

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES CHIMIQUES

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

THÈSE

présentée par :

Anna RYABOVA

soutenue le : 18 mai 2018

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

Discipline/ Spécialité : Chimie / Chimie Physique et Electrochimie

**Électrocatalyse de la réduction de l'oxygène et
du peroxyde d'hydrogène sur les oxydes de
manganèse**

**Electrocatalysis of the Oxygen and Hydrogen
Peroxide Reactions on Manganese Oxides**

THÈSE dirigée par :

Mme. SAVINOVA Elena

Professeur, Université de Strasbourg

THÈSE co- dirigée par :

Mme. TSIRLINA Galina

Professeur, MSU (Russie)

RAPPORTEURS :

M. MARTEMIANOV Serguei

Professeur, Université de Poitiers

Mme. TARAN Oxana

Professeur, Institut de Catalyse Boreskov

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. BONNEFONT Antoine

Maître de conférences, Institut de Chimie de Strasbourg

M. MODESTOV Alexander

*Directeur de recherché, A.N. Frumkin Institute of
Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian
Academy of Science*

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Рябова Анна Сергеевна

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

02.00.05 – электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

профессор, доктор хим. наук. Цирлина Г. А.

профессор, доктор хим. наук. Савинова Е. Р.

Москва – 2018

Оглавление

| | |
|--|----|
| Список использованных сокращений..... | 8 |
| 1. Введение | 9 |
| 2. Литературный обзор | 19 |
| 2.1 Кинетика и механизм восстановления кислорода на платине | 20 |
| 2.1.1 Методы изучения восстановления кислорода на платине..... | 21 |
| 2.1.2 Восстановление кислорода на платине | 22 |
| 2.2 Кинетика и механизм восстановления кислорода на углероде..... | 26 |
| 2.2.1 Типы углеродных материалов и восстановление кислорода на углероде | 26 |
| 2.2.2 Характеристики углеродных материалов..... | 27 |
| 2.3 Кинетика и механизм восстановления кислорода на оксидах марганца | 29 |
| 2.3.1 Процесс перезарядки поверхности оксидов марганца | 29 |
| 2.3.2 Сравнение активности материалов в реакции восстановления кислорода для оксидов марганца и оксид марганца/углеродных композиций | 35 |
| 2.3.3 Влияние углерода на восстановление кислорода на оксид/углеродных композициях..... | 41 |
| 2.3.4 Механизм восстановления кислорода и пероксида водорода на оксидах марганца и методы изучения механизма | 44 |
| 2.3.5 Основные факторы, характеризующие активность оксидов марганца в реакции восстановления кислорода | 47 |
| 2.3.6 Заключение | 49 |
| 3. Экспериментальная часть | 50 |
| 3.1 Используемые реактивы, растворы, газы..... | 50 |
| 3.2 Методики приготовления растворов | 50 |
| 3.2.1 Приготовление раствора Piranha | 51 |
| 3.2.2 Приготовление растворов для определения точной концентрации H ₂ O ₂ титрованием KMnO ₄ | 51 |

| | |
|---|----|
| 3.2.3 Приготовление растворов для фотометрического анализа растворимых соединений марганца | 52 |
| 3.3 Синтез оксидных и углеродных материалов | 52 |
| 3.3.1 Синтез оксидных материалов | 52 |
| 3.3.2 Углеродные материалы..... | 53 |
| 3.4 Методики приготовления образцов для физико-химических и электрохимических исследований | 54 |
| 3.4.1 Приготовление оксид/углеродных композиций для микроскопических, электрохимических исследований и определения контактного угла | 54 |
| 3.4.2 Приготовление образцов для изучения деградации методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и фотометрическим методом | 56 |
| 3.5 Физико-химические методы изучения оксидных, углеродных материалов и оксид/углеродных композиций..... | 56 |
| 3.5.1 Рентгенофазовый анализ (РФА) | 56 |
| 3.5.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) | 57 |
| 3.5.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением (ПЭМВР)..... | 57 |
| 3.5.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)..... | 58 |
| 3.5.6 Определение смачиваемости углеродных связующих и оксид/углеродных композиций | 59 |
| 3.5.7 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS)..... | 59 |
| 3.5.8 Определение марганца в растворе фона фотометрическим методом | 59 |
| 3.6 Характеристики оксидных, углеродных материалов и оксид/углеродных композиций..... | 60 |
| 3.6.1 Характеристики оксидных материалов..... | 60 |

| | | |
|--------|--|----|
| 3.6.2 | Характеристики углеродных материалов и оксид/углеродных композиций | 64 |
| 3.7 | Оборудование и электроды для электрохимических измерений..... | 69 |
| 3.7.1 | Оборудование для электрохимических экспериментов..... | 69 |
| 3.7.2 | Электроды | 70 |
| 3.7.3 | Вращающийся дисковый электрод с кольцом | 71 |
| 3.8 | Методики электрохимических экспериментов | 72 |
| 3.8.1 | Методика измерений циклических вольтамперограмм | 72 |
| 3.8.2 | Методика вычитания вклада углерода из ЦВА оксид-углеродных композиций | 74 |
| 3.8.3 | Методика определения полного заряда | 75 |
| 3.8.4 | Методика измерений для изучения электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода на вдэ..... | 76 |
| 3.8.5 | Методика оптимизации состава оксид/углеродных композиций | 78 |
| 3.8.7 | Методика измерений на вдэ с кольцом..... | 82 |
| 3.8.8 | Калибровка вращающегося дискового электрода с кольцом | 82 |
| 3.8.9 | Методика изучения восстановительной деградации образцов .. | 84 |
| 3.8.10 | Методика изучения стабильности оксид/углеродных катализаторов в присутствии кислорода и пероксида водорода | 85 |
| 3.8.11 | Методика изучения электрохимической стабильности при постоянном потенциале..... | 85 |
| 3.8.12 | Методика приготовления образцов для исследования стабильности при постоянном потенциале методом РФЭС..... | 87 |
| 3.8.13 | Методика изучения окислительной деградации образцов | 88 |
| 3.9 | Эксперименты с LaCoO_3 | 88 |
| 4. | Обсуждение результатов | 90 |
| 4.1 | Влияние кристаллической структуры оксидов марганца на их электрокаталитическое поведение | 90 |
| 4.1.1 | Редокс-переход Mn(III)/Mn(IV) и полные заряды поверхности.. | 90 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.1.2 | Изучение электрокаталитической активности | 100 |
| 4.1.2.1 | Электрокаталитическая активность в реакции восстановления O_2 | 100 |
| 4.1.2.2 | Выход HO_2^- в реакции восстановления кислорода..... | 105 |
| 4.1.2.3 | Электрокаталитическая активность в реакциях превращения H_2O_2 | 110 |
| 4.1.2.4 | Связь электрокаталитической активности с редокс-переходом $Mn(III)/Mn(IV)$ на поверхности и предполагаемая стадийная схема восстановления кислорода на оксидах | 117 |
| 4.2 | Влияние типа углеродного связующего в оксид/углеродных композициях на электрокаталитическую активность в реакции восстановления O_2 | 122 |
| 4.2.1 | Восстановление кислорода на углеродных материалах и оксид/углеродных композициях..... | 122 |
| 4.2.2 | Корреляция между активностью в реакции восстановления кислорода и количеством доступных центров на поверхности Mn_2O_3 .. | 128 |
| 4.2.3 | Корреляции между активностью в реакции восстановления кислорода на оксид/углеродных композициях и свойствами углеродных материалов | 130 |
| 4.3 | Изучение стабильности оксидов марганца | 135 |
| 4.3.1 | Изучение стабильности оксидов методом ПЭМ и фотометрическими методами в растворе фона при разомкнутой цепи | 135 |
| 4.3.2 | Изучение электрохимической стабильности при варьировании катодного предела потенциала в растворе фона и при изучении реакций восстановления кислорода/превращения пероксида в области устойчивости оксидов | 138 |
| 4.3.3 | Изучение электрохимической стабильности Mn_2O_3 | 141 |
| 4.3.3.1 | Изучение стабильности и электрохимического поведения в области функционирования оксидного катода..... | 141 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.3.2 Изучение восстановительной деградации | 144 |
| 4.3.3.3 Изучение окислительной деградации | 147 |
| 4.3.4 Изучение стабильности и электрохимического поведения в области функционирования оксидного катода на перовските марганца | 158 |
| 4.4 Смешанные оксиды марганца | 161 |
| 4.4.1 Изучение редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) на поверхности замещенных биксбиитов | 162 |
| 4.4.2 Электрокаталитическая активность и выход HO_2^- в реакции восстановления кислорода | 168 |
| 4.4.3 Электрокаталитическая активность в реакциях превращения H_2O_2 | 172 |
| 4.4.4 Окислительная деградация допированных образцов | 174 |
| 5. Основные результаты и выводы работы | 177 |
| 6. Список литературы | 179 |
| Résumé détaillé | 197 |
| Résumé | 226 |
| Résumé en anglais | 226 |

Список использованных сокращений

адс – адсорбированный,
БЭТ – метод, предложенный Брунауэром, Эмметом и Теллером,
вдэ – вращающийся дисковый электрод,
гео – геометрический,
мс – скоростьопределяющая (медленная) стадия,
МА – удельная активность катализатора, равная кинетическому току при постоянном потенциале, нормированному на массу,
о.в.э. – обратимый водородный электрод,
ПА – удельная активность катализатора, равная кинетическому току при постоянном потенциале, нормированному на поверхность по БЭТ,
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия,
РФА – рентгенофазовый анализ,
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия,
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия,
ЦВА – циклическая вольтамперограмма,
AS-4 – иономер фирмы Токауама Corporation
ВЈН – метод Баррет-Джойнер-Халенда,
 $j_{\text{окс}}$ – плотность тока, нормированная на истинную поверхность оксида,
EELS – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами,
 $E_{\text{ф}}$ – формальный потенциал,
 $E_{\text{нв}}$ – потенциал начала восстановления кислорода.

1. Введение

Оксиды переходных металлов, в частности, марганца исследуются в качестве катализаторов для восстановления кислорода в щелочной среде не менее полувека [1-4]. Однако несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению механизма и установлению взаимосвязи между составом/структурой оксидов и их активностью [5-12], в литературе все еще преобладают корреляционные подходы к описанию активности, справедливые для тех или иных групп родственных материалов и не обладающие предсказательной силой. Механизмы процесса обсуждаются обычно на уровне формально-кинетических схем и не принимают во внимание особенностей заряженной межфазной границы оксид/раствор.

Одна из причин такой ситуации – отсутствие детальной структурной характеристики материалов, состояния их поверхности и контроля стабильности оксидов в ходе электрохимических экспериментов. Этот недостаток характерен не только для ранних, но и для ряда современных работ, что часто приводит к существенным противоречиям данных разных групп для материалов, формально имеющих одинаковый состав.

В связи с этим актуальной проблемой является систематическое изучение серии дисперсных оксидов марганца, с целью установления надежной связи между кристаллической структурой и составом, с одной стороны, и кинетикой и механизмом электрокаталитического восстановления кислорода - с другой. В настоящей работе наряду с исследованием электрокаталитических свойств оксидов марганца в реакции восстановления кислорода методами вращающегося дискового электрода и дискового электрода с кольцом проведено также сравнение обратимого перезарядки их поверхности методом циклической вольтамперометрии. Для получения независимой информации о кинетике сложной стадийной реакции восстановления кислорода изучены также реакции окисления/восстановления стабильного интермедиата этой реакции - пероксида водорода. Полученный набор данных позволяет составить более подробное представление о

протекающих процессах и сформулировать задачи для кинетического моделирования на основе нескольких серий независимых экспериментальных данных.

Удельная электрокаталитическая активность оксидов, являющаяся ключевой величиной в исследовании такого рода, может быть корректно определена только при условии оптимизации электродных композиций. Из-за сравнительно низкой электронной проводимости оксидов марганца их необходимо исследовать в смеси с проводящими связующими, в роли которых могут выступать разные углеродные материалы. Все они, однако, также катализируют восстановление кислорода в щелочной среде. Поэтому необходимо, во-первых, гарантировать высокую утилизацию поверхности оксида в оксид/углеродной композиции, а во-вторых – корректно учесть вклад углерода в измеряемую скорость процесса. В настоящей работе для всесторонней оптимизации использованы углеродные материалы разных типов, в результате установлена систематическая зависимость электрокаталитического поведения композиций от характеристик углеродного связующего.

Еще одно обстоятельство, критичное для надежного определения активности оксидов марганца – необходимость проведения электрохимических измерений только в областях потенциалов, в которых эти оксиды стабильны, в том числе чтобы надежно исключить восстановительную деградацию, характерную для многих оксидных катодов. Поэтому систематическим исследованиям электрокаталитических свойств оксидов в настоящей работе предшествуют эксперименты по определению границ областей устойчивости для каждого оксида, а также специально исследуется стабильность величины электрокаталитической активности.

Основная часть работы посвящена исследованию простых оксидов марганца с разной кристаллической структурой. Она дополняется тестовым исследованием влияния катионного замещения на электрохимические свойства оксидов марганца со структурой биксбиита, для которого найдены

самая высокая удельная активность в реакции восстановления кислорода и высокие скорости превращения пероксида водорода.

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 [1-4], 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 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 Mn_2O_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 ~ 0.3 В. Выход пероксида водорода на Mn_2O_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 H_2O_2 ; данные по выходу пероксида, полученные методом вращающегося дискового электрода с кольцом; величины формальных потенциалов редокс-переходов 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 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 Mn(IV)/Mn(III) на поверхности оксида и коррелирующую с этой величиной электрокаталитическую активность в реакциях восстановления кислорода и превращений пероксида водорода.

2. Оксид Mn₂O₃ 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 HySPàC 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), 226th 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.

2. Литературный обзор

В настоящем обзоре рассмотрены репрезентативные работы по восстановлению кислорода на различных электродных материалах, а также систематизированы сведения о кинетике этой реакции на электродах из оксидов марганца. Основное внимание уделено электрокатализу кислородной реакции в щелочной среде.

Сопоставление каталитической активности разных материалов не всегда возможно из-за отсутствия в ряде работ сведений о количестве нанесенного катализатора (loading, загрузка) и/или его истинной поверхности, которые необходимы для расчета удельной активности. Сравнение также осложнено отсутствием параметра, однозначно характеризующего активность. Иногда материалы сравниваются без учета загрузки и истинной поверхности катализатора. В других случаях сопоставляются токи при постоянном потенциале, нормированные на массу или площадь поверхности. Традиционно для платиновых катализаторов токи сравниваются при потенциале 0.9 В по обратимому водородному электроду (о.в.э.)¹. Необходимо подчеркнуть, что имеет смысл сравнивать активности при одном потенциале в кинетической области (или рассчитывать кинетические токи из смешанных), но в литературе это условие не всегда соблюдается.

Сравнение активностей, отнесенных к массе катализатора, хотя и является менее информативным для научных исследований, чем сравнение активностей в расчете на истинную поверхность, но важно для практического применения катализаторов.

Одним из критериев сравнения электрокаталитических свойств материалов в ряде работ выступает значение предельного тока и/или общего числа переносимых при восстановлении кислорода электронов. Сравнение активностей также приводят в терминах потенциала начала восстановления кислорода ($E_{\text{нв}}$) и/или потенциала полуволны ($E_{1/2}$), что является не вполне

¹ Здесь и далее, если не оговорено специально, потенциалы приведены в шкале о.в.э.

корректным, если для сопоставляемых катализаторов различаются загрузки и/или удельные поверхности. Сравнение $E_{нв}$ также является некорректным без указания минимального наблюдаемого тока

Сравнение в терминах тока обмена для кислородной реакции, как правило, не проводят, так как наблюдать значительные величины токов удается только при не слишком низких перенапряжениях, а тафелевские участки удается построить в узком интервале потенциалов, поэтому их экстраполяция ненадежна.

Ниже при обсуждении активностей используются следующие обозначения:

гео – геометрический,

адс – адсорбированный,

мс – скоростьопределяющая (медленная) стадия,

$j_{окс}$ – плотность тока, нормированная на истинную поверхность оксида,

$E_{ф}$ – формальный потенциал,

$E_{нв}$ – потенциал начала восстановления кислорода,

МА – удельная активность катализатора, равная кинетическому току при постоянном потенциале, нормированному на массу,

ПА – удельная активность катализатора, равная кинетическому току при постоянном потенциале, нормированному на поверхность по БЭТ.

2.1 Кинетика и механизм восстановления кислорода на платине

Несмотря на многолетние поиски катализаторов, не содержащих благородных металлов, платина все еще остается самым эффективно используемым материалом и часто выступает в качестве эталона активности при изучении других катализаторов. Результаты, полученные для платины и других благородных металлов, важны также как примеры детально исследованных стадийных схем сложной четырехэлектронной реакции

восстановления кислорода. Кроме того, именно на примере платины наиболее подробно исследована кинетика превращений пероксида водорода, который в ряде случаев оказывается интермедиатом кислородной реакции.

2.1.1 Методы изучения восстановления кислорода на платине

Самым распространенным методом при изучении реакции восстановления кислорода является метод вращающегося дискового электрода (вдэ), поверхность которого равнодоступна, и концентрация реагента около электрода определяется скоростью вращения. Для обработки данных метода вдэ используют уравнение Левича, которое для предельного диффузионного тока I_d имеет вид:

$$|I_d| = 0.62 n A F D^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2}, \quad (2.1 \text{ а})$$

со следующими параметрами для насыщенного кислородом 1 М NaOH при 25 °С:

- концентрация реагента в насыщенном им электролите, $C = 8.4 \times 10^{-7}$ моль/см³,
- коэффициент диффузии, $D = 1.65 \times 10^{-5}$ см²/с [13],
- кинематическая вязкость электролита, $\nu = 0.011$ см²/с,
- геометрическая площадь электрода, A , см²,
- угловая скорость вращения электрода, ω , рад/с.

В соответствии с уравнением Левича наклон зависимости I_d от $\omega^{1/2}$ позволяет определить число электронов n , переносимых в изучаемой реакции. Кинетический ток определяют по уравнению:

$$I_k = \frac{I_d \cdot I}{I_d - I} \quad (2.1 \text{ б})$$

Дополнительную информацию дают исследования кинетики восстановления пероксида водорода методом вращающегося дискового электрода. При восстановлении кислорода на многих катализаторах пероксид

водорода является промежуточным продуктом [6,14-16], и его восстановление включает те же стадии, что и последний этап обсуждаемого четырехэлектронного процесса. Кроме того представляют интерес топливные элементы с пероксидом водорода в качестве окислителя. Однако в присутствии H_2O_2 ускоряется деградация катализатора и мембраны в щелочном топливном элементе [17]. В любом случае для создания катодов топливных элементов представляют интерес катализаторы с высокой активностью в реакциях превращения пероксида водорода. Пероксид водорода может восстанавливаться до воды или разлагаться на кислород и воду с последующим восстановлением кислорода.

