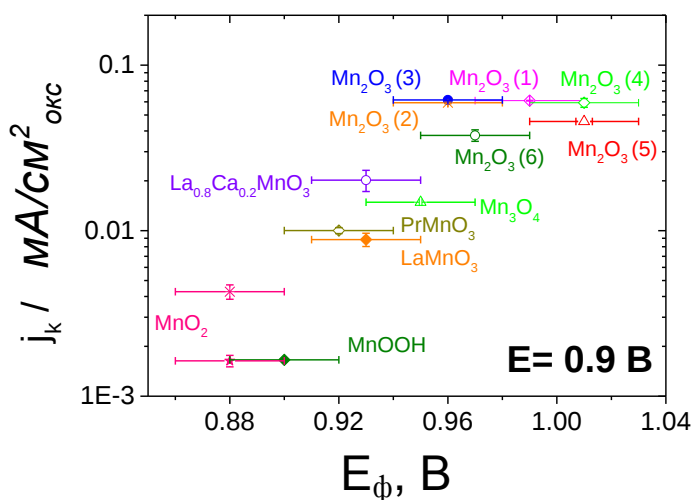
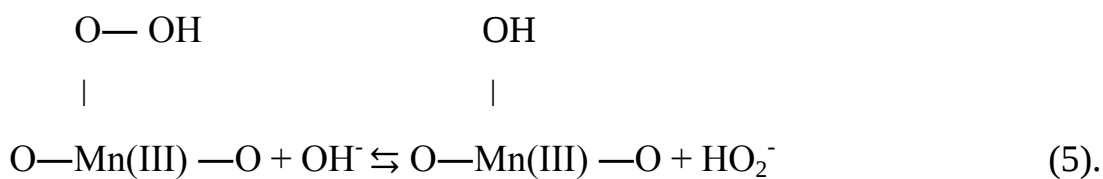
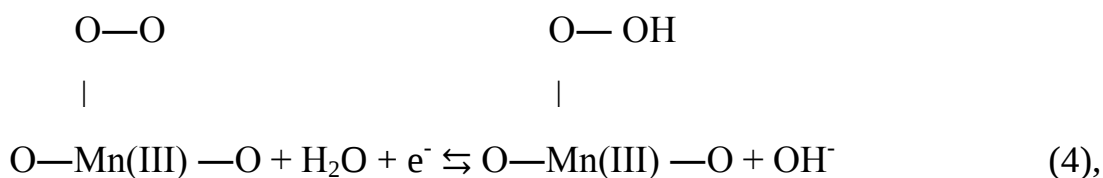
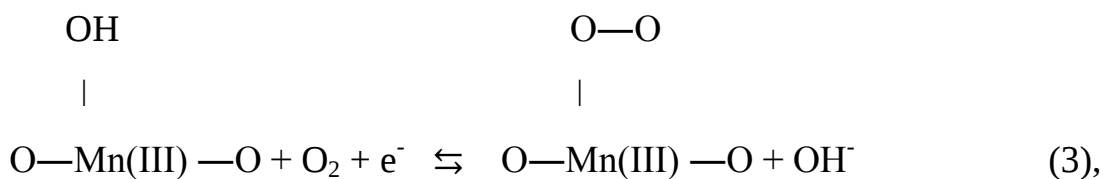


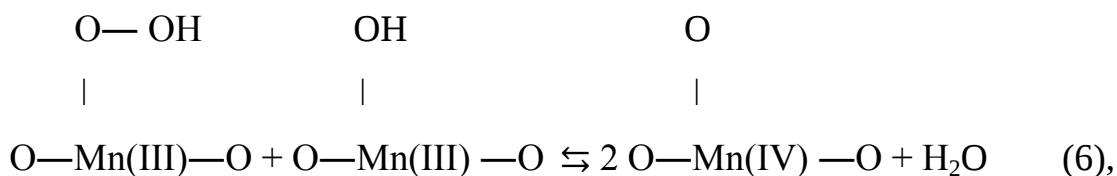
Рисунок 5. Зависимость кинетического тока восстановления кислорода  $j_k$  (нормирован на поверхность по БЭТ) при потенциале 0.9 В от величины формального потенциала  $E_{\text{ф}}$  на оксид марганца/углеродных композициях в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH (10 мВ/с). Данные для  $\text{MnO}_2$  при измерениях ЦВА в области потенциалов {0.64; 1.14} В (звездочки) и {0.75; 1.15} В (снежинки).

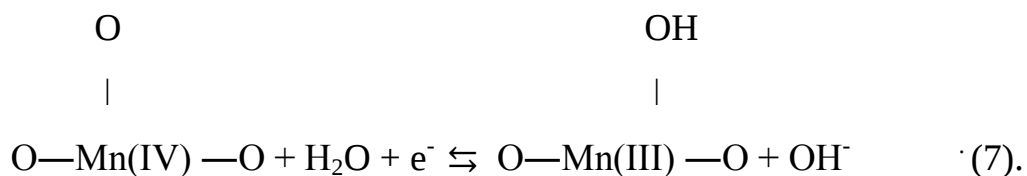
Предложена стадийная схема восстановления кислорода на оксидах в щелочной среде, отличающаяся от принятой в настоящее время, которая позволяет на качественном уровне объяснить все экспериментально наблюдаемые закономерности: влияние на каталитическую активность потенциала редокс-перехода, не зависящие от скорости вращения электрода

предельные кинетические токи восстановления пероксида водорода, влияние его концентрации на смешанный потенциал. Эта схема включает стадию адсорбции молекулы кислорода на поверхности оксида, которая предположительно возможна только на Mn(III) центрах, происходит путем замещения  $\text{OH}_{\text{адс}}$  и сопровождается переносом заряда (реакция 3); стадию восстановления адсорбированных молекул кислорода с образованием анионной формы пероксида водорода (реакция 4); стадию десорбции  $\text{HO}_2^-$  (реакция 5).



На основании зависимости смешанного потенциала от концентрации пероксида водорода, свидетельствующей о том, что процессы восстановления и окисления  $\text{HO}_2^-$  имеют разные медленные стадии, а также с учетом прямого экспериментального наблюдения медленной химической стадии мы предполагаем, что восстановление  $\text{HO}_{2,\text{ад}}$  происходит в последовательных химической (6) и электрохимической (7) реакциях. При этом в реакции (6) происходит образование Mn(IV) центров. Далее происходит протонирование  $\text{O}_{\text{адс}}$ , сопровождающееся редокс-переходом Mn(III)/Mn(IV), который характеризуется величиной  $E_{\text{ф}}$ , коррелирующей с наблюдаемой активностью в реакции восстановления кислорода.





В заключении к разделу 4.1 подчеркивается возможность использования формального потенциала редокс-перехода  $E_{\text{ф}}$ , характеристичного для той или иной кристаллической структуры оксида, в качестве критерия активности оксида марганца в реакции восстановления кислорода.

**Раздел 4.2** посвящен изучению влияния типа углеродного связующего в оксид/углеродных композициях на электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода на примере наиболее активного оксида  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Представлены данные по электрохимическим и электрокаталитическим свойствам углеродных материалов. В согласии с литературными данными углеродные материалы катализируют только двухэлектронное восстановление кислорода в щелочной среде. Найдено, что с увеличением доли базисных плоскостей  $\theta$  «собственная» активность углеродных материалов проходит через максимум (Рис. 6), что можно объяснить либо блокированием активных центров (пассивацией поверхности) при достижении определенного значения  $\theta$ , либо участием в реакции восстановления кислорода как боковых, так и базисных плоскостей.

Установлено, что активность оксид/углеродных композиций сильно зависит от природы углеродного связующего. Анализ зависимости  $1/j$  от  $\omega^{-1/2}$  показал, что восстановление кислорода на оксид/углеродных композициях происходит по кажущемуся четырехэлектронному механизму, подтверждая, что углерод выступает в качестве со-катализатора, обеспечивая восстановление кислорода до пероксида водорода, который далее восстанавливается на поверхности оксида. При этом активность оксид/углеродных композиций в интервале потенциалов  $\{0.95; 0.85\}$  В непосредственно не коррелирует ни с «собственной» активностью углеродных связующих, ни с их характеристиками или комбинациями этих

характеристик. В то же время, природа углеродного связующего влияет на количество доступных активных центров на поверхности  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и, таким образом, на кинетический ток восстановления кислорода (Рис.7). Полученные данные не только подтвердили двойную роль углерода, предложенную в работе [4], для более широкого круга материалов, но и позволили предположить, что при использовании двухкомпонентных композиций между каталитически активными центрами оксида и углерода возможна конкуренция. На основе анализа экспериментальных результатов сформулированы критерии выбора углеродных материалов для обеспечения высокой активности композиций.