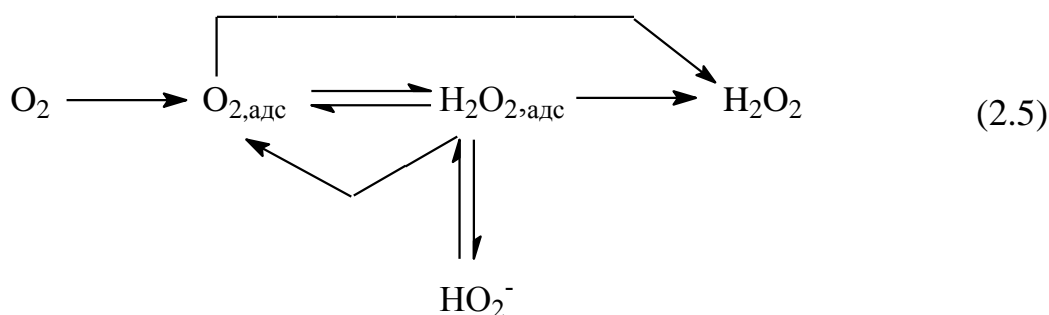
Для количественного определения пероксидного интермедиата часто используют метод вращающегося дискового электрода с кольцом. На кольце задают потенциал, при котором происходит окисление H_2O_2 , и из соотношения токов на кольце и на диске, с учетом геометрических параметров электрода (радиусы кольца и диска), рассчитают количество пероксида водорода, который десорбируется с рабочего электрода и переходит в раствор [18].

2.1.2 Восстановление кислорода на платине

В рамках формальной кинетики для восстановления кислорода часто противопоставляют «стадийный» механизм и четырехэлектронное восстановление до воды («прямой» механизм), которые для кислой среды описываются уравнениями (2.3)-(2.4) и (2.2), соответственно (см. Табл. (2.1) [18, с. 91]).

Таблица 2.1 Стадийные схемы восстановления кислорода в кислой среде [18].

| <i>Прямой механизм</i> | <i>Стадийный механизм</i> |
|--|---|
| $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O},$ $E^\circ = 1.23 \text{ В (с. в. э.)} \quad (2.2)$ | $\text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2, E^\circ = 0.7 \text{ В (с. в. э.)} \quad (2.3)$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}, E^\circ = 1.77 \text{ В (с. в. э.)} \quad (2.4)$ |



Общая схема процесса (2.5) [19], учитывающая промежуточные стадии адсорбции и десорбции молекулярного кислорода, а также возможность каталитического разложения пероксида водорода



безусловно, более реалистична. Однако стадии, включенные в эту схему, тоже не являются элементарными. Каждая из них предполагает последовательные химические и/или электрохимические стадии.

Именно на данных в дэ и в дэ с кольцом, полученных на платиновых электродах, основана схема (2.5). Для электродов из поли- и монокристаллической платины в кислой среде при восстановлении кислорода на диске всегда регистрируется незначительное количество пероксида водорода на кольце, что иногда рассматривают как доказательство «прямого» пути (реакция (2.2)) [20], однако эти данные не исключают «стадийного» механизма, если превращение H_2O_2 является быстрым [21].

Экспериментальные данные, полученные на платине в кислой среде [22-24], указывают на различия кинетики процесса в различных интервалах перенапряжения (плотности тока).

В работах [22,23] определены для рН 1-3 кинетические параметры, представленные в табл. (2.2). Различия тафелевских наклонов и порядков реакций по H^+ -ионам (равных 1 и 3/2) для двух интервалов плотности тока авторы связывают с изменениями в строении адсорбционных слоев ($\text{O}_{2,\text{адс}}$), которые, по их предположению, описываются изотермой Лэнгмюра при высоких плотностях тока и изотермой Темкина – при низких, причем медленной реакцией является протонирование адсорбированного $\text{O}_{2,\text{адс}}$.

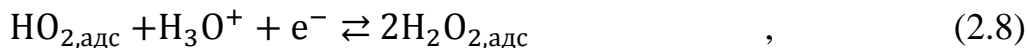
Таблица 2.2 Кинетические данные для процесса восстановления кислорода в кислой среде (HClO₄, pH 1-3) на платиновом электроде [22,23] (p_{O₂} – давление O₂, a_{H⁺} – активность ионов гидроксония, β – коэффициент переноса).

| Область | j | $\frac{\partial E}{\partial \log j}$, мВ | $\frac{\partial E}{\partial \text{pH}}$, мВ |
|---------------------------------|---|---|--|
| Область высоких плотностей тока | $\text{const } p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+} e^{\frac{-\beta E F}{RT}}$ | $-\frac{2 \cdot 2.3 RT}{F} = -120$ | $-\frac{2 \cdot 2.3 RT}{F} = -120$ |
| Область низких плотностей тока | $\text{const } p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^{1.5} e^{\frac{-E F}{RT}}$ | $-\frac{2.3 RT}{F} = -60$ | $-\frac{3 \cdot 2.3 RT}{2 F} = -90$ |

Как правило, заключения о стадийности восстановления кислорода можно сделать только путем сопоставления экспериментальных данных и результатов моделирования. В качестве примера укажем работы [25,26], в которых рассмотрено два возможных пути: прямого восстановления кислорода с разрывом связи, следующим за медленной реакцией переноса электрона (2.7):



и через образование H₂O₂ (2.8),



с последующей диссоциацией H₂O_{2,адс} в химической стадии (2.9), являющейся медленной при потенциалах ниже 0.6 В:



Стадия (2.7) – химическая, и ее скорость не зависит от потенциала, тогда как стадия (2.8) – электрохимическая, в связи с чем второй путь (через стадию 2.8) становится преобладающим при увеличении катодного перенапряжения. Этим можно объяснить преобладание «прямого» механизма при потенциале выше 0.8 В и отсутствие H₂O₂ на кольце, тогда как при более низких потенциалах 0.4 В < E < 0.8 В количество H₂O₂ возрастает (увеличивается вклад «стадийного» механизма).

Развитие молекулярных представлений о кинетике восстановления кислорода началось с попыток рассмотрения боковой и мостиковой

конфигураций адсорбированной молекулы кислорода (Рис. (2.1)). Предполагалось, что для реализации прямого пути (разрыва связи $O_{\text{адс}}$) мостиковая координация предпочтительна [27,28], в то время как боковая координация может приводить к увеличению выхода пероксида [25].

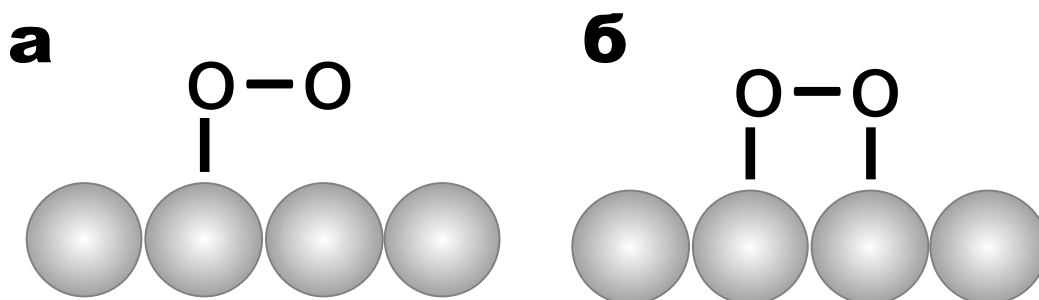


Рисунок 2.1 Схематическое представление адсорбции кислорода в боковой (а) и мостиковой (б) координации.

Варьирование расстояния между соседними атомами платины, влияющего на преимущественное образование одной из форм $O_{2,\text{адс}}$, возможно при использовании разных граней монокристалла платины. Однако в этом случае на кинетику процесса влияет и еще один фактор – зависящая от кристаллографической ориентации поверхности специфическая адсорбция анионов электролита фона [29].

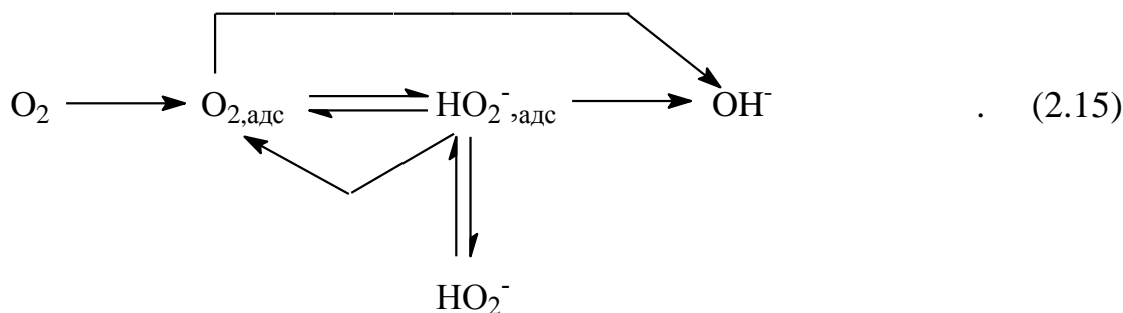
Согласно [30,31], грань Pt(111) наиболее активна, а более низкая активность граней Pt (110) и Pt (100) связана со стадийным механизмом восстановления кислорода, который также характерен и для поликристаллической платины [32,33].

Для восстановления кислорода в щелочной среде традиционно обсуждаются те же «прямой» и «стадийный» механизмы [18], а также аналогичная кинетическая схема с участием адсорбатов (Табл. (2.3) и схема (2.15)). Основное отличие состоит в том, что в щелочной среде H_2O_2 существует преимущественно в анионной форме HO_2^- :



Таблица 2.3 Стадийные схемы восстановления кислорода в щелочной среде [18].

| Прямой механизм | Стадийный механизм |
|---|---|
| $O_2 + 4 e^- + 2H_2O \rightleftharpoons 4 OH^-,$ $E^\circ = 0.401 \text{ В (с. в. э.) (2.11)}$ | $O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-, E^\circ = -0.065 \text{ В (с. в. э.) (2.12)}$ $HO_2^- + 2e^- + H_2O \rightleftharpoons 3OH^-, E^\circ = 0.867 \text{ В (с. в. э.) (2.13)}$ $2HO_2^- \rightleftharpoons 2OH^- + O_2 \text{ (2.14)}$ |



На платине исследован интервал pH 10-14 [35], полученные кинетические параметры приведены в табл. (2.4).

Таблица 2.4 Кинетические данные для процесса восстановления кислорода в щелочной среде (NaOH, pH 10-14) на платиновом электроде [35].

| Область | j | $\frac{\partial E}{\partial \log j}$ | $\frac{\partial E}{\partial pH}$ |
|---------------------------------|--|--------------------------------------|----------------------------------|
| Область высоких плотностей тока | $const p_{O_2} e^{\frac{-\beta EF}{RT}}$ | $-\frac{2 \cdot 2.3 RT}{F} = -120$ | 0 |
| Область низких плотностей тока | $const p_{O_2} a_{OH^-}^{-0.5} e^{\frac{-EF}{RT}}$ | $-\frac{2.3 RT}{F} = -60$ | $-\frac{2.3 RT}{2F} = -30$ |

2.2 Кинетика и механизм восстановления кислорода на углероде

2.2.1 Типы углеродных материалов и восстановление кислорода на углероде

Высокая электронная проводимость, низкая стоимость, доступность, а также возможность получения пористых высокодисперсных углеродных катализаторов восстановления кислорода давно вызвали интерес к их изучению. Наиболее традиционными углеродными материалами являются сажи, состоящие из беспорядочно расположенных кристаллитов, промежутки между которыми заполнены неорганизованным углеродом, и пирографиты, характеризующиеся наличием разных по величине пор и большей долей упорядоченного углерода [36]. В щелочной среде эти катализаторы

обеспечивают перенапряжения, необходимые для работы катодов топливных элементов, но на них возможно только двухэлектронное восстановление O_2 .

В настоящее время круг углеродных материалов существенно расширился: большое внимание привлекают графеноподобные материалы, нанотрубки, нановолокна и композиты на их основе [37], а также углеродные материалы, допированные гетероатомами, способные катализировать восстановление кислорода до воды [38,39].

В этом обзоре мы ограничимся рассмотрением углеродных материалов, используемых в качестве связующих для оксидных катализаторов. Они выполняют две функции в электродных композициях [40]: обеспечивают электронную проводимость и генерацию интермедиата H_2O_2 , который затем восстанавливается на оксиде (подробнее см. Раздел (2.3.3)).

2.2.2 Характеристики углеродных материалов

В каталитических и электрокаталитических исследованиях углеродных материалов установлена важность нескольких независимых характеристик [41,42], кратко рассмотренных ниже.

Истинная поверхность и емкость

Каталитическую активность углеродных материалов в расчете на массу можно увеличить путем увеличения дисперсности углерода, так как при этом увеличивается общее количество активных центров на поверхности (в предположении о неизменной плотности активных центров на единицу поверхности [42]). Однако доступность активных центров зависит от размера пор, и большинство высокодисперсных углеродных материалов содержат поры, недоступные для раствора. Условно поры характеризуют следующим образом: макропоры (диаметр d более 50 нм), мезопоры ($2 \text{ нм} < d < 50 \text{ нм}$), микропоры ($d < 2 \text{ нм}$). Для серий углеродных материалов с варьируемой микроструктурой известны примеры увеличения удельной (в расчете на

истинную поверхность) активности с увеличением доли как микропор, так и мезопор [37,43,44].

Судить об истинной поверхности углеродного электрода можно в первом приближении по величине общей поляризационной емкости, зависимость которой от микроструктуры и пористости подробно исследована в связи с задачей разработки углеродных электродов для суперконденсаторов [45]. Удельная емкость в расчете на истинную поверхность по БЭТ обычно уменьшается с уменьшением среднего размера пор. Сравнительно недавно обнаружены более высокие удельные емкости для некоторых материалов со средним диаметром пор менее 1 нм по сравнению с удельными емкостями материалов – аналогов, имеющих более крупные поры [46].

Если при обратимом заряджении поверхности углеродных материалов имеет место только адсорбция-десорбция ионов, то удельные емкости составляют обычно ~ 2.5 - 8 мкФ/см² истинной поверхности [36]. Однако для окисленных углеродных материалов возможны также процессы перезаряджения иной природы, и могут быть достигнуты более высокие удельные емкости.

Функциональные группы

На углеродной поверхности в водных растворах, как правило, присутствует значительное число кислородсодержащих функциональных групп. Их поверхностную концентрацию можно варьировать как при получении материалов, так и путем последующего окисления или химической иммобилизации органических веществ, увеличивая удельную емкость.

Перезаряжаемые функциональные группы могут играть роль активных центров восстановления кислорода. Например, исследование электрокаталитического поведения стеклоуглерода до и после модификации его поверхности хиноном [47] показало, что хинонные группы могут выступать в качестве активных центров. В работе [48] сравнивали электрокаталитические свойства углеродных нанотрубок,

содержащих поверхностные –ОН, –NH₂ и –COOH группы. Показано, что –COOH группы более активны в отношении восстановления кислорода в щелочной среде (в этих условиях они депротонированы).

Кристаллография поверхности

В отсутствие функциональных групп емкость углеродных материалов может изменяться в достаточно широких интервалах, поскольку она зависит от кристаллографической структуры поверхности (от соотношения базисных и боковых плоскостей и присутствия дефектов решетки). Так, для базисной грани высокоориентированного графита (ВОГ) емкость $C_{\text{баз}}$ не превышает 2 мкФ/см² истинной поверхности, в то время как для боковых плоскостей аналогичная величина $C_{\text{бок}}$ может достигать 70 мкФ/см² [49]. В некотором приближении можно представить удельную емкость как сумму вкладов базисных и боковых плоскостей:

$$C = C_{\text{баз}}\theta + C_{\text{бок}}(1-\theta) \quad , \quad (2.16)$$

где θ - доля базисных плоскостей на поверхности.

Активность в реакции восстановления кислорода также зависит от соотношения базисных и боковых плоскостей и увеличивается с уменьшением θ [42,50,51], что связывают с более сильной адсорбцией кислорода на боковых плоскостях, чем на базисных.

Все перечисленные выше характеристики влияют также на гидрофильность поверхности углерода.

2.3 Кинетика и механизм восстановления кислорода на оксидах марганца

2.3.1 Процесс перезаряжения поверхности оксидов марганца

Затраты заряда на редокс-превращения ионов марганца на поверхности оксида можно в некотором приближении использовать как меру истинной поверхности материала, контактирующей с раствором. В отличие от истинной поверхности по БЭТ, кулонометрически определяемая истинная поверхность характеризуется числом катионных центров, доступных непосредственно в рабочем растворе.

Данные о затратах заряда на обратимое окисление-восстановление можно получить из циклических вольтамперограмм (ЦВА), измеренных при не слишком низких скоростях развертки в растворе фона, одновременно можно получить полезную информацию об области устойчивости оксидов (стабильности). Обычно необратимое восстановление оксида заметно по нарушению баланса заряда на катодном и анодном ходе кривых. Если циклические вольтамперограммы регистрируются в очень широкой области потенциалов и/или только при одной скорости развертки, использовать их для оценки поверхности обычно не удастся. Осложнения возникают также при исследовании оксид/углеродных композиций, поскольку в этом случае необходимо вычитать вклад обратимого заряжения углерода. Было показано, что заряд зависит от соотношения оксид:углерод [40,52]: так, в работе [52] при соотношении 34:66 по массе достигается максимум, а при последующем увеличении содержания углерода происходит уменьшение заряда, нормированного как на общую загрузку катализатора, так и на загрузку оксида.

Для большинства оксидов марганца в щелочных деаэрированных растворах в интервале потенциалов, представляющем интерес для изучения реакции восстановления кислорода, наблюдается зависимость плотности тока от потенциала, схематически представленная на рисунке (2.2). При этом можно выделить несколько характеристических областей: на анодном ходе происходит окисление $Mn(III)$ до $Mn(IV)$ (I), который затем восстанавливается на обратном ходе, а при дальнейшем уменьшении потенциала происходит восстановление $Mn(III)$ до $Mn(II)$ с последующим окислением $Mn(II)$ до $Mn(III)$ на прямом ходе (II). В зависимости от фазового состава оксида переход $Mn(III)/Mn(II)$ может быть как обратимым, так и не обратимым. Если наблюдаются пики при потенциалах E_a и E_k на анодном и катодном ходе соответственно, то формальный потенциал E_f может быть найден как $\frac{1}{2}(E_k + E_a)$. Величина потенциала E_f является важной

характеристикой, зависящей от кристаллической структуры оксида, и будет рассмотрена в этом разделе подробно.

Как будет отмечено ниже, в реакции восстановления кислорода участвует редокс-переход Mn(III)/Mn(IV), существование которого подтверждено спектроскопическими методами [11,53]: например, методом *in-situ* XANES в работе [11] обнаружены Mn(III)/Mn(IV) и Mn(II)/Mn(III) редокс-переходы для Mn₂O₃ при потенциалах 1.13 В и 0.63 В, соответственно. Авторы предположили, что Mn(III) соответствует оксиду MnOOH, а Mn(IV) – MnO₂. При обсуждении перезарядки MnO₂ и MnOOH следует иметь в виду возможность обратимой электрохимической интеркаляции. В этом случае для выделения редокс-отклика особенно важны данные при разных скоростях развертки. Для других оксидов речь идет, как правило, о редокс-переходе на поверхности.