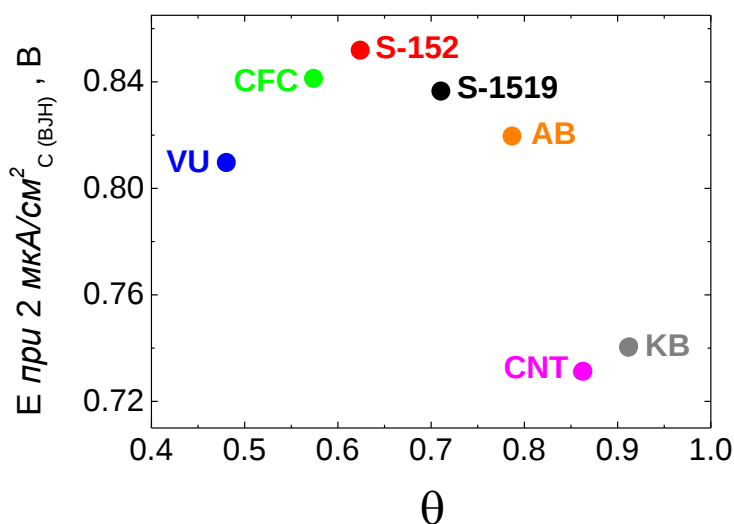


Рисунок 6. Зависимость потенциала при плотности тока  $2 \text{ мкА/см}^2_{\text{гео}}$  от доли  $\theta$  базисных плоскостей углеродного материала.

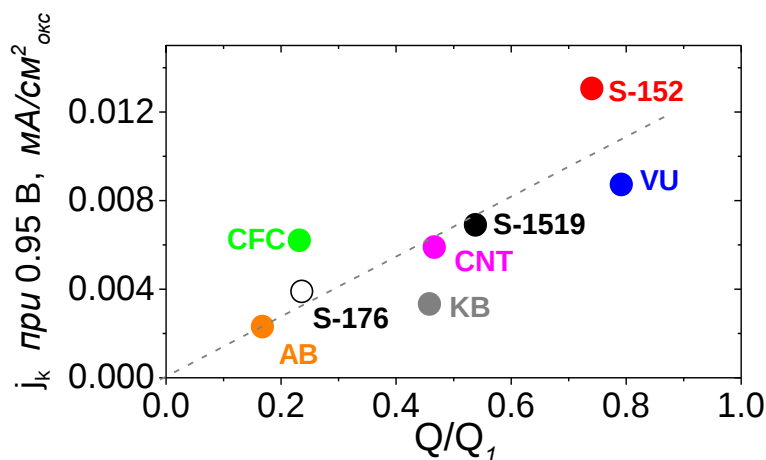


Рисунок 7. Зависимость кинетического тока восстановления кислорода  $j_k$  (нормирован на поверхность по БЭТ) при потенциале 0.95 В от заряда  $Q$ , рассчитанного из ЦВА и нормированного на  $Q_1$ , на оксид марганца/углеродных композициях.

**Таблица 2. Важнейшие характеристики углеродных материалов.**

| Название | $S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$ | $S_{\text{ВЛН}}, \text{м}^2/\text{г}$ | $D_{\text{ВЛН}}, \text{Å}$ | Контактный угол, $\gamma^\circ$ |                                  | $S_{\text{ВЕТ}}, \text{мкФ}/\text{см}^2$ | $S_{\text{ВЛН}}, \text{мкФ}/\text{см}^2$ | $\theta$ | $L_a, \text{Å}$ | $L_c, \text{Å}$ | $d_{002}, \text{Å}$ |
|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|----------|-----------------|-----------------|---------------------|
|          |                                       |                                       |                            | C                               | $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ |                                          |                                          |          |                 |                 |                     |
| S-176    | 6                                     | 4                                     | 160                        | 60                              | 38                               | 238                                      | 354                                      | -        | 2.3             | 2.4             | 0.355               |
| S-152    | 65                                    | 52                                    | 275                        | 50                              | 31                               | 22                                       | 27                                       | 0.62     | 2.7             | 2.5             | 0.355               |
| S-152(2) | 82                                    | 58                                    | 200                        | -                               | -                                | -                                        | -                                        | -        | -               | -               | -                   |
| S-1519   | 272                                   | 117                                   | 111                        | 56                              | 34                               | 9.3                                      | 22                                       | 0.71     | 2.8             | 3.3             | 0.353               |
| AB       | 64                                    | 47                                    | 161                        | 140                             | 115                              | 12                                       | 16                                       | 0.79     | 2.9             | 3.0             | 0.352               |
| VU       | 221                                   | 50                                    | 219                        | 85                              | 0                                | 8.4                                      | 37                                       | 0.48     | 2.3             | 1.9             | 0.364               |
| KB       | 858                                   | 262                                   | 115                        | 58                              | 46                               | 2.4                                      | 7.8                                      | 0.91     | 2.3             | 1.4             | 0.364               |
| CNT      | 98                                    | 67                                    | 142                        | 150                             | 135                              | 7.8                                      | 11                                       | 0.86     | 2.0             | 6.6             | 0.344               |
| CFC      | 175                                   | 66                                    | 131                        | 0                               | 0                                | 12                                       | 31                                       | 0.57     | 3.6             | 4.7             | 0.345               |

$\theta$  - доля базисных плоскостей,  $d_{002}$  – межслоевое расстояние,  $L_a, L_c$  – размер квазиграфитовых кристаллитов в направлениях параллельном и перпендикулярном поверхности.

**Раздел 4.3** посвящен изучению стабильности оксидов марганца в различных условиях. Все материалы являются стабильными к воздействию щелочного раствора при разомкнутой цепи. На примере  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  исследовано снижение электрокаталитической активности при потенциостатической катодной и анодной поляризации вне области стабильности. Полученные данные позволяют предположить, что при катодной деградации  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  на его поверхности переосаждается высокодисперсная фаза оксида марганца, менее активная как в реакции восстановления кислорода, так и в превращениях пероксида. При анодной поляризации  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , вероятно, на его поверхности переосаждается иная фаза оксида марганца, на которой происходит быстрое превращение  $\text{O}_2$  в  $\text{HO}_2^-$ , с последующим медленным восстановлением пероксида. Нельзя также исключить блокировку части активных центров, ответственных за восстановление пероксида, образовавшейся фазой (если активные центры для первого (реакция 1) и второго (реакция 2) этапов кислородной реакции разные).

**Раздел 4.4** посвящен замещенным оксидам марганца. Частичное замещение марганца привело к существенным изменениям в величинах полного заряда: замещение железом - к его увеличению, а алюминием - к уменьшению. В первом случае, вероятно, при тех же скоростях развертки

потенциала стали возможными процессы интеркаляции/деинтеркаляции. Допирование большим по размеру катионом Sc привело к сужению области стабильности оксида до пределов, недостаточных для работы катода топливного элемента. По-видимому, даже небольшое замещение марганца железом приводит к изменениям состояния перезаряжающихся марганцевых центров на поверхности (согласно данным спектроскопии характеристических потерь энергии электронами, произошло изменение степени окисления Mn) и уменьшению общей стабильности образцов, так как каких-либо редокс-пигов для допированных железом образцов не зарегистрировано.

Значение формального потенциала редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) для образцов, допированных Al, находится в пределах, характерных для Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что может быть связано с небольшим количеством Al на поверхности (согласно данным РФЭС, оно в ~3 раза меньше, чем в объеме).

Замещение части Mn железом или алюминием в биксбиите также привело к снижению активности в реакции восстановления кислорода (Рис. 8). Кроме этого произошло существенное увеличение выхода пероксида для образцов допированных железом и небольшое (~5% при 0.85 В) – для образцов, допированных алюминием. Последнее согласуется с предположением об уменьшении числа активных центров, которое приводит к росту тока на кольце, характерному для стадийного механизма (через образование HO<sub>2</sub><sup>-</sup>).