В ряде работ изучали влияние на вольтамперометрические отклики оксидов марганца катодного предела потенциала, путем его последовательного смещения [54-56], а также влияние циклирования потенциала. Для MnO₂ при последовательном циклировании потенциала с достаточно низким катодным пределом происходит уменьшение заряда, при этом из-за необратимого вида кривой сложно судить о смещении положения пиков. Для не охарактеризованного образца Mn_xO_y наблюдается уменьшение заряда и снижение токов в редокс-пиках (без смещения их положения) при циклировании в пределах {-0.17; 1.47} В [57]. Для корректного исследования перезарядки оксидов марганца выбор пределов потенциала очень важен, но, как правило, этот выбор специально не обосновывается.

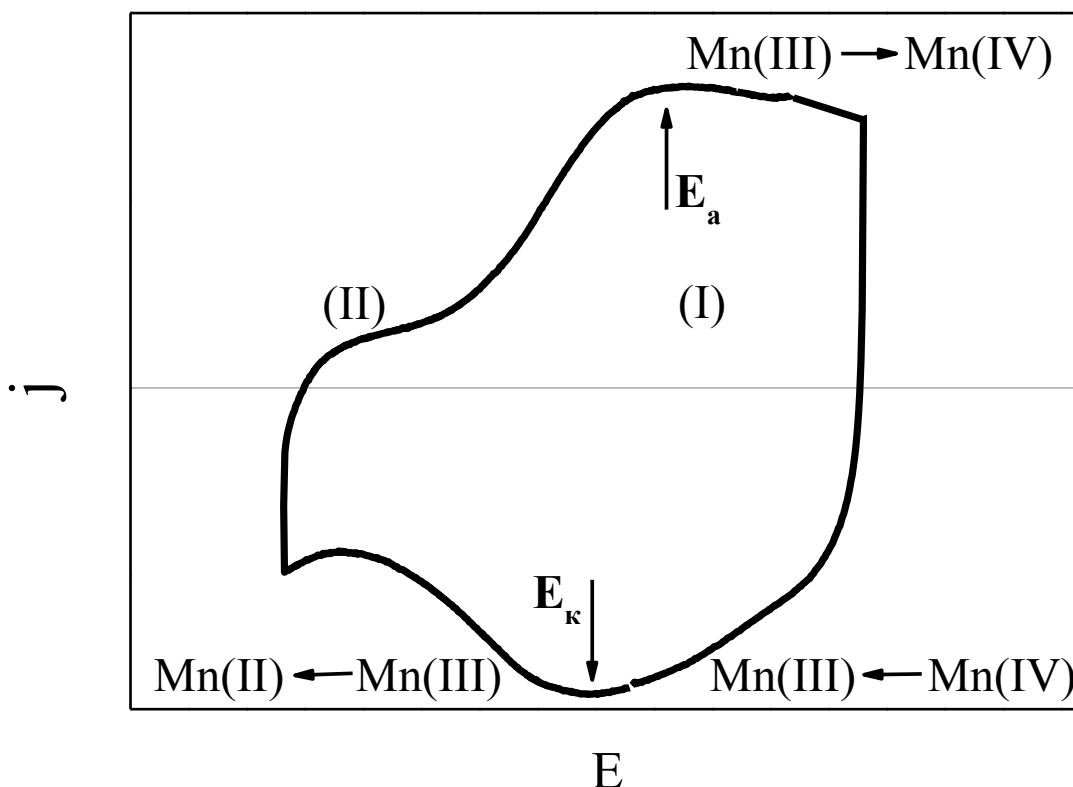


Рисунок 2.2 Схематическое представление ЦВА на оксиде марганца в растворе фона.

Несмотря на различия пределов потенциала при вольтамперометрическом исследовании в работах [11,58], формальные потенциалы для Mn_3O_4 в композициях с углеродом близки: $E_{\phi} \sim 0.93$ В для области потенциалов $\{0.45;1.15\}$ В [58] и $E_{\phi} \sim 0.92$ В для более широкой области $\{0.05;1.35\}$ В [11] в 1 М NaOH и KOH, соответственно. Однако для электроосажденного Mn_3O_4 в работе [59] представлена кривая в 0.1 М KOH в интервале $\{0.05;1.10\}$ В с уширенными слабо выраженными пиками при менее положительных значениях потенциала; эти пики сложно соотнести с переходами Mn(III)/Mn(II) или Mn(IV)/Mn(III). Катодный предел потенциала такой же низкий, как и в работе [11], однако анодный предел потенциала, в отличие от этой работы, соответствует области стабильности оксида. Для той же области потенциалов по данным работы [60] формальный потенциал E_{ϕ} значительно ниже ~ 0.61 В. В работах [11,58-60] не сообщается являются ли приведенные ЦВА стационарными (не происходит ли смещения положения пиков при последовательном циклировании). Не исключено, что различия E_{ϕ}

определяются разной степенью стабилизации поверхности. Согласно [52], формальный потенциал Mn_3O_4 составляет 0.89 В в растворе 1 М NaOH в области потенциалов {0.43;1.23} В. Также показано, что происходит смещение потенциала в сторону более положительных значений при уменьшении концентрации раствора и в сторону более отрицательных – при уменьшении скорости развертки потенциала. Также наблюдалось слабое смещение пиков при изменении соотношения оксид:углерод, а уменьшение полного заряда происходило как при уменьшении pH, так и при увеличении скорости развертки потенциала.

Для MnOOH в работе [61] представлена ЦВА с формальным потенциалом ~ 0.8 В. Характерных редокс-пиков на ЦВА для MnOOH , представленных в работе [62], нет, что может быть связано с недостаточно высоким пределом анодного потенциала (0.9 В).

Формальный потенциал для оксида MnO_2 по данным работы [11] $E_{\text{ф}} \sim 0.92$ В. В работах [63, 64] приведены кривые без характерных редокс-пиков, что, вероятно, можно объяснить деградацией образца, связанной с низким катодным пределом потенциала. Для Mn_2O_3 также имеются противоречия в данных. Согласно работам [65-68], формальный потенциал составляет ~ 0.85 В для областей потенциалов {0.05;1.10} В [65-67] и {0.45;1.25} В [68], в отличие от работы [11], в которой на приведенной ЦВА в области потенциалов {0.05;1.25} В характерных редокс-пиков не наблюдается.

Формальный потенциал для перовскита марганца CaMnO_3 составляет ~ 0.95 В [56]. Допирование гольмием приводит к смещению анодного пика в сторону менее положительных значений и катодного, наоборот, в сторону более положительных значений, то есть происходит сближение пиков с увеличением содержания Ho, при этом $E_{\text{ф}} \sim 0.93$ В для $\text{Ca}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{MnO}_3$, $E_{\text{ф}} \sim 0.92$ В для $\text{Ca}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{MnO}_3$. Для перовскита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ $E_{\text{ф}} \sim 0.93$ В [40], для LaMnO_3 $E_{\text{ф}} \sim 0.95$ В [69].

В то время как для простых оксидов марганца существует большой разброс в значениях формального потенциала, для перовскитов на основе

марганца потенциалы $E_{\text{ф}}$ по данным разных работ близки, что, возможно, говорит о лучшей стабильности и/или исследовании в областях, где эти соединения устойчивы.

При сопоставлении полных зарядов в расчете на истинную поверхность оксидов марганца следует иметь в виду различия в поверхностных плотностях атомов Mn. Эти величины зависят еще и от кристаллографической ориентации поверхности, но в среднем (для поликристаллического материала) их можно оценить сверху в первом приближении из объемных плотностей атомов (табл. (2.5)).

Все доступные в литературе вольтамперограммы характеризуются различиями потенциалов анодных и катодных пиков, то есть не отвечают строго равновесному заряджению. Это может быть связано как с замедленностью редокс-перехода, так и с ограниченной доступностью участков поверхности в тонких порах. Исследование влияния скорости развертки потенциала на ЦВА позволяет получить дополнительную информацию. Методика, предложенная и апробированная в работе [71] на примере RuO_2 , позволяет использовать зависимость полного заряда Q от скорости развертки потенциала ν для оценки «внешней» и «внутренней» поверхности оксида, в предположении о том, что влияет только транспорт компонентов раствора в порах. При экстраполяции зависимости заряда от $1/\sqrt{\nu}$ к нулю (бесконечная скорость развертки) можно определить величину заряда, отвечающую только внешней поверхности пористого оксида. В координатах $1/Q$, ν , наоборот, экстраполяцией к $\nu=0$ получается максимально возможная величина заряда.

Применение такой методики в случае оксид/углеродных композиций, а не сплошных оксидных пленок, не вполне однозначно, однако можно, по-видимому, использовать подход [71] как минимум для разделения зарядов, затрачиваемых на заполнение поверхности и на интеркаляцию кислорода. Не исключено, что для некоторых оксидов анализ зависимостей Q от ν позволит

оценить кинетические параметры редокс-переходов Mn(IV)/Mn(III) на поверхности.

Таблица 2.5 Средние значения плотностей атомов Mn на поверхности поликристаллических оксидов, оцененные из кристаллохимических данных [70] для объемных плотностей атомов (возведением в степень 2/3).

| Материал | Средние значения плотностей атомов Mn, см ⁻² |
|--|---|
| MnO ₂ | $1.09 \cdot 10^{15}$ |
| Mn ₂ O ₃ | $1.14 \cdot 10^{15}$ |
| Mn ₃ O ₄ | $1.14 \cdot 10^{15}$ |
| MnOOH | $9.56 \cdot 10^{14}$ |
| LaMnO ₃ | $6.39 \cdot 10^{14}$ |
| La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ | $6.67 \cdot 10^{14}$ |
| PrMnO ₃ | $6.63 \cdot 10^{14}$ |

2.3.2 Сравнение активности материалов в реакции восстановления кислорода для оксидов марганца и оксид марганца/углеродных композиций

Доступные сведения о каталитической активности оксидов марганца суммированы в таблице (2.6). На многих оксидах восстановление кислорода при обычных нагрузках начинается при менее положительных потенциалах, чем на Pt, поэтому традиционное сравнение при 0.9 (о.в.э) провести не всегда удается. Нам удалось найти активности при таком потенциале для нескольких перовскитов [40,69,72] и Mn₂O₃[68]. Следует отметить, что активность зависит как от наличия углеродного связующего (увеличивается с увеличением количества углерода, но только до определенного соотношения оксид:углерод [40]), так и от способа приготовления композиции [69].

На основании значений предельного диффузионного тока и/или общего числа переносимых электронов в работе [8] было сделано заключение об увеличении активности для нанопроволок из разных кристаллических модификаций MnO₂ в следующем ряду: $\alpha > \beta > \gamma$. Для серии оксидов марганца на золотой подложке в работе [6] сообщается о том, что активность увеличивается в следующем ряду: Mn₅O₈ < Mn₃O₄ < Mn₂O₃ < MnOOH.

В литературе чаще всего представлены активности, отнесенные к массе катализатора. Так, для MnO_x/C активность приведена при 0.83 В [9], для Mn_3O_4 при 0.75 В [59] и для $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ при 0.56 В [73].

Прежде чем переходить к подробному анализу данных, приведенных в таблице (2.6), остановимся на зависимостях, которые приводятся авторами, и критериях, которые нередко используются в сообщениях о рядах активностей.

Практический интерес представляет кинетическая область, и поэтому корректнее сравнивать активности, как сообщалось выше, при потенциале, близком к потенциалу начала восстановления кислорода.

Приведенные активности часто даны для разных потенциалов (см. Табл. (2.6)). Так, при изучении электроосажденных оксидов марганца на стеклоуглероде, подвергнутых последующему отжигу при температурах 480 °С и 500 °С (при этом образовывались фазы Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , соответственно), найдено, что активности при потенциале 0.75 В (вблизи потенциала начала восстановления кислорода) отличаются на порядок: 0.4 mA/cm^2 и 3.7 mA/cm^2 , соответственно [59,65]. Следует отметить, что для катализатора Mn_3O_4 авторы указывают на изменение структуры стеклоуглерода при термообработке (он становится пористым), что способствует более высокой активности.

Попытки оцифровки графиков для определения тока вблизи начала восстановления кислорода осложнены большими погрешностями из-за малости значений токов. Так как ошибка при определении потенциала начала восстановления кислорода и потенциала полуволны меньше, то предпринята попытка сравнения активностей для приведенных в литературе оксидов в терминах потенциала начала восстановления кислорода, при этом в качестве $E_{\text{нв}}$ выбирали потенциал при токе, равном 2% от предельного.

Также сравнивали кинетические токи (МА, ПА) при потенциале 0.75 В. Столь низкое значение потенциала неизбежно, так как не для всех оксидов

при более положительных потенциалах наблюдаются токи восстановления кислорода.

Таблица 2.6 Экспериментальные данные для реакции восстановления кислорода на оксидах марганца, приведенные в литературе.

| | Катализатор ^c | Электролит/ температура, ° С | БЭТ, м ² /г | Загрузка, мкг/см ² / соотноше- ние оксид: углерод | Пределы потенциала, В (о.в.э) | E _{нв} , В (о.в.э) | ПА, мА/см ² при (E= 0.75 В) | МА, мА/мг при (E= 0.75 В) | n | Ссылка |
|------------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------|---|------------------------------------|------|--------|
| MnO₂ | | | | | | | | | | |
| 1 | α-MnO ₂ (нанопроволки) | 0.1 М КОН/а | - | 50 мкг/ 30:70 | 0.36-1.16 | 0.91 | - | - | 3.1 | 8 |
| 2 | β-MnO ₂ (нанопроволки) | | | | | 0.91 | - | - | 2.7 | |
| 3 | γ-MnO ₂ (нанопроволки) | | | | | 0.91 | - | - | 2.3 | |
| 4 | α-MnO ₂ /VU (нанопроволки) | | | | | 0.91 | - | - | 3.8 | |
| 5 | α-MnO ₂ /VU (наносферы) | | | | | 0.91 | - | - | 3.7 | |
| 6 | α-MnO ₂ /VU | | | | | 0.91 | - | - | 3.6 | |
| 7 | α-MnO ₂ (нанотрубки) | 0.1 М КОН/а | 25 | 204 | 0.05-1.0 | 0.88 | 0.023 | 5 | 3.91 | 74 |
| 8 | α-MnO ₂ (наностержни) | | 19 | | | 0.88 | 0.031 | 5.8 | 3.72 | |
| 9 | MnO ₂ (микросферы) | | 63 | | | 0.80 | 0.001 | 0.96 | 2.93 | |
| 10 | MnO ₂ (нанолисты) | 0.1 М КОН/а | 157 | 82 | 0.26-1.06 | 0.8 | 0.02 | 31 | 3.4 | 64 |
| 11 | α-MnO ₂ | | 70 | | | 0.74 | - | - | 2.9 | |
| 12 | δ-MnO ₂ | | 26 | | | 0.74 | - | - | 2.6 | |
| 13 | MnO ₂ /VU | 1 М КОН/25 | - | 40/ 1:4 | 0.05-1.48 | 0.90 | - | 14 | 2.3 | 11 |
| Mn₃O₄ | | | | | | | | | | |
| 14 | Mn ₃ O ₄ /VU | 1 М КОН/25 | - | 40/ 1:4 | 0.23-1.03 | 0.89 | - | - | 2.4 | 11 |
| 15 | Mn ₃ O ₄ /KB | 0.1 М КОН | 98 | 85 | 0.17-1.02 | 0.82 | | | - | 75 |
| 16 | Mn ₃ O ₄ /pGC ^d | 0.1 М КОН | - | - | 0.05-1.1 | 0.8 | 3.7 ^e | - | 4 | 59 |
| MnOOH | | | | | | | | | | |
| 17 | MnOOH+Mn(OH) ₄ /C | 1М NaOH | - | - | 0.33-1.03 | 0.98 | - | - | 3.5 | 76 |
| 18 | γ-MnOOH/ Mn(OH) ₄ | | - | - | | 0.93 | - | - | 3.5 | |
| 19 | MnOOH | 0.1М КОН | ° | 200 | 0.07-1.37 | 0.83 | - | - | 3.5 | 61 |
| Mn₂O₃ | | | | | | | | | | |
| 20 | Mn ₂ O ₃ /GC ⁱ | 0.1 М КОН | - | - | 0.05-1.1 | 0.85 | 0.4 ^e | - | - | 59, 65 |
| 21 | MnO _x /CNTS | 0.1 М КОН | 233 | 28 | -0.1-1.1 | 0.86 | 0.2 | - | 3.9 | 77 |

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|---|----------------|-----|-----------|-----------|------|---|-------------------------------|-----|----|
| 22 | Mn ₂ O ₃ / VU | 0.1 М КОН | 35 | 60/2:1 | 0.4-1.2 | 0.99 | 0.015 ^c (0.9) | 5.3 (0.9) ^c | 4 | 68 |
| 23 | Mn ₂ O ₃ /C | 0.1M | - | 0.02-0.03 | 0.31-1.0 | 0.82 | 1.66 ^e (0.56 B ^e) | 26.6 ^c (0.56 B) | 3.9 | 73 |
| Mn содержащие перовскиты | | | | | | | | | | |
| 23 | LaMnO _{3+δ} /AB | 0.1 М КОН | 0.5 | 250:50 | - | - | 0.06 ^e (0.9) | 0.3 (0.9) ^e | - | 72 |
| 24 | La _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ /AB | | 2.1 | | - | - | 0.01 ^e (0.9) | 0.2 (0.9) ^e | - | |
| 25 | La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ /S-152 | 1M NaOH/ 25 | 20 | 128/91:37 | 0.43-1.23 | 0.89 | 0.010 [*] (0.9) | 2 (0.9) | 4 | 40 |
| 26 | LaMnO ₃ /VU (совместный синтез) | 1M NaOH/ 25 | - | 92/46:46 | 0.43-1.23 | 0.91 | 0.08 [*] (0.85 B) | 1.1 | 4 | 69 |
| 27 | LaMnO ₃ /VU (механическое смешение) | 1M NaOH/ 25 | 14 | 92/46:46 | 0.43-1.23 | 0.88 | 0.03 [*] (0.85 B) | 0.4 | 4 | 69 |

E_{нв}: E при 2% от I_д.

* МА/ПА оксида

a - комнатная температура, b - температура не указана.

^c АВ (Acetylen Black),

CNTS (Углеродные нанотрубки),

GC (стеклоуглерод),

KB (Ketjenblack),

S-152 (Углерод семейства Sibunit),

VU (Vulcan XC-72).

^d электроосажденный MnO_x на GC после термообработки при 500 °С.

^e данные приведены в работе

ⁱ электроосажденный MnO_x на GC после термообработки при 480°С.

Различия активностей для оксидов одинакового фазового состава мы попытаемся объяснить путем анализа условий эксперимента (пределов потенциала, типа/или отсутствия углеродного связующего, концентрацией электролита, и др.).

Для MnO_2 начало восстановления кислорода в ряде работ наблюдалось вблизи потенциала 0.9 В, для других же вблизи потенциала 0.8 В и ниже (см. Табл. (2.6)). Различие не удается объяснить наличием углерода/или его отсутствием, отсутствует и корреляция с используемыми пределами потенциала. Такая же ситуация обнаруживается для Mn_3O_4 , $E_{\text{нв}}$ которого изменяются от 0.8 до 0.89 В. Для Mn_2O_3 различие еще более существенно – от 0.8 до 0.99 В. Более однозначно сравнение оксидов, исследованных в одной и той же работе: так, согласно [74], $\alpha\text{-MnO}_2$ (нанотрубки/наностержни) более активен, чем бирнессит MnO_2 (микросферы/нанолисты).

При сравнении величин потенциала начала восстановления кислорода с площадью поверхности оксида [64] приходится использовать данные, полученные при катодном пределе потенциала 0.21 В, который находится заведомо вне пределов области устойчивости. В этом случае активности изменялись в следующем ряду: $\delta\text{-MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2 > \text{нанолисты-MnO}_2$.

Сравнивая кинетические токи при 0.75 В на MnO_2 , можно сказать, что $\alpha\text{-MnO}_2$ наностержни и нанотрубки более активны, чем микросферы и нанолисты. Mn_2O_3 наиболее активен в смеси с углеродом VU. Для перовскитов марганца можно построить следующий ряд активности: $\text{LaMnO}_{3+\delta}/\text{AB} > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{Sibunit-152} > \text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{AB} > \text{LaMnO}_3/\text{VU}$ (совместный синтез) $> \text{LaMnO}_3/\text{VU}$ (механическое смешение). Из этого ряда также видно, что способ приготовления оксид/углеродных композиций играет важную роль.

2.3.3 Влияние углерода на восстановление кислорода на оксид/углеродных композициях

В связи с недостаточной электронной проводимостью оксидов марганца для проведения электрохимических экспериментов они часто используются в форме углерод-содержащих композиций, которые могут быть приготовлены путем механического смешения углерода с оксидом [40, 78, 79] или путем синтеза гибридных материалов [80-84]. В некоторых работах предполагается [85], что во втором случае активность выше благодаря улучшению проводимости при более тесном контакте между оксидом и углеродом, в то время как при механическом смешении полной утилизации поверхности оксида не достигается. В работе [86] сообщается, что при синтезе достигаются меньшие размеры частиц и образуется меньше агломератов, что приводит к увеличению дисперсности и, как следствие, к увеличению числа каталитически активных центров.

В ряде работ показано, что углерод влияет на активность в реакции восстановления кислорода на таких композициях [7,40,78,79].

Заведомо упрощенная трактовка электрокаталитического поведения оксидов марганца состоит в том, что они активны только в реакции разложения пероксида. Для MnOOH/GC предложен механизм [62], предполагающий, что на хинон-гидрохинонных группах на поверхности стеклоуглерода (Q) происходит образование O_2^- , который затем на поверхности оксида восстанавливается с образованием HO_2^- . Анион HO_2^- , который образуется в том числе и на поверхности углерода, в свою очередь разлагается на поверхности оксида на O_2 и OH^- . Схема приведена на рисунке (2.3).

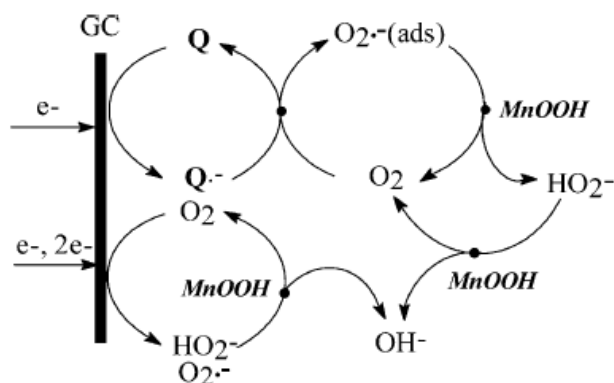


Рисунок 2.3 Стадийная схема восстановления кислорода на MnOOH/GC 0.1M KOH [62].

В работе [87] предполагается, что более вероятно восстановление образующегося HO_2^- на оксиде до OH^- , чем его разложение.

Исследуя композиции LaCoO_3 и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ с углеродом Sibunit-152 при разном соотношении оксид:углерод методом вращающегося дискового электрода [40], авторы показали, что активность композиции увеличивается при увеличении содержания углерода. Было обосновано предположение о том, что на углероде происходит восстановление кислорода до HO_2^- , который затем восстанавливается на перовските (Рис.(2.4)). В работах [88,89] методом вращающегося дискового электрода с кольцом показано, что добавление углерода приводит к снижению выхода пероксида, что также подтверждает улучшение контакта между частицами и более быстрые превращения пероксида (углерод неактивен в реакциях восстановления и разложения пероксида при используемых потенциалах [42,47]).

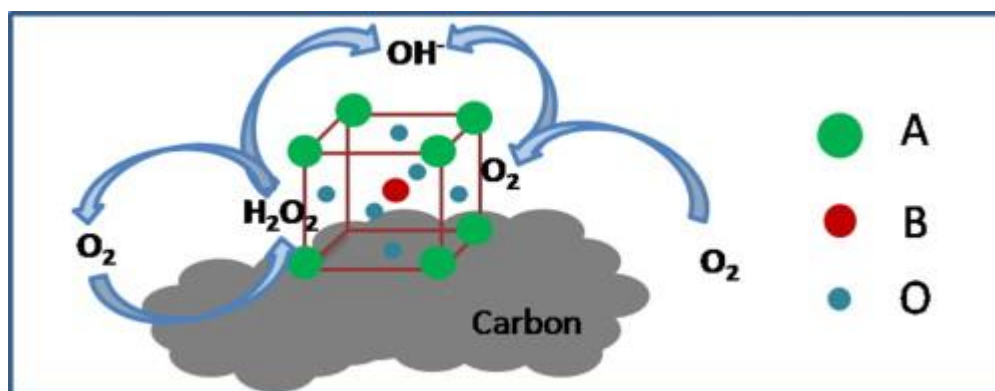


Рисунок 2.4 Схематическое изображение восстановления кислорода на перовскит/углеродной композиции 1 M NaOH [40].

Было показано, что не только количество [40,78,79], но и тип углеродного материала [7,9,90] в оксид/углеродной композиции влияет на активность. Согласно работе [91], при использовании нанотрубок в смеси с $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ достигается более высокая активность, чем при смешении этого оксида с аморфным углеродом.

В работе [40] предполагается, что углерод играет двойную роль: 1) улучшает контакт между частицами (увеличивается степень использования поверхности оксида), 2) участвует в реакции восстановления кислорода на первом этапе восстановления. Выступая в качестве со-катализатора, углерод ускоряет реакцию восстановления кислорода до пероксида водорода (9), который далее реагирует на поверхности оксида, что приводит к кажущемуся четырехэлектронному процессу восстановления кислорода на композиции оксид/углерод. Как показано в работе [40], потенциал начала восстановления кислорода зависит от количества углерода, однако может смещаться в сторону более положительных значений только до определенного соотношения оксид:углерод.

Высказывались предположения о том, что углерод влияет на степень окисления переходного металла в оксиде [92] и/или формирует ковалентные связи с частицами оксида переходного металла [12, 93].

Также сообщается об улучшении стабильности перовскита в композиции BaMnO_3/C по сравнению со стабильностью того же оксида без углерода [94].

В литературе сообщается, что одним из способов увеличения активности катализаторов на основе оксидов марганца является получение композитов с металлом (никелем, магнием или серебром) путем совместного синтеза [95-97]. К сожалению, в таких работах часто отсутствуют данные о структуре и не учитывается площадь поверхности, что может приводить к некорректным выводам.

2.3.4 Механизм восстановления кислорода и пероксида водорода на оксидах марганца и методы изучения механизма

Для восстановления кислорода на оксидах, как и на платине, в литературе рассматриваются возможности как «стадийного» механизма, так и механизма без промежуточного образования пероксида водорода. Для ряда оксид/углеродных композиций был обнаружен низкий выход пероксида на кольце, что, как и в случае с платиной, некоторые авторы объясняли возможностью «прямого» механизма, в то время как другие предполагают, что образовавшийся пероксид водорода быстро восстанавливается и не регистрируется на кольце [98,99]. Основное отличие от электрокатализа на платиновых электродах состоит в возможности редокс-перехода $Mn(III)/Mn(IV)$ и его медиаторного участия в общей стадийной схеме. Все обсуждаемые в настоящее время механизмы включают промежуточное образование HO_2^- . Отметим, что при изучении разложения пероксида на оксидах переходных металлов ряд авторов предполагает, что оно происходит по реакции (2.14) [100-102], в то время как другие рассматривают процесс как сумму восстановления (2.13) и окисления (реакция, обратная (2.12)) [103,104]. Высказывались разные предположения о природе лимитирующей стадии.

При потенциалах начала восстановления кислорода для серии более активных оксидов Mn (в этих условиях ток на углеводе равен нулю) восстановление кислорода происходит до HO_2^- (Табл. (2.3), реакция (2.12)) с последующим разложением по реакции (2.14) (Табл. (2.3)) [11,105].

Механизм, предложенный на основе экспериментальных данных для серии перовскитов, представлен общей схемой (Рис. (2.5)) [72], где В – переходный металл. В рамках этой схемы для оксида марганца можно записать уравнения (2.17)-(2.20):

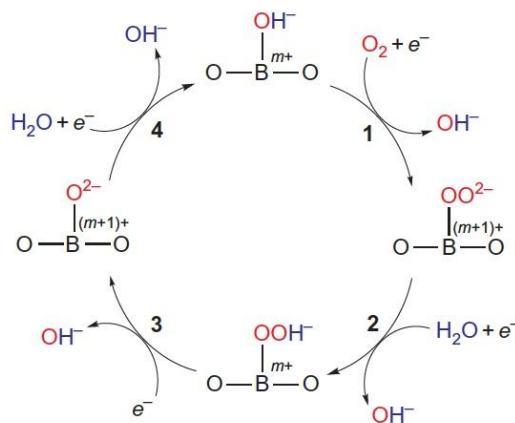
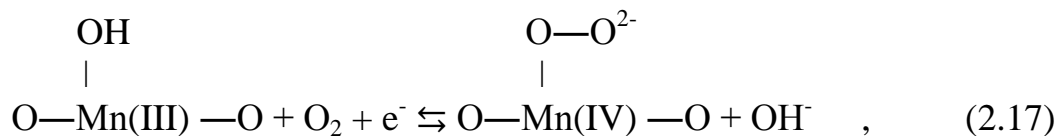
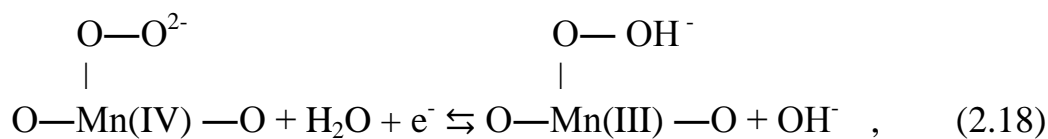


Рисунок 2.5 Стадийная схема восстановления кислорода на оксиде переходного металла [72].

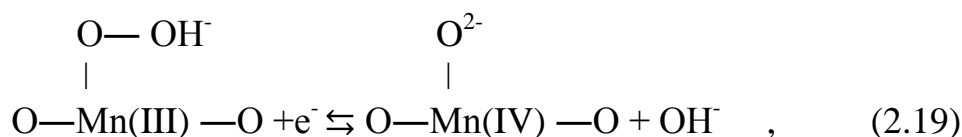
адсорбция O_2 в сочетании с переносом заряда



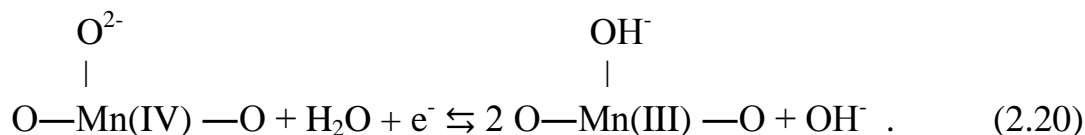
протонирование OO^{2-} и восстановление до Mn(III)



окисление Mn(III) и диффузия OH^- в объем раствора



восстановление Mn(IV) до Mn(III) с повторным образованием OH^- на заключительной стадии

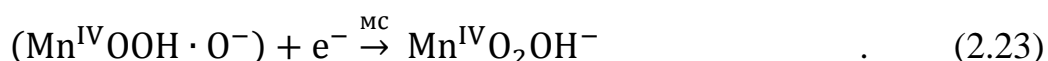
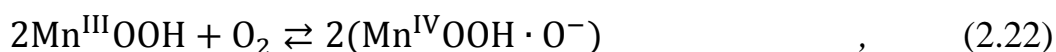
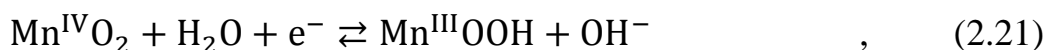


В [72] предполагают, что в зависимости от выигрыша в энергии медленной реакцией может быть (2.17) или, если происходит образование прочной связи $Mn-O_2^{2-}$, то скорость определяющей стадией является реакция (2.20).

В одной из работ по восстановлению кислорода на простых оксидах марганца, на которую активно ссылаются другие авторы, для серии оксидов (Mn_5O_8 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , $MnOOH$) сообщается [6], что они активны только в реакции разложения пероксида, но неактивны в его восстановлении, однако явных доказательств этому не приводится.

Авторы работы [76] предполагают восстановление кислорода через образование HO_2^- (реакция (2.12) в табл. (2.3)) с последующим его разложением (по реакции (2.14) в схеме из табл. (2.3)). Этот вывод сделан на основе сравнения порядков величин констант скорости восстановления и разложения перекиси в 1 М NaOH на оксидах марганца. Тем не менее, в работе показано, что оксиды марганца ($MnOOH/Mn(OH)_4$, MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3/Mn_3O_4) активны в реакции восстановления HO_2^- .

В работе [106] сообщается, что восстановление кислорода сопровождается редокс-превращениями оксида MnO_2 . При изучении реакции восстановления кислорода на MnO_2 в растворах с концентрацией от 0.1 до 8 М KOH предложен механизм, в котором восстановление кислорода происходит через окисление ионов Mn(III) (реакция (2.22)) на поверхности, образующихся по реакции (2.21):



Механизм реализуется по стадийному пути, с медленной реакцией (2.23). Экспериментальные значения тафельских наклонов приведены в таблице (2.8).

Как было отмечено выше, в ряде работ обсуждается стадия с участием редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) [11,105]. На основании экспериментальных данных, полученных для серии наночастиц MnO_2 , предложен механизм, представленный в таблице (2.9). Предполагается, что реализация стадийного механизма с восстановлением кислорода до воды (механизм 1 в таблице (2.9)) возможна при его адсорбции на двух соседних катионах марганца, а в

случае механизма 2 кислород адсорбируется на одном центре, при этом восстановление происходит до HO_2^- . Авторы предполагают возможность параллельного протекания обоих процессов. В работе [74] приводится похожий механизм, при этом обращают внимание на то, что восстановление MnO_2 до MnOOH неблагоприятно на оксидах, в которых высока прочность связи Mn-O.

Таблица 2.7 Кинетические данные для процесса восстановления кислорода в щелочной среде (0.1 – 8 М- КОН) на MnO_2 электроде [106], m – количество центров Mn на поверхности.

| Область | j | $\frac{\partial E}{\partial \log j}$ | $\frac{\partial \log j}{\partial \text{pH}}$ | $\frac{\partial \log j}{\partial \log [\text{O}_2]}$ |
|--|--|--------------------------------------|--|--|
| при высокой концентрации $[\text{OH}^-]$ $[\text{OH}^-] e^{-\frac{(E-E_0)F}{RT}} \ll 1$ | $4Fk_3k_2^{\frac{1}{2}}[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}m[\text{OH}^-]^{-1} e^{-\frac{(1+\alpha)(E-E_0)F}{RT}}$ | $-\frac{2.303(1+\alpha)RT}{F}$ | -1 | 0.5 |
| при высокой концентрации $[\text{OH}^-]$ $[\text{OH}^-] e^{-\frac{(E-E_0)F}{RT}} \gg 1$ | $4Fk_3k_2^{\frac{1}{2}}[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}m e^{-\frac{\alpha(E-E_0)F}{RT}}$ | $-\frac{2.3\alpha RT}{F}$ | - | 0.5 |

Таблица 2.8 Тафелевские наклоны для процесса восстановления кислорода в щелочной среде (0.1 – 8 М- КОН) на MnO_2 электроде [106].

| $[\text{OH}^-], \text{M}$ | 0.1 | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\frac{\partial E}{\partial \log i}, \text{mB}$ | -114 | -84 | -67 | -58 | -54 | -51 | -48 | -46 | -44 | -44 |

Таблица 2.9 Механизмы для процесса восстановления кислорода в 0.1 КОН на MnO_2 электроде [105].

| $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{MnOOH} + \text{OH}^-$ (2.24) | |
|--|---|
| Механизм 1 | Механизм 2 |
| $2\text{MnOOH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2(\text{MnOOH} \cdots \text{O})$ (2.25) | $\text{MnOOH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnOOH} \cdots \text{O}_2$ (2.37) |
| $(\text{MnOOH} \cdots \text{O}) + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{OH}^-$ (2.26) | $\text{MnOOH} \cdots \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{HO}_2^-$ (2.28) |

2.3.5 Основные факторы, характеризующие активность оксидов марганца в реакции восстановления кислорода

Попытки найти оптимальный критерий, ответственный за активность в реакциях восстановления и выделения кислорода на оксидах переходных металлов, предпринимаются давно. Авторы работы [107] предполагают, что активность в реакции выделения кислорода должна увеличиваться с длиной М-ОН связи, а в работе [108] для этой реакции найдена корреляция с энтальпией образования соответствующих гидроксидов. В рассмотренной схеме на рисунке (2.5) предполагают разные скоростьопределяющие стадии в

зависимости от степени заполнения e_g -орбитали иона металла (этот параметр рассматривается как критерий, определяющий активность [72, 109,110]).

Как было отмечено выше, α - MnO_2 (нанотрубки/наностержни) более активен, чем бернессит MnO_2 (микросферы/нанослисты) [74]. Авторы работы предполагают, что на первоначальное восстановление влияет прочность Mn-O связи. Средние длины связей Mn-O у бирнессита- MnO_2 и α - MnO_2 составляют около 1.94 и 1.98 Å, соответственно, то есть в первом случае прочность связи Mn-O выше. О важности редокс-перехода на поверхности оксида переходного металла для реакции выделения кислорода сообщается в работе [111]. В работах [101, 112-118] предполагается, что разложение пероксида водорода на оксидах Mn включает стадию редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III).

В работе [10] также сообщается, что оксиды марганца в более высокой степени окисления более активны в реакции восстановления кислорода. Более высокую активность MnO_2 и Mn_3O_4 [105], чем MnO, связывают с наличием в них Mn в более высоких степенях окисления и процессами восстановления Mn(IV) до Mn(III), с последующим переносом электрона от Mn(III) к кислороду.

Так как процесс восстановления кислорода включает восстановление и окисление катионов марганца на поверхности [3], то количество катионных центров на поверхности должно быть важным фактором, влияющим на каталитическую активность оксида.

Кроме редокс-перехода может играть роль наличие кислородных вакансий [119]. Некоторые авторы предполагают, что активность должна быть выше для аморфных оксидов марганца [106, 120]. Высокую активность на единицу массы в реакции восстановления кислорода на нанопористом аморфном оксиде марганца связывают с высокой площадью поверхности и дефектами кристаллической решетки.