Все изменения при замещении железом качественно схожи с изменениями при катодной деградации, что указывает на замедление как химической (реакция 6), так и электрохимической (реакция 7) стадий восстановления пероксида.

Результаты для более стабильных Al-замещенных биксбиитов хорошо согласуются с общей тенденцией зависимости активности биксбиита от числа активных марганцевых центров, которое ответственно за первый этап (реакция 1) восстановления кислорода (Рис. 9).

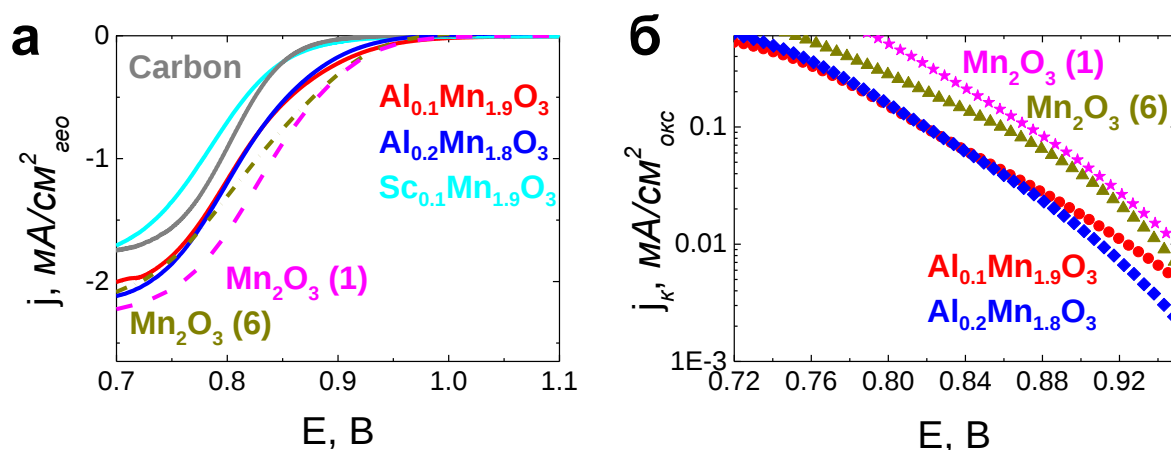


Рисунок 8. Поляризационные кривые восстановления кислорода на оксид марганца/углеродных композициях в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH (а) и соответствующие тафелевские зависимости скорости восстановления кислорода (б) (10 мВ/с). Токи нормированы на геометрическую поверхность электрода (а) и на поверхность по БЭТ (б).

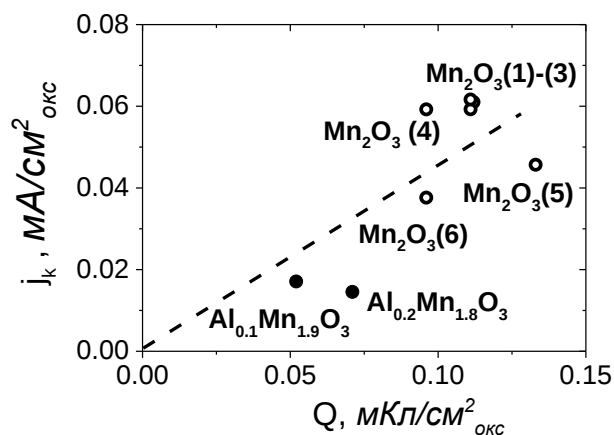


Рисунок 9. Зависимость кинетического тока восстановления кислорода  $j_k$  (нормирован на поверхность по БЭТ) при потенциале 0.9 В в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH от величины заряда  $Q$  для оксид марганца/углеродных композиций.

## Основные результаты и выводы работы

1. Оксид марганца со структурой биксбиита  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  обладает удельной электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода в щелочных растворах, значительно превышающей активности других простых и сложных оксидов марганца. По сравнению с активностью платины в той же среде, активность этого оксида при перенапряжении  $\sim 0.3$  В ниже всего в 4 раза при расчете на истинную поверхность.