2.3.6 Заключение

Представленные в литературе данные охватывают большой круг материалов: от простых оксидов марганца до более сложных соединений (перовскиты, допированные оксиды). Однако изучаемые оксиды марганца часто недостаточно охарактеризованы (отсутствуют данные о структуре, площади поверхности). Кроме того, не всегда исследуемые оксиды изучаются в области потенциалов их устойчивости, и работ, посвященных стабильности, также немного. Сведения об электрокаталитическом поведении оксидов марганца, полученные в разных условиях и режимах (интервал потенциалов, загрузка катализатора, присутствие/отсутствие углеродного связующего, концентрация электролита), довольно противоречивы, причем это касается не только активности, но и потенциалов редокс-переходов. Отсутствие стандарта определения активности затрудняет сравнение данных разных работ и выявление факторов, влияющих на активность.

Несмотря на многочисленные попытки детализировать стадийный механизм восстановления кислорода на оксидах марганца, все еще отсутствует надежно доказанная схема пути этой реакции.

Использование оксид/углеродных композиций в связи с низкой электронной проводимостью оксидов марганца вызывает дополнительные трудности в сравнении литературных данных из-за использования связующих с разными морфологическими, поверхностными и другими свойствами, влияние которых часто не изучается.

В настоящей работе учтен опыт предшествующих работ, выполненных для разных оксидов марганца, и предпринята попытка исследовать серию таких оксидов в рамках единого строго выверенного методического подхода.

3. Экспериментальная часть

3.1 Используемые реактивы, растворы, газы

В работе использовали следующие реактивы:

гидроксид натрия (Acros Organics, 50 мас. % водный раствор),
иономер AS-4 (Tokuyama Company, 5% раствор в 1-пропанол),
пероксид водорода (Merck 30 % водный раствор),
пероксид водорода (Acros Organics, 35% водный раствор),
перманганат калия (Prolabo),
серная кислота (Sigma-Aldrich, 95-98%),
оксалат натрия (Fluka, 0.05 M),
катализатор Pt/C (Alfa Aesar, 40 мас.% Pt on carbon black),
гидроксид калия (Acros Organics, 0.1 M водный раствор),
солянокислый гидроксилламин (Acros Organics, 97%),
формальдегид (Pharmpur, 10% водный раствор),
ацетат марганца (Acros Organics, 98%),
калий железосенеродистый (Acros, 99%).

В работе использовали также N₂ (99.99%) и O₂ (99.99%).

3.2 Методики приготовления растворов

Все растворы готовили на воде, очищенной на установках Milli-Q (Millipore, США, 18.2 MΩ*см TOC < 5 ppb при 25°C) или Purelab Ultra (ELGA, Великобритания, 18MΩ*см, TOC < 3 ppb при 25°C), в день проведения эксперимента. Для электрохимических экспериментов на вДЭ растворы NaOH/КОН использовались не более трех дней после разгерметизации упаковки, для экспериментов на вДЭ с кольцом - не более 1 дня. Для предохранения растворов с NaOH/КОН от поглощения CO₂ стык крышки с банкой защищали пленкой Parafilm, и банку помещали в алюминиевую фольгу.

3.2.1 Приготовление раствора Piranha

Для очистки посуды использовали смесь серной кислоты и пероксида водорода (Piranha), которую готовили путем медленного добавления раствора пероксида водорода (H_2O_2 , 35%, Acros Organics) в концентрированную серную кислоту (в объемном соотношении 1:1) при перемешивании на магнитной мешалке и постоянном охлаждении льдом. Полученный раствор обладает сильными окислительными свойствами, что позволяет удалить большую часть органических загрязнений и примесей, а также растворяет следы оксидов, оставшиеся на посуде после предшествующих экспериментов. Уравнение реакции:

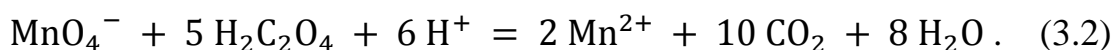


3.2.2 Приготовление растворов для определения точной концентрации H_2O_2 титрованием KMnO_4

Перед экспериментами с H_2O_2 предварительно проводили определение ее концентрации титрованием стандартизированным раствором перманганата калия.

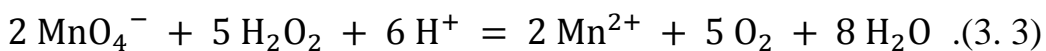
Для получения раствора KMnO_4 с концентрацией 0.02 М в конической колбе, содержащей 500 мл воды, при нагревании (95°C) и перемешивании на магнитной мешалке в течение двух часов было растворено 1.6 г перманганата калия. Приготовленный охлажденный раствор затем отфильтровывали на стеклянном фильтре.

Стандартизацию раствора перманганата калия проводили по оксалату натрия [121]. В колбе объемом 100 мл нагревали до $80\text{-}90^\circ\text{C}$ 20 мл серной кислоты и добавляли к ней 10 мл раствора оксалата натрия, затем титровали раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 секунд. Общее уравнение реакции:



Определение точной концентрации H_2O_2 проводили прямым титрованием. В колбу на 250 мл вносили 4 мл H_2SO_4 , 100 мкл H_2O_2 и

доводили до метки водой, затем 20 мл определяемого раствора переносили в коническую колбу и титровали стандартизированным раствором перманганата калия. Уравнение реакции:



3.2.3 Приготовление растворов для фотометрического анализа растворимых соединений марганца

Для определения содержания растворимых соединений марганца в растворе фотометрическим методом [121] был приготовлен стандартный раствор Mn(II) из ацетата марганца с концентрацией 0.05 мг/мл. Для приготовления формальдоксима 23 г солянокислого гидроксилamina растворяли в 0.5 л воды и добавляли 10 мл 10%-ного раствора формальдегида.

3.3 Синтез оксидных и углеродных материалов

3.3.1 Синтез оксидных материалов

Синтезы образцов были проведены в лаборатории неорганической кристаллохимии МГУ Ф. С. Напольским, Д. М. Антипиным и И.С. Езеповым под руководством к.х.н. С.Я.Истомина.

Для отработки методики были синтезированы образцы **LaCoO₃**, **SrFeO_{3-y}** **La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃**:

- **LaCoO₃**, **La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃** были получены по методике, описанной в статье [122],
- **SrFeO_{3-y}** получен соосаждением оксалатов [123].

Для изучения роли морфологии и дисперсности использовалась серия оксидов марганца Mn₂O₃:

- коммерческие оксиды марганца **Mn₂O₃(1)** и **Mn₂O₃(7)**, используемые для сравнения, предварительно измельчали в планетарной

мельнице Fritsch Pulveresitte с рыбьим жиром в этиловом спирте в течение 30 минут, при скорости 120 об/мин;

- **Mn₂O₃(2)** был получен методом пиролиза аэрозолей [124]; аэрозоль был приготовлен из 0.3 М раствора ацетата марганца в воздушной атмосфере при 900 °С;

- высокодисперсный оксид марганца **Mn₂O₃(3)** был получен отжигом аморфного продукта сопропорционирования Mn(CH₃COO)₂ и KMnO₄ при 550°С в течение 12 часов [125].

Для исследования роли фазового состава простых оксидов марганца серия материалов из Mn₂O₃ была дополнена образцами MnOOH, MnO₂ и Mn₃O₄:

- **MnOOH** был синтезирован по методике [126];
- отжигом MnOOH на воздухе в течение двух часов при 240°С и 600°С были получены образцы **MnO₂** и образцы сравнения **Mn₂O₃(4)**, **Mn₂O₃(5)**, соответственно;

- отжигом MnOOH в атмосфере аргона в течение двух часов при 600°С был получен **Mn₃O₄**.

Используемые для сравнения перовскиты марганца (**LaMnO₃**, **PrMnO₃**, **La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃**) были получены по методике, описанной в статье [122].

Для более глубокого понимания механизма восстановления кислорода на Mn₂O₃ и роли в нем катионов марганца синтезировали серию (**Mn_{1-x}A_x**)₂O₃, A = Fe, Al и **Mn₂O₃(6)** золь-гель методом с использованием полиакриамидного геля [127-129].

3.3.2 Углеродные материалы

Для изучения роли углерода в реакции восстановления кислорода на оксид марганца/углеродных композициях использовали серию углеродных материалов с разной микроструктурой, поверхностными свойствами и площадью поверхности.

- Acetylen Black (**AB**), Vulcan XC-72 (**VU**) и Ketjenblack 300J (**KB**) были приобретены у ChevronPhillips, Cabot и AkzoNobel, соответственно.
- Филадельфийский углерод (**CFC**) был получен разложением CH_4 на Ni-содержащем катализаторе [130] в группе Л.В. Авдеевой (ИК СО РАН, г. Новосибирск).
- Углеродные нанотрубки (**CNTs**) получены по методикам, описанным в работах [131, 132], в группе В. Л. Кузнецова (ИК СО РАН, г. Новосибирск).
- Углероды семейства **Sibunit** были получены пиролизом углеводородов с последующей активацией по методике, описанной в патенте [133], в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск).
- Стеклоуглерод (0.03 мм диаметр, Metrohm).

3.4 Методики приготовления образцов для физико-химических и электрохимических исследований

3.4.1 Приготовление оксид/углеродных композиций для микроскопических, электрохимических исследований и определения контактного угла

Требуемое количество углерода перемалывали в ступке, затем к нему добавляли необходимое количество оксида². Данная смесь была тщательно перемолота в ступке, и затем к навеске из этой смеси было добавлено необходимое количество воды (0.67 г/л для загрузки катализатора 91 $\text{мкг}/\text{см}^2$), после чего суспензию перемешивали в ультразвуковой ванне в течение 2-3 минут для разрушения агломератов. Для приготовления однокомпонентных суспензий оксида или углерода к требуемому количеству оксида или углерода добавляли необходимое количество воды.

Для определения морфологии методами ПЭМ, СЭМ и EELS (см. Раздел (3.5)) каплю суспензии наносили на медную сеточку и высушивали на воздухе.

² Если не оговорено иное, то соотношение оксид:углерод в суспензии 1:1, а загрузка на подложку 91 $\text{мкг}/\text{см}^2$ оксида и 91 $\text{мкг}/\text{см}^2$ углерода.

Для определения контактного угла на подложку из стеклоуглерода площадью 1 см^2 наносили необходимое количество суспензии образца и высушивали в токе азота, эту операцию последовательно проводили трижды для того, чтобы получить однородное покрытие. Загрузки оксида и углерода составляли по $91 \text{ мкг/см}^2_{\text{гео}}$.

В электрохимических экспериментах необходимое количество (в типичных опытах на вдэ - 3.2 мкл) суспензии наносили микропипеткой на стеклоуглеродный электрод и высушивали в токе азота; чтобы получить однородное покрытие эту операцию также проводили трижды. Далее на электрод наносили необходимое количество щелочного иономера AS-4 (в типичных опытах на вдэ - 2 мкл) с концентрацией 2.4 мкг/см^2 и сушили в токе азота. Иономер AS-4 (Рис. (3.1)) фирмы Tokayama Corporation использовали для «закрепления» слоя катализатора. Эксперименты на вдэ и на вдэ с кольцом были выполнены с различными нагрузками и с разным количеством иономера, соответственно. AS-4 разводили в воде, чтобы получить $2.2 \cdot 10^{-3}\%$ по объему раствор (8.68 мкл раствора AS-4 в 4 мл воды) для экспериментов на вдэ и $1 \cdot 10^{-3} \%$ раствор (5.2 мкл раствора AS-4 в 5 мл воды) для экспериментов на вдэ с кольцом, соответственно. Далее приготовленный раствор иономера наносили на слой катализатора на электроде, объемы раствора иономера составляли 2 и 6 мкл для экспериментов на вращающемся дисковом электроде и на вращающемся дисковом электроде с кольцом, соответственно.

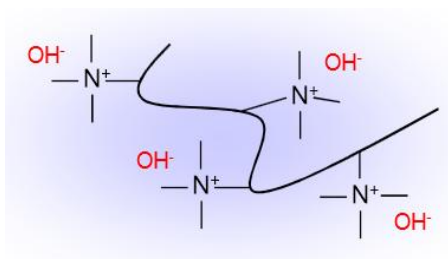


Рисунок 3.1 Схематическое представление структуры AS-4 иономера [134]

В качестве системы сравнения в электрохимических экспериментах использовали Pt/C (40 мас.% Pt на саже) с нагрузкой 91 мкг/см^2 в расчете на

Pt/C. Поверхность платины оценивали из затрат заряда на десорбцию адатомов Н.

3.4.2 Приготовление образцов для изучения деградации методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и фотометрическим методом

Для предварительной оценки устойчивости оксидов в процессе электрохимических экспериментов изучали их стабильность в растворе фона при разомкнутой цепи.

Для изучения изменений в морфологии образцов по 50 мг оксидов выдерживали в 10 мл 1 М раствора NaOH в течение 72 часов. Затем промытые в воде и высушенные на воздухе осадки характеризовали методом ПЭМ.

Для определения содержания растворимых соединений марганца в щелочном растворе по 50 мг оксидов выдерживали в 10 мл 1 М раствора NaOH в течение двух месяцев. Затем методом декантации аккуратно переливали щелочной раствор и изучали его фотометрическим методом (см. Раздел (3.5)).

3.5 Физико-химические методы изучения оксидных, углеродных материалов и оксид/углеродных композиций Методики приготовления образцов для изучения физико-химическими методами исследования даны выше в разделе (3.4).

3.5.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Определение фазового состава образцов оксидов проведено методом порошковой дифракции в МГУ Э. Е. Левиным, Ф. С. Напольским, к.х.н. С.Я.Истоминим в камере Гинье IMAGE FOIL G670 фирмы «Huber» (излучение Cu K_{α1}, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, монохроматор – изогнутый монокристалл германия, съёмка на пропускание) и на рентгеновском дифрактометре Rigaku

D/Max RC (MoK α излучение, графитовый кристалл-анализатор, сцинтилляционный детектор).

Рентгенограммы исследованных в работе углеродных связующих регистрировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (монохроматическое CuK α излучение). Эксперимент и обработка данных выполнялись к.х.н. П.А. Симоновым.

3.5.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследование морфологии образцов серии: **Mn₂O₃(1)-(3)**, **MnO₂**, **MnOOH**, **Mn₃O₄**, **LaMnO₃**, **PrMnO₃** и **La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃** методом СЭМ было проведено на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (1-20 кВ) Ф. С. Напольским, А. Е. Баранчиковым под руководством к.х.н. С.Я. Истомина.

Образец **SrFeO_{3-y}** был охарактеризован с использованием микроскопа JEOL JSM-6490LV (ускоряющее напряжение 30 кВ) О.А. Дрожжиным.

Изучение морфологии и микроанализ (рентгеновский энергодисперсионный микроанализ) углеродных материалов и оксид/углеродных композиций были проведены на микроскопе Zeiss ULTRA plus (ускоряющее напряжение 1 кВ) Т. Динтцером (университет г. Страсбурга).

3.5.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением (ПЭМВР)

Исследование оксидов **Mn₂O₃(2)**, **Mn₂O₃(3)**, **MnO₂**, **MnOOH**, **Mn₃O₄**, **LaMnO₃**, **La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃** и **LaCoO₃** до и после выдержки в растворе фена (см. Раздел 4.3), а также серий **(Mn_{1-x}A_x)₂O₃** и **Sr_yGd_{1-y}Mn_{1-x}Co_xO₃** методом ПЭМ и ПЭМВР было проведено на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan 3 80-300 (при ускоряющем напряжении 300 кВ) Р. П. Сенной, проф. А. М. Абакумовым, проф. Й. Хадерманн (Университет г. Антверпен).

Углеродные материалы и оксид/углеродные композиции исследовались методом ПЭМ на микроскопе JEOL 2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ) К. Улак-Буйэ (университет г. Страсбурга).

3.5.4 Низкотемпературная адсорбция азота (БЭТ)

Истинную площадь поверхности и средний объем пор определяли под руководством д-ра Г. Керангевен (университет г. Страсбурга) при помощи низкотемпературной адсорбции азота в рамках метода БЭТ (метод, предложенный Брунауэром, Эмметом и Теллером) с использованием прибора ASAP 2010 (Micrometrics, USA). Для удаления влаги и адсорбированных частиц из образцов последние вакуумировали перед измерениями в течение 8 часов при 200 °С, далее определяли точную массу оксидного образца и проводили измерения при 77 К с использованием жидкого азота для достижения адсорбции введенного газообразного азота на образце. Изотермы адсорбции обрабатывали с помощью программного обеспечения, включенного в комплектацию прибора.

Измерение истинной поверхности углеродных образцов было проведено по аналогичной методике в Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук к.х.н. П. А. Симоновым. Для определения распределения пор по размерам в интервале от 1.7 нм до 300 нм результаты низкотемпературной адсорбции азота обрабатывали в рамках метода Баррет-Джойнер-Халенда (ВН).

3.5.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были измерены д-ром В. Папаефtimiу (университет г. Страсбурга) в сверхвакуумной камере (давление 5×10^{-6} Па), оборудованной анализатором энергий электронов Clam2 (VG Microtech) и источниками рентгеновского излучения (Al и Mg K α). Спектры высокого разрешения O1s, C1s, Mn2p, La3d, Sr3d, Al2p, Fe2p и обзорный спектр регистрировали при энергии возбуждения электронов 1486.6 эВ, которая соответствует приблизительной глубине анализа 14 нм

(оценивается как длина свободного пробега, умноженная на 3). Разложение спектров проводили с использованием литературных данных для соответствующих оксидов и углеродных материалов.

3.5.6 Определение смачиваемости углеродных связующих и оксид/углеродных композиций

Краевые углы были измерены под руководством к.х.н. Ю.Г.Богдановой методом проецирования капли на экран при комнатной температуре с точностью $\pm 1^\circ$ с помощью горизонтального микроскопа с гониометрической насадкой.

3.5.7 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS)

Определение степени окисления Mn в серии $(\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{O}_3$ методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами проведено К. Улак-Буйэ (университет г. Страсбурга) с использованием спектрометра Gatan Imaging Filter.

3.5.8 Определение марганца в растворе фона фотометрическим методом

Формальдоксим $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$ в щелочной среде взаимодействует с Mn(II), образуя краснокоричневый комплекс с интенсивной полосой поглощения $\lambda_{\text{max}}=455$ нм и $\epsilon_{\text{max}}=1.12 \cdot 10^4$. Предполагают, что реакция протекает в две стадии, на первой стадии образуется бесцветный комплекс Mn(II) [121]. Кислородом воздуха он быстро окисляется до красно-коричневого комплекса Mn(IV), последнему приписывают формулу $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$. Согласно другой точке зрения, в процессе взаимодействия марганца с формальдоксимом ион металла окисляется до Mn(III), а образующийся комплекс отвечает составу $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_3$ [121].

В 5 мерных колб вместимостью 50 мл вводили стандартный раствор Mn(II) с содержанием (мг): 0.025, 0.05, 0.75, 0.1, 0.125. Добавляли 10 мл воды, 0.5 мл раствора формальдоксима и 3 мл 1 М NaOH. Растворы

перемешивали и через 5 минут добавляли еще 4-5 капель формальдоксима. Так как интенсивность окраски не изменялась, то растворы в колбах разбавляли до метки водой и после перемешивания фотометрировали относительно воды на УФ-спектрофотометре «Ocean Optics USB2000» с источником излучения DH2000, кюветы 1 см. Аликвоту определяемого раствора помещали в мерную колбу и проводили все описанные действия. Концентрацию определяли по градуировочному графику.

3.6 Характеристики оксидных, углеродных материалов и оксид/углеродных композиций

3.6.1 Характеристики оксидных материалов

Сведения о фазовом составе и удельной поверхности образцов оксидов приведены в таблице (3.1). На рисунке (3.2) и (3.3) приведены СЭМ и ПЭМ изображения, соответственно, для серии образцов оксидов марганца. **MnOOH**, **MnO₂** и **Mn₃O₄** являются полидисперсными, состоящими из смеси сферических и стержнеобразных кристаллов. Все оксиды перовскитной структуры имеют сходную морфологию: состоят из сросшихся частиц с размерами 20-40 нм. Три образца **Mn₂O₃** имеют разную морфологию:

- образец **Mn₂O₃(2)**, полученный при температурах 800 - 900°C, демонстрирует спеченные кристаллы микрометрового размера;
- образец **Mn₂O₃(1)**, полученный помолом коммерческого образца, содержит спеченные частицы размером <100 нм;
- образец **Mn₂O₃(3)**, полученный при 550 °C, демонстрирует наименьшие размер частиц (~ 50 нм) и степень агломерации.

На рисунке (3.4) представлено изображение СЭМ образца **SrFeO_{3-y}**, имеющего частицы размером 2-10 мкм.

Площадь поверхности по БЭТ (Табл. (3.1)) в серии **Mn₂O₃(2)** - **Mn₂O₃(1)** - **Mn₂O₃(3)** увеличивается с уменьшением размера частиц от 3 до 27 м²/г. Для серии образцов, полученных из MnOOH, уменьшение поверхности происходит по мере увеличения температуры отжига. Различие

в удельных поверхностях образцов серии $(\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{O}_3$, по-видимому, связано с разным временем отжига.

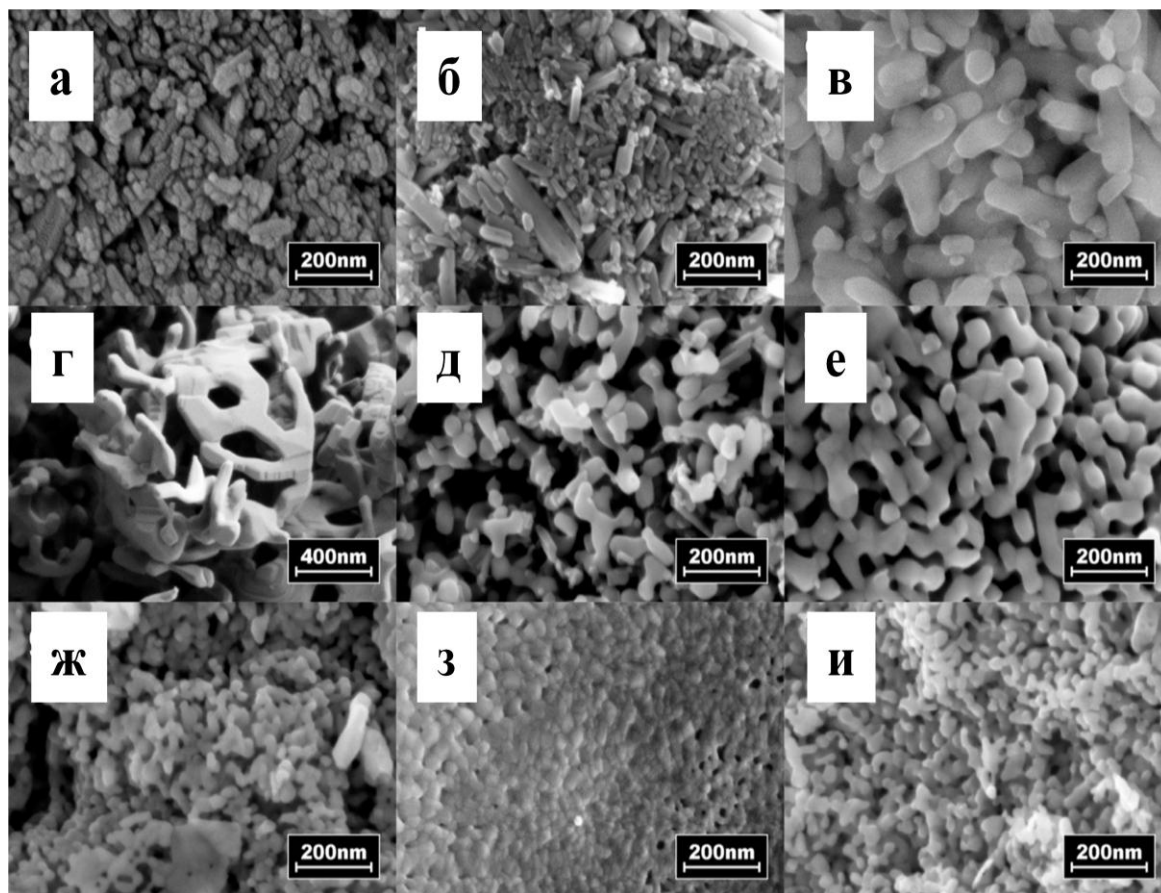


Рисунок 3.2 СЭМ изображения образцов (а) MnOOH ; (б) MnO_2 ; (в) $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$; (г) $\text{Mn}_2\text{O}_3(3)$; (д) $\text{Mn}_2\text{O}_3(е)$; (ж) LaMnO_3 ; (з) PrMnO_3 ; (и) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$.

РФЭС анализ (Табл. (3.2)) показал, что в образцах, допированных алюминием, соотношение $\text{Mn}:\text{Al}$ меньше расчетного при синтезе, в то время как для образца $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$ соотношение близко к рассчитанному, а для других допированных железом образцов немного меньше. Данные по ПЭМ показывают также, что в образце в $\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ железа на поверхности немного больше.

Как видно из таблицы (3.3), степень окисления Mn (V_{Mn}) в допированных оксидах $\text{A}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ может отличаться от (+3), при этом на части оксидов существуют неоднородности поверхности, в таком случае дано несколько наиболее характерных величин.

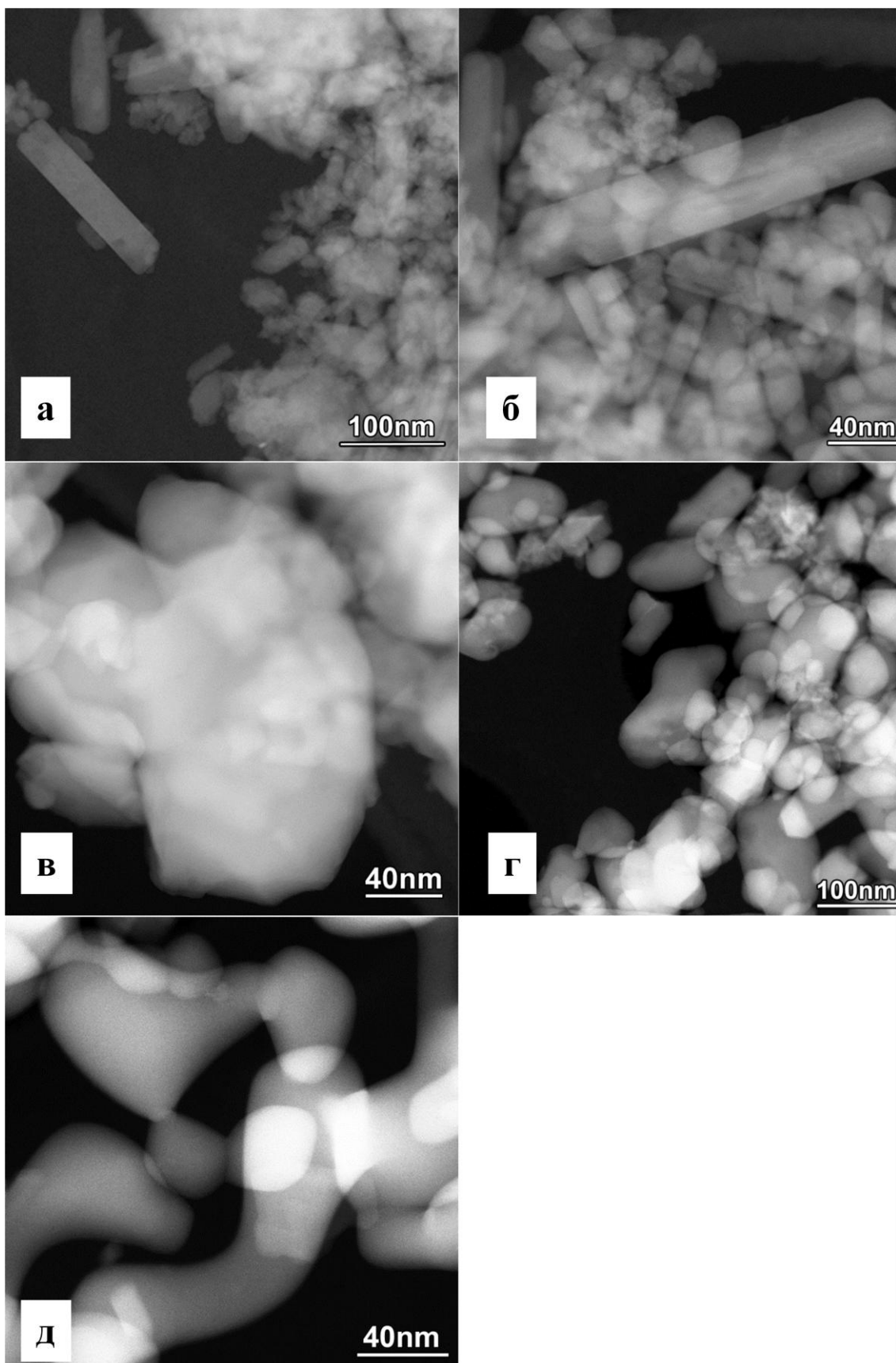


Рисунок 3.3 ПЭМ изображения образцов (а) MnOOH , (б) MnO_2 , (в) LaMnO_3 (г) Mn_3O_4 (д) Mn_2O_3 .

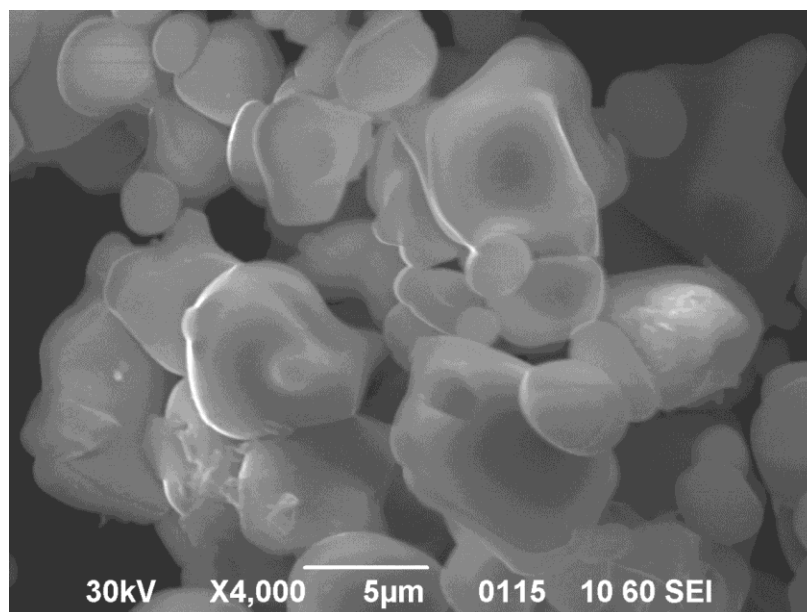


Рисунок 3.4 СЭМ изображение образца SrFeO_{3-y}.

Таблица 3.1 Кристаллическая структура и поверхность по БЭТ для исследованных оксидов марганца.

| № | Название | Основная фаза (структурный тип) | площадь по БЭТ, м ² /г |
|----|--|--|-----------------------------------|
| 1 | Mn ₂ O ₃ (1) | α-Mn ₂ O ₃ (биксбиит) | 8 |
| 2 | Mn ₂ O ₃ (2) | α-Mn ₂ O ₃ (биксбиит) | 3 |
| 3 | Mn ₂ O ₃ (3) | α-Mn ₂ O ₃ (биксбиит) | 27 |
| 4 | Mn ₂ O ₃ (4) | α-Mn ₂ O ₃ (биксбиит) | 25 |
| 5 | Mn ₂ O ₃ (5) | α-Mn ₂ O ₃ (биксбиит) | 24 |
| 6 | Mn ₂ O ₃ (6) | α-Mn ₂ O ₃ (биксбиит) | 10 |
| 7 | Mn ₂ O ₃ (7) | α-Mn ₂ O ₃ (биксбиит) | 10 |
| 8 | MnO ₂ | β-MnO ₂ (пирролюзит) | 48 |
| 9 | MnOOH | α-MnOOH (манганит) | 55 |
| 10 | Mn ₃ O ₄ | Mn ₃ O ₄ (гаусманит) | 13 |
| 11 | LaMnO ₃ | LaMnO ₃ (перовскит) | 14 |
| 12 | PrMnO ₃ | PrMnO ₃ (перовскит) | 18 |
| 13 | La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ | La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ (перовскит) | 20 |
| 14 | La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ | La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ (перовскит) | 17 |
| 15 | Fe _{0.1} Mn _{1.9} O ₃ | Fe _{0.1} Mn _{1.9} O ₃ (биксбиит) | 3 |
| 16 | Fe _{0.3} Mn _{1.7} O ₃ | Fe _{0.3} Mn _{1.7} O ₃ (биксбиит) | 3 |
| 17 | Fe _{0.5} Mn _{1.5} O ₃ | Fe _{0.5} Mn _{1.5} O ₃ (биксбиит) | 4 |
| 18 | Al _{0.1} Mn _{1.9} O ₃ | Al _{0.1} Mn _{1.9} O ₃ (биксбиит) | 15 |
| 19 | Al _{0.2} Mn _{1.9} O ₃ | Al _{0.2} Mn _{1.8} O ₃ (биксбиит) | 15 |
| 20 | Sc _{0.1} Mn _{1.9} O ₃ | Sc _{0.1} Mn _{1.9} O ₃ (биксбиит) | - |

Таблица 3.2 Соотношение A: Mn в A_xMn_{1-x}O₃ (A=Al, Fe).

| | Al _{0.1} Mn _{1.9} O ₃ | Al _{0.2} Mn _{1.8} O ₃ | Fe _{0.1} Mn _{1.9} O ₃ | Fe _{0.3} Mn _{1.7} O ₃ | Fe _{0.5} Mn _{1.5} O ₃ |
|----------------|--|--|--|--|--|
| Mn:A=Al, Fe | 19 : 1 | 9 : 1 | 19:1 | 5.6 : 1 | 3 : 1 |
| из данных РФЭС | 56 : 1 | 31 : 1 | 11:1 | 5 : 1 | 1.8 : 1 |

Таблица 3.3 Степень окисления Mn в $A_xMn_{1-x}O_3$ определенная методом EELS, * получено из спектра, ** - определено по формуле: $A=R_{Mn} \exp(-V_{Mn}/t)+y_0$, $A=31$, $t=0.91$, $y_0= 1.7$ [135].

| $Mn_2O_3(5)$ | | $Al_{0.1}Mn_{1.9}O_3$ | | $Al_{0.2}Mn_{1.8}O_3$ | | $Fe_{0.1}Mn_{1.9}O_3$ | | $Fe_{0.3}Mn_{1.7}O_3$ | | $Fe_{0.5}Mn_{1.5}O_3$ | |
|--------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| R_{Mn}^* | V^{**} | R_{Mn}^* | V_{Mn} | R_{Mn}^* | V_{Mn} | R_{Mn}^* | V_{Mn} | R_{Mn}^* | V_{Mn} | R_{Mn}^* | V_{Mn} |
| 2.9 | 2.9 | 2.6 | 3.2 | 2.8 | 3.0 | 2.6 | 3.3 | 2.6 | 3.2 | 2.3 | 3.6 |
| - | - | - | - | 3.4 | 2.7 | 2.7 | 3.1 | 2.9 | 3.0 | 2.8 | 3.0 |

3.6.2 Характеристики углеродных материалов и оксид/углеродных композиций

ПЭМ изображения углеродных материалов, показанные на рисунках 3.5 и 3.6, демонстрируют различие их морфологии. Ацетиленовая сажа (AB) и Вулкан (VU) состоят из так называемых первичных частиц с размерами около 40 и 20-30 нм, соответственно. На поверхности AB-глобул графеновые слои более упорядочены, тогда как для VU они искажены, с значительным количеством краевых и дефектных участков на поверхности. Пироуглероды семейства Сибунит имеют отличную морфологию в форме полых сфер, отверстия внутри оболочек создаются путем газификации (в процессе активации) исходной сажи, на которую осаждают пироуглерод. Образец филаментарного углерода (CFC) имеет структуру так называемой «рыбьей кости» с краевыми плоскостями, выходящими на поверхность филаментов. Сажа KB имеет пористую структуру, состоящую из «лент», содержащих несколько графеновых слоев, предположительно с базисными плоскостями, выходящими на поверхность.

Изображения СЭМ оксид/углеродных композиций и ПЭМ для композиций $Mn_2O_3(5)/CFC$ и $Mn_2O_3(5)/S-152$ показаны на рисунках (3.7), (3.8), (3.9), соответственно.

Характеристики углеродных материалов и оксид/углеродных композиций, определенные физико-химическими методами и методом вольтамперометрии (емкость, см. Раздел (4.2)), представлены в таблице (3.4). Распределение пор по размерам приведено на рисунке (3.10).