2. Для реализации высокой электрокаталитической активности  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  необходимо оптимизировать тип и содержание в электродной композиции углеродного со-катализатора, а также обеспечить режим, исключающий поляризацию при потенциалах ниже 0.7 В. При соблюдении этих условий, легко совместимых с требованиями к катоду щелочных топливных элементов, может быть обеспечено **четырёхэлектронное восстановление кислорода и выход пероксида водорода, не превышающий 2.5%.**

3. Различия в электрокаталитическом поведении перовскитов на основе марганца и простых оксидов марганца **с разными кристаллическими структурами** проявляются как на этапе восстановления кислорода до пероксида, так и на этапе восстановления пероксида до воды. Для последнего этапа структурные различия приводят к качественному изменению поведения: для наименее активных оксидов этап лимитируется химической стадией, приводящей к появлению не зависящего от размешивания предельного тока.

4. Для серии простых оксидов марганца и марганец-содержащих перовскитов в интервале потенциалов, отвечающих смешанному току восстановления кислорода, наблюдается редокс-переход. Близость полного заряда в области этого перехода к заряду, ожидаемому для одноэлектронного превращения атомов Mn на поверхности, позволяет отнести его к **поверхностным редокс-превращениям  $\text{Mn(IV/III)}$ .** Повышение формального потенциала редокс-перехода в указанной серии оксидов приводит к экспоненциальному росту электрокаталитической активности.

5. Кажущееся нарушение корреляции активности и формального потенциала при частичном замещении Mn в структуре биксбиита на другие катионы связано со снижением устойчивости биксбиита к катодной поляризации. Для стабильных замещенных оксидов допирование приводит к изменению удельного полного заряда поверхности, коррелирующего со снижением активности в реакциях восстановления кислорода и пероксида водорода и характеризующего число редокс-активных Mn-центров.

Корреляция не нарушается, если активность нормируется не на поверхность по БЭТ, а на экспериментально определяемый полный заряд.

## **СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ**

### **Статьи в журналах, индексируемых WoS и Scopus**

1. Poux T., Bonnefont A., **Ryabova A.**, Kéranguéven G., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Electrocatalysis of Hydrogen Peroxide Reactions on Perovskite Oxides: Experiment versus Kinetic Modeling // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – № 27. – P. 13595-13600. Impact Factor 4.128
2. **Ryabova A.S.**, Napolskiy F.S., Poux T., Istomin S.Y., Bonnefont A., Antipin D., Baranchikov A.Y., Levin E., Abukamov A. M., Kéranguéven G., Antipov E.V., Tsirlina G.A., Savinova E. R. 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 – V. 187. – P. 161-172. Impact Factor 4.798
3. **Ryabova A.S.**, Bonnefont A., Zagrebin P., Poux T., Sena R.P., Hadermann J., Abakumov A.M., Kéranguéven G., Istomin S.Y., Antipov E.V., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Study of Hydrogen Peroxide Reactions on Manganese Oxides as a Tool to Decode the Oxygen Reduction Reaction Mechanism. // *ChemElectroChem.* – 2016. – V. 3. – № 10. – P. 1667-1677. Impact Factor 4.136
4. **Ryabova A.S.**, Bonnefont A., Simonov P.A., Dintzer T., Ulhaq-Bouillet C., Bogdanova Y. G., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Further Insights into the Role of Carbon in Manganese Oxide/Carbon Composites in the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. // *Electrochim. Acta.* – 2017. – V. 246. – P. 643-653. Impact Factor 4.798

### **Тезисы докладов на конференциях**

1. **Ryabova A.S.**, Filimonenkov I., Bonnefont A., Tsirlina G.A., Savinova E R. The Role of Carbon in Manganese Oxide/Carbon Composites in Oxygen