Разложение РФЭ спектров C1s проводили по четырем компонентам: C-C (284.4 эВ), C-O (286.0 эВ), C=O (288.5 эВ) и C-OO⁻ (290.4 эВ), согласно

литературным данным [42]. Соответствующие РФЭ C1s спектры приведены на рисунке (3.11), процентное содержание каждого компонента дано в таблице (3.5)

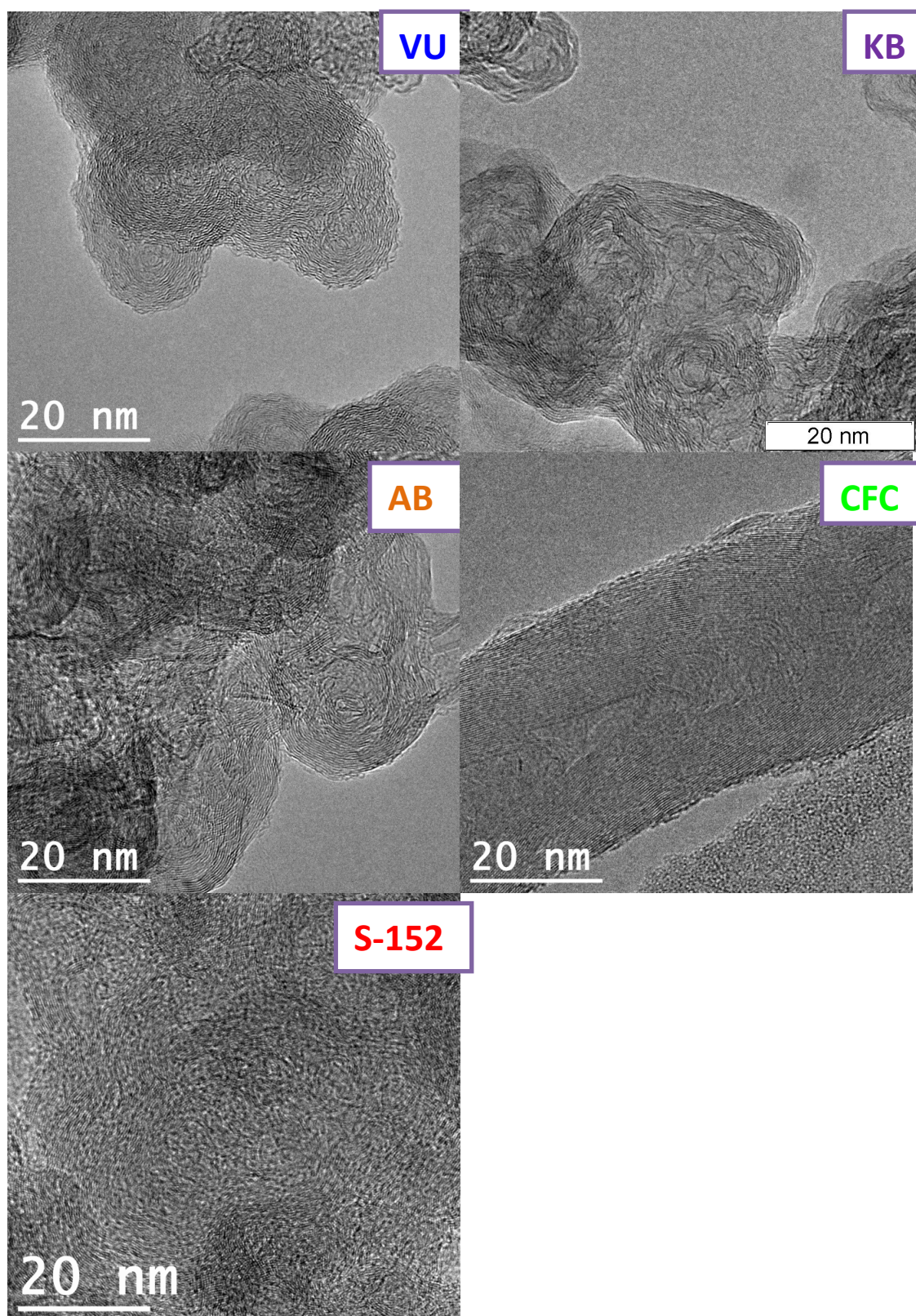


Рисунок 3.5 ПЭМ изображения углеродных материалов.

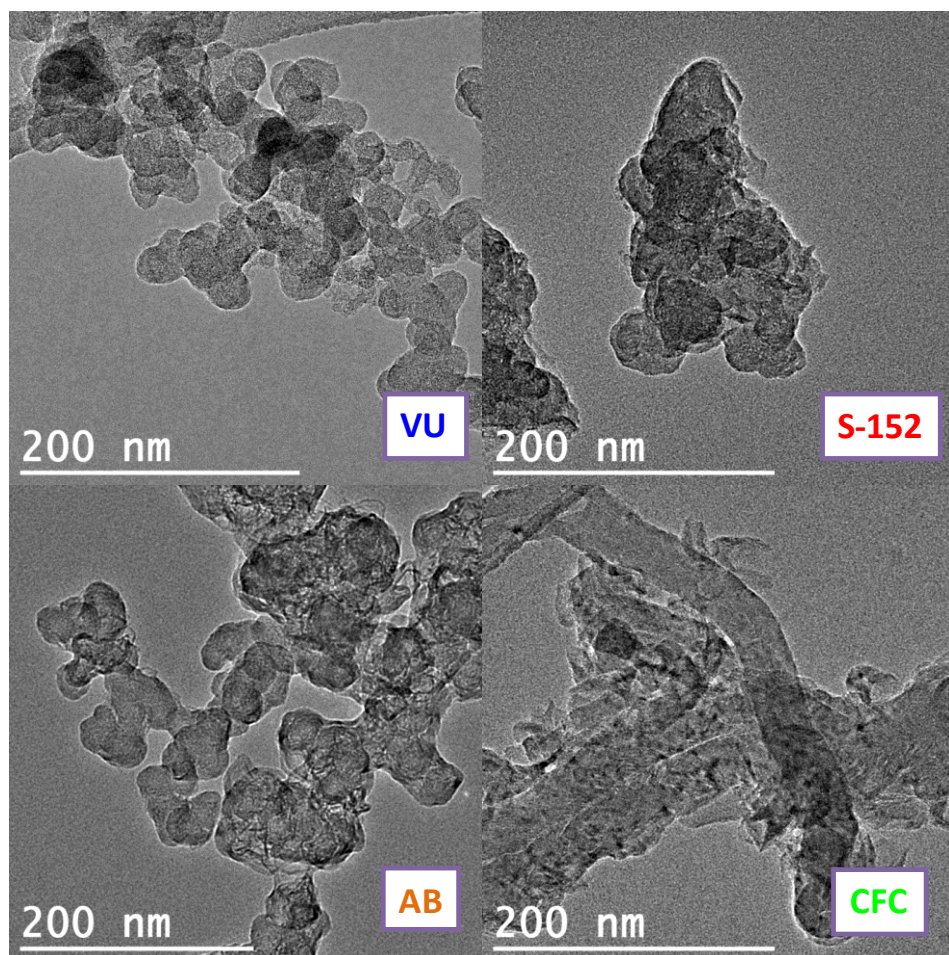


Рисунок 3.6 ПЭМ изображения углеродных материалов.

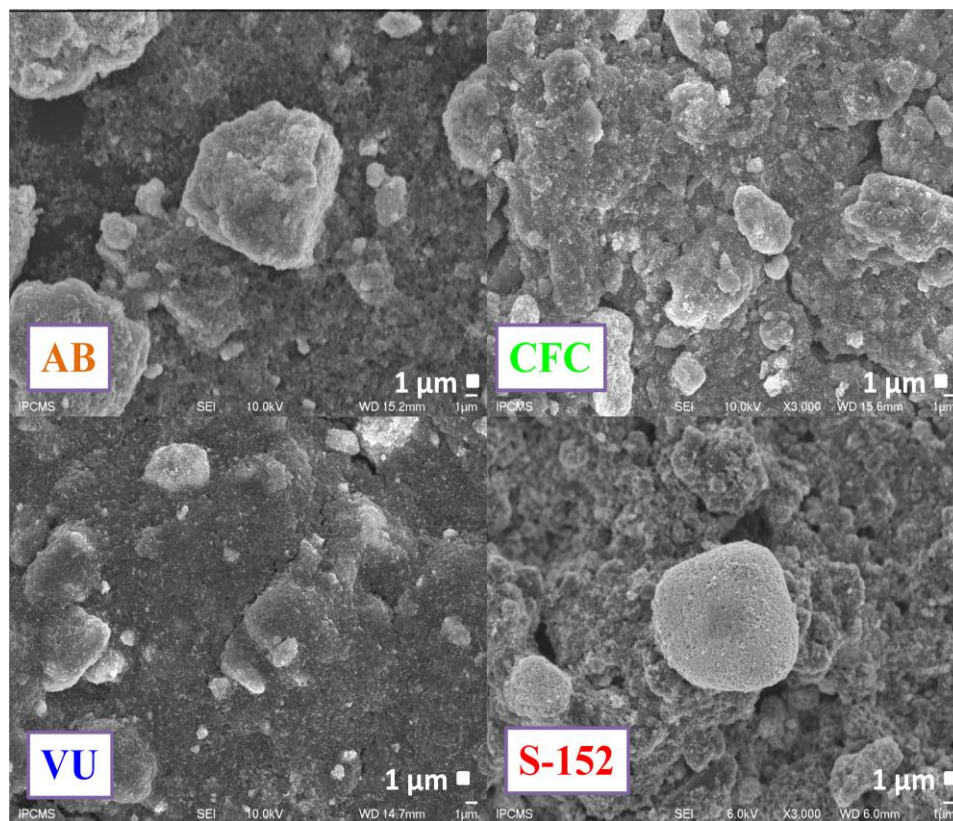


Рисунок 3.7 СЭМ изображения $Mn_2O_3(5)/C$ композиций, нанесенных на стеклоглеродную подложку.

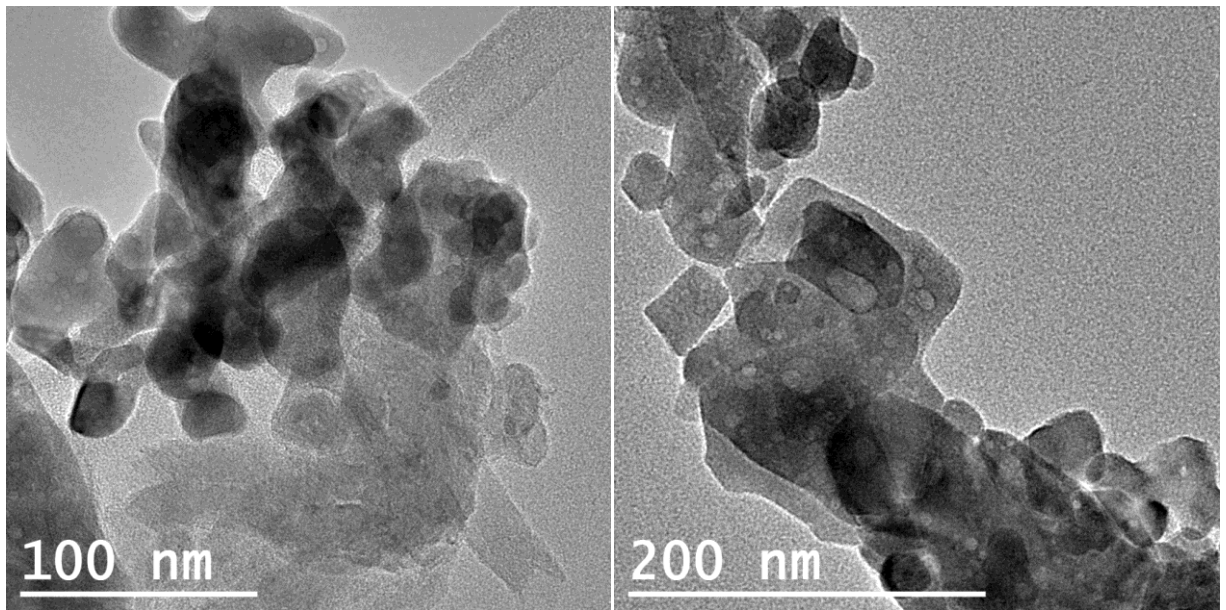


Рисунок 3.8 ПЭМ изображения $Mn_2O_3(5)/CFC$ композиции.

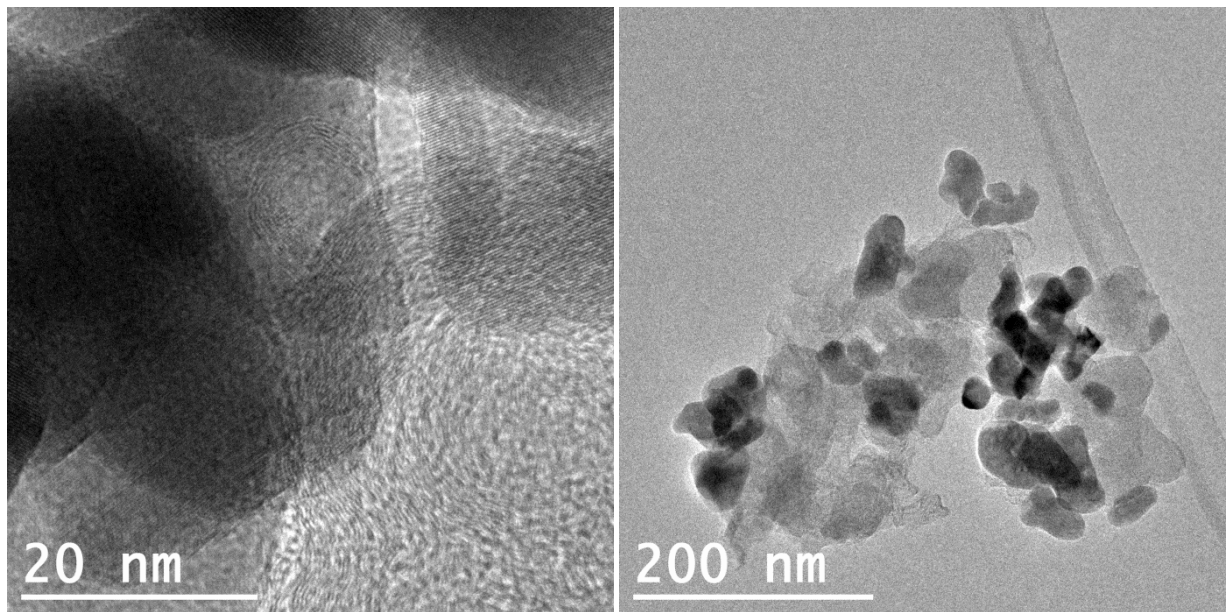


Рисунок 3.9 ПЭМ изображения $Mn_2O_3(6)/S-152$ композиции.

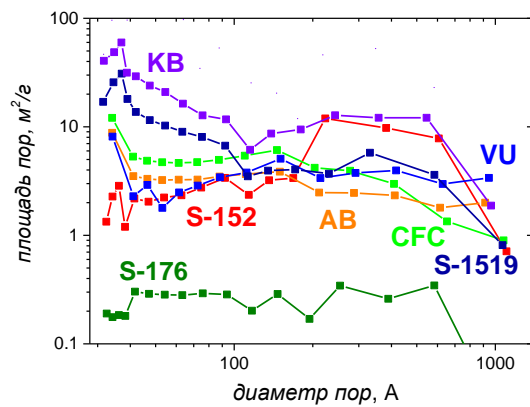


Рисунок 3.10 Распределение пор по размерам, рассчитанное из данных ВН десорбции.

Таблица 3.4 Важнейшие характеристики углеродных материалов

| Углерод | Название | S _{ВЕТ} , м ² /г | S _{ВЛН} , м ² /г | D _{ВЛН} А | Контактный угол, γ° | | C _{ВЕТ} , мкФ/см ² | C _{ВЛН} , мкФ/см ² | θ * | L _a Å | L _c Å | d ₀₀₂ Å | Микопоры, нм |
|----------------------------|----------|---|---|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|---|---|------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------|
| | | | | | C | Mn ₂ O ₃ /C | | | | | | | |
| Sibunit 176 | S-176 | 6 | 4 | 160 | 60 | 38 | 238 | 354 | - | 2.3 | 2.4 | 0.355 | ~0 |
| Sibunit 152 | S-152 | 65 | 52 | 275 | 50 | 31 | 22 | 27 | 0.62 | 2.7 | 2.5 | 0.355 | ~0 |
| Sibunit 152 | S-152(2) | 82 | 58 | 200 | - | - | - | - | - | - | - | - | ~0 |
| Sibunit 1519 | S-1519 | 272 | 117 | 111 | 56 | 34 | 9.3 | 22 | 0.71 | 2.8 | 3.3 | 0.353 | ~0 |
| Acetylene black | AB | 64 | 47 | 161 | 140 | 115 | 12 | 16 | 0.79 | 2.9 | 3.0 | 0.352 | ~0 |
| Vulcan XC-72 | VU | 221 | 50 | 219 | 85 | 0 | 8.4 | 37 | 0.48 | 2.3 | 1.9 | 0.364 | 112.6 |
| Ketjenblack 300J | KB | 858 | 262 | 115 | 58 | 46 | 2.4 | 7.8 | 0.91 | 2.3 | 1.4 | 0.364 | ~0 |
| Multiwall carbon nanotubes | CNT | 98 | 67 | 142 | 150 | 135 | 7.8 | 11 | 0.86 | 2.0 | 6.6 | 0.344 | ~0 |
| CFC-1 | CFC | 175 | 66 | 131 | 0 | 0 | 12 | 31 | 0.57 | 3.6 | 4.7 | 0.345 | 29.7 |

* Доля базисных плоскостей рассчитана по формуле (2.16), d₀₀₂ – межслоевое расстояние, L_a, L_c – размер квазиграфитовых кристаллитов в направлениях, параллельном и перпендикулярном поверхности.

Таблица 3.5 Процентное содержание (Atomic ratios) компонентов, составляющих пик C1s РФЭ спектра в соответствии с работами [41,42].

| Углерод | C-C | C-O | C=O | C-OO [*] |
|---------|---------------|---------------|---------------|-------------------|
| | BE = 284.4 эВ | BE = 286.0 эВ | BE = 288.5 эВ | BE = 290.4 эВ |
| S-176 | 74.2 | 16.2 | 6.3 | 3.3 |
| S-152 | 79.7 | 12.6 | 4.7 | 3.0 |
| AB | 74.7 | 16.7 | 5.1 | 3.5 |
| CNT | 77.8 | 14.9 | 2.8 | 4.5 |
| VU | 71.7 | 17.4 | 7.9 | 3.0 |
| CFC | 78.3 | 13.5 | 5.5 | 2.7 |
| S-1519 | 71.7 | 19.7 | 5.9 | 2.7 |
| KB | 71.2 | 19.8 | 5.8 | 3.2 |

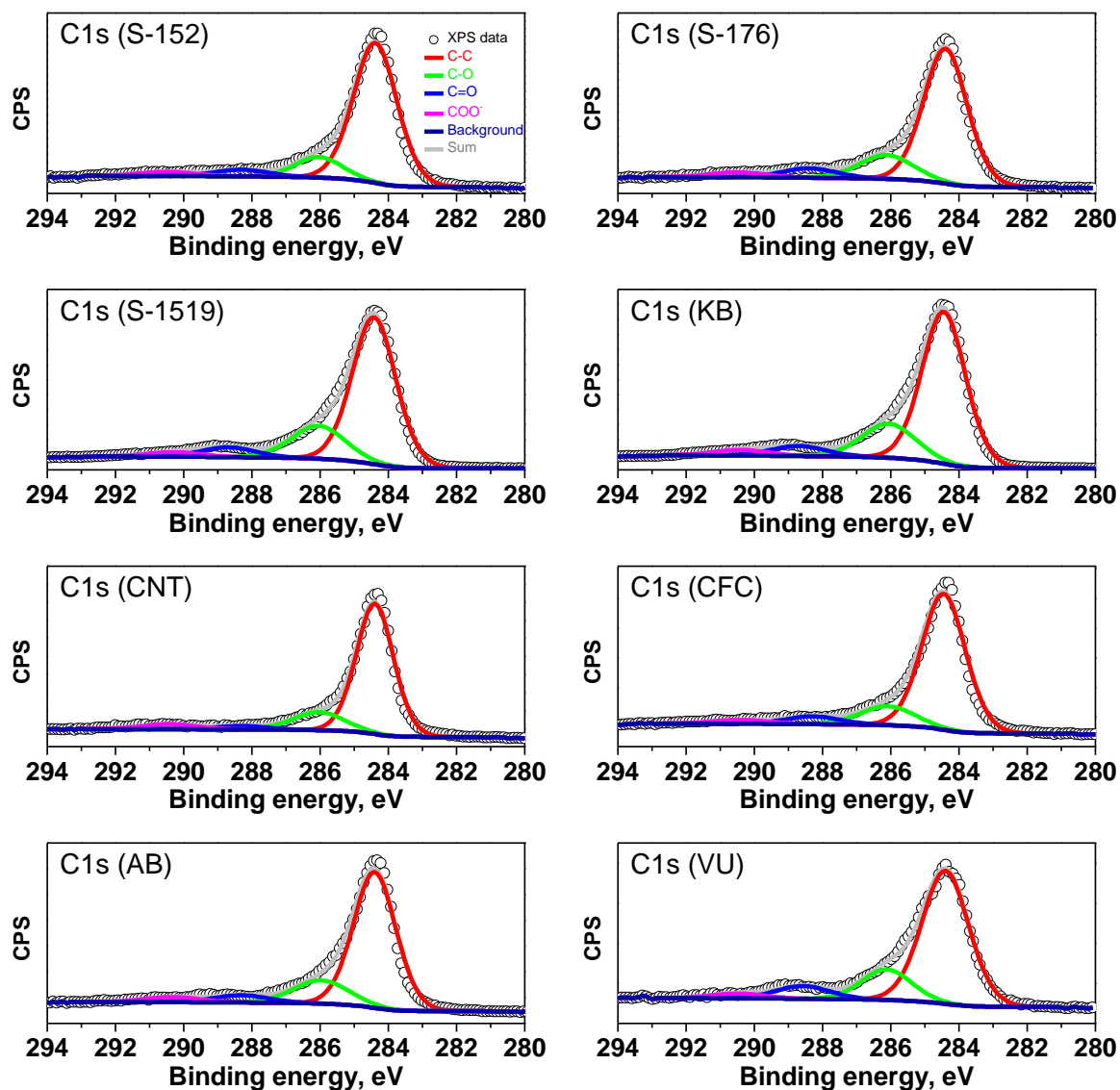


Рисунок 3.11 РФЭ спектры C1s углеродных материалов и результаты их разложения в соответствии с работами [41,42].