- Electrocatalysis. // 1st Colloquium of Young Physicists - Chemists of EUCOR - the European Campus. Energy Transition: abstracts. Strasbourg. France. – 2017.
2. **Ryabova A.S.**, Filimonenkov I., Simonov P.A., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Transition Metal/Carbon Composites for Oxygen Electrocatalysis. // Carbocat VII: abstracts. Strasbourg. France. – 2016.
3. Филимоненков И.С., **Рябова А.С.** Композиции оксид/углерод для катализа реакции выделения кислорода в щелочной среде. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»: тез. докл. Москва. Россия. – 2016.
4. **Ryabova A.S.**, Bonnefont A., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Understanding Oxygen Electrocatalysis on Transition Metal Oxides. // XIVth International Conference on Electrified Interfaces (ICEI): abstracts. Singapore. – 2016.
5. Bonnefont A., **Ryabova A.**, Tsirlina G.A., Savinova E.R. Kinetic Modeling of the Oxygen and Hydrogen Peroxide Reactions on Manganese Oxides // 67th Meeting of the International Society of Electrochemistry: abstracts. The Hague. The Netherlands. – 2016.
6. **Ryabova A.S.**, Bonnefont A., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Manganese Oxides for Electrocatalysis of the Oxygen and Hydrogen Peroxide Reactions. // 67th Meeting of the International Society of Electrochemistry: abstracts. The Hague. The Netherlands. – 2016.
7. **Рябова А.С.**, Рох Т., Левин Э.Е., Напольский Ф.С. Электрокаталитическое восстановление кислорода на простых и сложных оксидах марганца: связь электрокаталитической активности с редокс-переходом Mn(IV)/Mn(III). // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»: тез. докл. Москва. Россия. – 2015.
8. **Ryabova A.S.**, Bonnefont A., Istomin S. Y., Antipov E.V., Abakumov A.M., Levin E.E., Napolskiy F.S., Poux T., Kéranguéven G., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Oxygen Electrocatalysis by Mn Oxides: Towards Mechanistic Understanding. // GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2015: abstracts. Dresden. Germany. – 2015.

9. Poux T., Savinova E.R., Bonnefont A., Truong Phuoc L., **Ryabova A.S.**, Kerangueven G., Tsirlina G., Pham-Huu C. Electrocatalysis of the Oxygen Reduction in Alkaline Media: Comparison of Predominant Reaction Pathways on Various Electrode Materials. // The 226<sup>th</sup> Meeting Electrochemical Society: abstracts. Cancun. Mexico. – 2014.
10. **Ryabova A.S.**, Poux T., Bonnefont A., Kéranguéven G., Istomin S.Y., Levin E.E., Napolskiy F.S., Antipov E.V., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Media on Simple and Complex Manganese Oxides: Comparison of the Activity of  $Mn_2O_3$  and Perovskites. // 2nd International Symposium on “Ambitious Leaders Program for Fostering Future Leaders to Open New Frontiers in Materials Science” at Hokkaido University: abstracts. Sapporo. Japan. – 2014.
11. Poux T., **Ryabova A.**, Bonnefont A., Kerangueven G., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Electrocatalyse de la Réduction de l'oxygène en Milieu Alcalin sur des Oxydes Métalliques: Etude Cinétique et Modélisation. // GDR 352 HySPaC «Hydrogène Systèmes et Piles à Combustible»: abstracts. Poitiers. France. – 2014.

### **Список используемой литературы**

1. Zoltowski P., Drazic D.M., Vorkapic L. Carbon-Air Electrode with Regenerative Short Time Overload Capacity: Part 1. Effect of Manganese Dioxide. // J. Appl. Electrochem. –1973. –V. 3. – № 4. – P. 271-283.
2. Brenet J. P. Electrochemical Behaviour of Metallic Oxides. // J. Power Sources. – 1979. –V. 4. – № 3. – P.183-190.
3. Ardizzzone S., Fregonara G., Trasatti S. “Inner” and “Outer” Active Surface of  $RuO_2$  Electrodes. // Electrochim. Acta. – 1990. – V. 35. – № 1. – P. 263-267.
4. Poux T., Napolskiy F.S., Dintzer T., Kéranguéven G., Istomin S. Ya., Tsirlina G.A., Antipov E.V., Savinova E.R. Dual Role of Carbon in the Catalytic Layers of Perovskite/Carbon Composites for the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction.// Catal. Today. – 2012. –V. 189. – № 1. – P. 83-92.