3.7 Оборудование и электроды для электрохимических измерений

3.7.1 Оборудование для электрохимических экспериментов

Электрохимические исследования проводили на потенциостате/бипотенциостате Autolab PGSTAT302N с аналоговым модулем для подачи линейной развертки потенциала, с использованием стандартного программного обеспечения GPES и Fra. Полученные данные обрабатывали в Origin 9.0. Для проведения электрохимических экспериментов на вДЭ использовали вращающийся дисковый электрод

Autolab Rotator, на вдэ с кольцом – Pine MSR Rotator System, модель AFMSRCE.

Измерения циклических вольтамперограмм проводили в стандартной трехэлектродной ячейке при скоростях развертки потенциала 3-800 мВ/с. Все части электрохимической ячейки, контактирующие с раствором, были изготовлены из тефлона, остальные – из стекла Pyrex. В качестве фонового раствора использовали 1 М NaOH и (для некоторых экспериментов по изучению деградации оксидных образцов) 0.1 М KOH. Все измерения проводили при 25 °С в водяной бане, контроль температуры осуществляли с помощью термостата JULABO, model ED с точностью ± 0.1 .

Омическое сопротивление между рабочим электродом и электродом сравнения оценивали из измерений импеданса (по высокочастотной отсечке ~ 10 кГц) при постоянном потенциале 0.93 В. Поправка на омическое сопротивление, равное ~ 15 Ом, была незначительна для токов восстановления кислорода (происходило смещение кривых менее чем на 2 мВ), и поэтому не применялась. В случае восстановления/окисления пероксида водорода смещение кривых оказывалось все более выраженным по мере увеличения концентрации пероксида, и поэтому поправка применялась для всех кривых восстановления/окисления пероксида.

3.7.2 Электроды

Рабочий электрод. Перед тем, как нанести катализатор на стеклоуглеродный электрод (геометрическая площадь рабочей поверхности 0.07 и 0.196 см² в экспериментах на вдэ и вдэ с кольцом, соответственно), его предварительно полировали суспензией из оксида алюминия (с размерами частиц 1.0, 0.3, 0.05 мкм) до получения зеркальной поверхности. После этого промывали водой, сушили в токе азота и, затем, наносили образец по методике, описанной в разделе (3.4.1).

В качестве *электрода сравнения* использовали ртутьоксидный электрод в растворе 1 М NaOH (IJ Cambria Scientific, +0.93 В относительно о.в.э. при 25 °С). Здесь и ниже все потенциалы приведены относительно о.в.э.

Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с площадью поверхности ~6 см².

3.7.3 Вращающийся дисковый электрод с кольцом

В работе использовали сборный вращающийся дисковый электрод с кольцом. Теоретическое значение фактора сбора 0.25 рассчитывали с учетом того, что радиус диска $r_1=2.5$ мм, радиус тефлонового кольца $r_2 =3.25$ мм, радиус платинового кольца $r_3 =3.75$ мм.

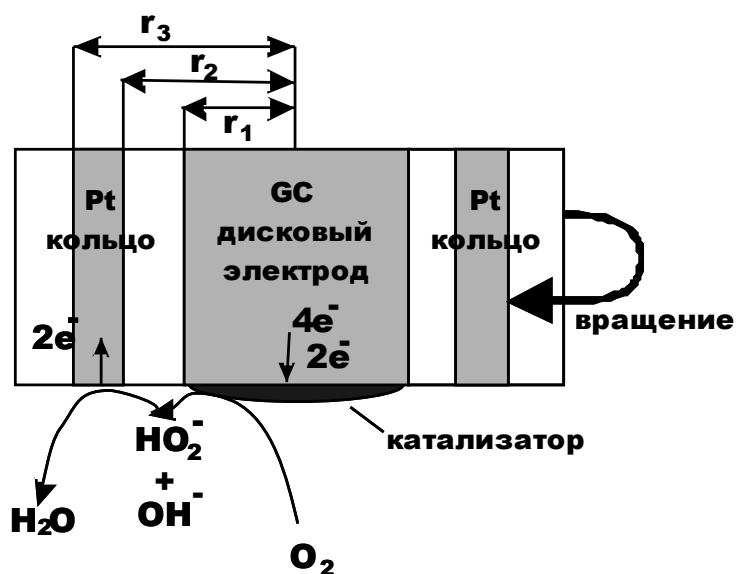


Рисунок 3.12 Схематическое представление вращающегося дискового электрода с кольцом

Тефлоновую вставку хранили в растворе Piranha, а перед использованием тщательно промывали водой. Часть, содержащую платиновое кольцо, промывали водой и сушили на воздухе, стеклоуглеродный стержень полировали по методике, описанной выше, затем промывали водой, выдерживали в водном растворе в ультразвуковой ванне в течение 15 мин для удаления загрязнений и сушили на воздухе. Высушенные части собирали и закрепляли в держателе для электрода, и на стеклоуглеродную часть наносили суспензию катализатора по методике, описанной в разделе (3.4.1). После этого электрод помещали в ячейку.

Методика электрохимического эксперимента на вДЭ с кольцом будет приведена в подразделе (3.8.7). После эксперимента электрод разбирали, составные части промывали водой и сушили на воздухе.

3.8 Методики электрохимических экспериментов

3.8.1 Методика измерений циклических вольтамперограмм

Для определения пределов потенциалов, в которых устойчивы оксиды, после деаэрирования раствора азотом (примерно 60 минут) циклические вольтамперограммы регистрировали при скорости развертки потенциала 10 мВ/с от бестокового потенциала (~0.93 В) в интервале потенциалов от 0.95 до 1.15 В (10 циклов проводилось для стабилизации ЦВА), с последующим постепенным смещением потенциала катодной границы с шагом по 0.05 В (по 2 цикла в каждом интервале). На рисунках, если не оговорено иное, приводится 10-ый цикл в пределах потенциала {~0.95;1.15} В и 2-ой цикл при более низких катодных пределах (Рис. (3.13)).

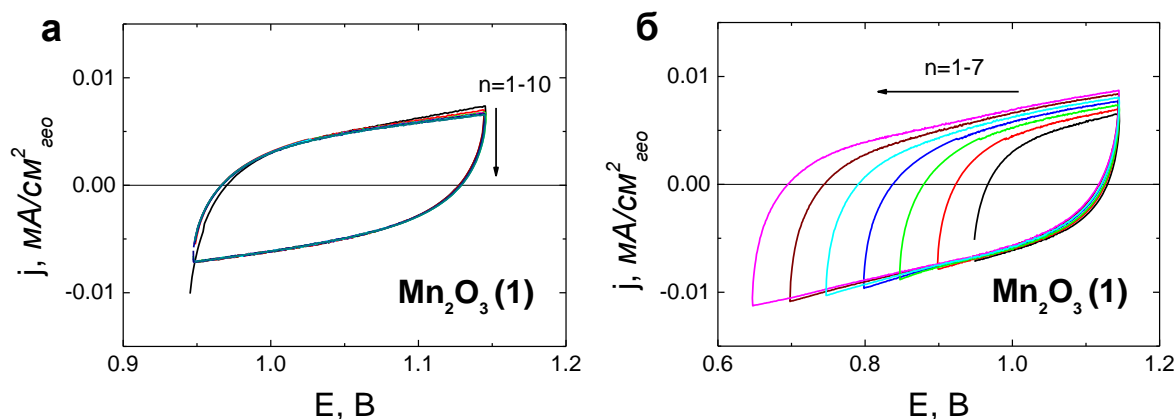


Рисунок 3.13 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенным $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$ (без углеродного связующего) в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 $\text{мкг}/\text{см}^2$ оксид марганца. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода.

Для образцов, стабильность которых была определена, в последующих экспериментах выбирали соответствующий катодный предел, анодный предел оставался равным 1.15 В (в некоторых экспериментах 1.25 В) (Рис. (3.13)), и далее регистрировали ЦВА в растворе фона от бестокового потенциала при скорости развертки потенциала 10 мВ/с.

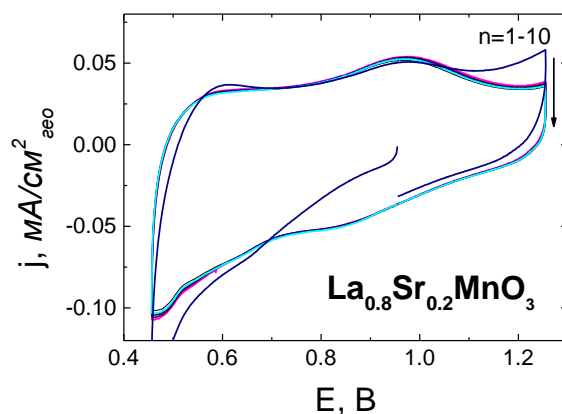


Рисунок 3.14 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{C}$ композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 37 мкг/см^2 С (S-176), 91 мкг/см^2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода.

Так как приготовление и нанесение суспензии осуществляются вручную, возможны погрешности в измерении электрохимических откликов, связанные с неравномерным распределением частиц в суспензии в ходе ее дозирования или в композиции, нанесенной на электрод. Поэтому первая методическая задача состояла в получении воспроизводимых циклических вольтамперограмм на электродах, приготовленных из одной и из разных суспензий. На рисунке (3.15) приведены данные по воспроизводимости для четырех нанесений из разных суспензий для образца $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$. Полученные данные показывают, что достигнутая воспроизводимость приготовления слоев катализатора обеспечивает постоянство общей поляризационной емкости электрода с точностью 3 % в случае оксида $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$, погрешность в определяемой емкости для оксид/углеродных композиции не превышает 15% (MnOOH).

Для получения информации об обратимости процессов заряжения поверхности оксидов на оксид/углеродных композициях проводили эксперименты в растворе фона в интервале потенциалов {0.65;1.15} В при разных скоростях развертки (подробнее см. Раздел (4.1.1)). Поскольку необходимо также учитывать вклад углерода, соответствующие эксперименты проводили и для углеродных связующих. На рисунке (3.16)

представлен пример для углеродного материала S-152 при скоростях развертки потенциала от 3 до 800 мВ/с.

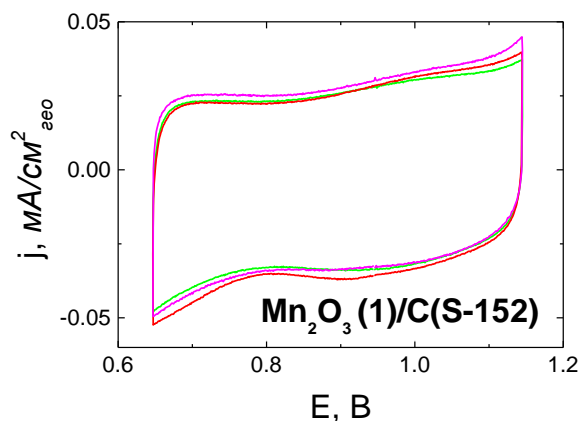


Рисунок 3.15 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)/\text{C}$ композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см^2 С (S-152), 91 мкг/см^2 оксид марганца. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода. Приведены данные трех независимых экспериментов.

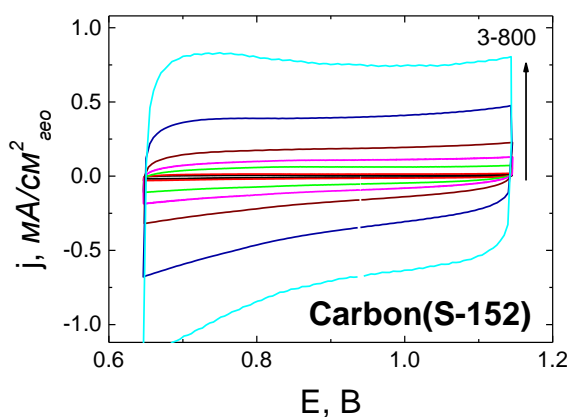


Рисунок 3.16 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенным углеродом в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см^2 С (S-152). Скорости развертки потенциала 3-800 мВ/с. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода.

3.8.2 Методика вычитания вклада углерода из ЦВА оксид-углеродных композиций

Для учета вклада углерода из вольтамперограммы в растворе фона, измеренной на композиции, вычитали вольтамперограмму на углероде с той же загрузкой углерода (Рис. (3.17)). Погрешность таких вычитаний зависит от истинной поверхности оксида; чем меньше его удельная поверхность, тем погрешность больше и может составлять до 10 %.

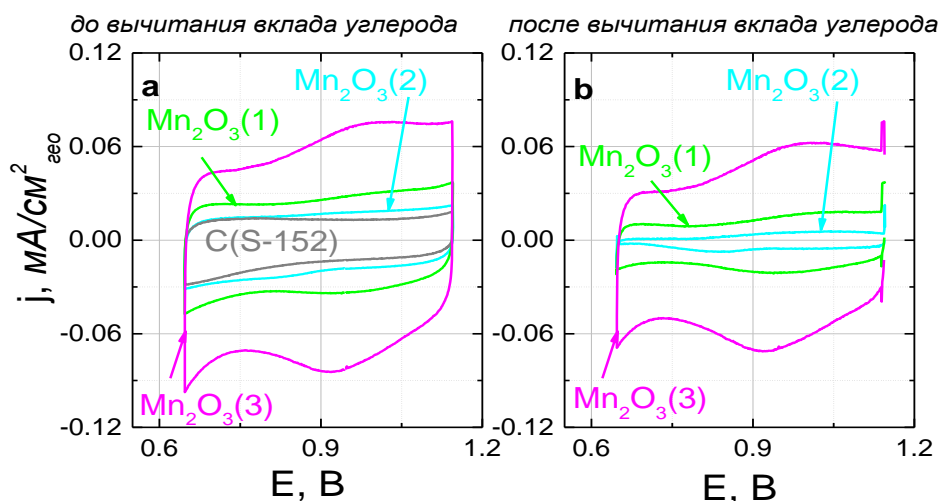


Рисунок 3.17 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см^2 С (S-152), 91 мкг/см^2 оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода (а), ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания вклада углерода (б). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

3.8.3 Методика определения полного заряда

Заряды рассчитывали для анодного и катодного хода кривой. Для изучения влияния выбора катодного предела потенциала на величину заряда ЦВА оксид/углеродной композиции после вычитания вклада углерода разбивали на участки по 50 мВ, как показано на рисунке (3.18), и рассчитывали значение Q для каждого предела (см. Раздел (4.1)).

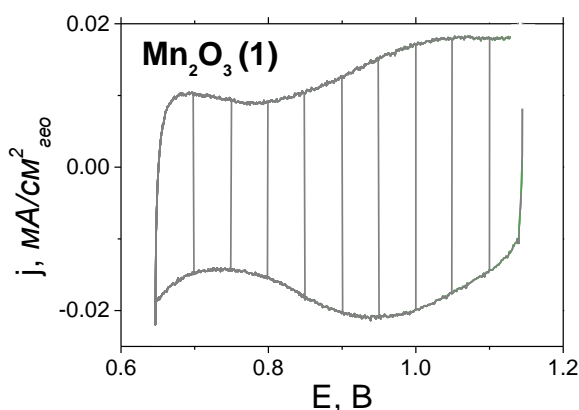


Рисунок 3.18 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)/\text{C}$ композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см^2 С (S-152), 91 мкг/см^2 оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания вклада углерода. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

3.8.4 Методика измерений для изучения электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода на вде

После получения стабильных вольтамперограмм в области от 0.65 до 1.15 В (в некоторых случаях в более широкой области потенциалов) для изучения реакции восстановления кислорода через раствор пропускали кислород (не менее 45 минут) для получения насыщенного раствора. Вольтамперограммы на вращающемся дисковом электроде регистрировали при четырех скоростях вращения: 400, 900, 1600, 2500 об/мин по два цикла (Рис. (3.19)). На рисунках, если не оговорено иное, приведен 2-ой цикл прямого хода, так как различия между прямым и обратным ходом (после исправления на ток в фоновом растворе) не превышали 10 % для разных образцов (Рис. (3.20)). Для каждого образца эксперименты повторялись как минимум дважды (Рис. (2.21)).

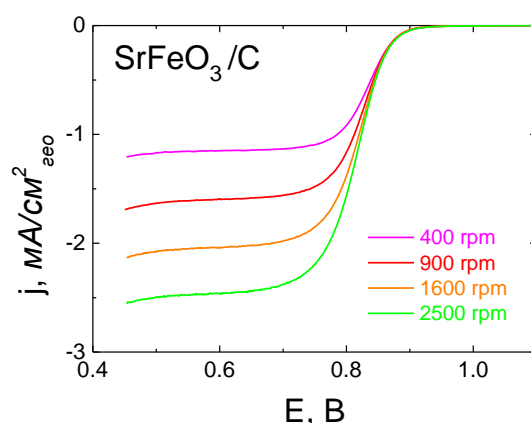


Рисунок 3.19 Поляризационные кривые восстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде с нанесенной SrFeO₃/C композицией в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² SrFeO₃. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

Число электронов определяли по уравнению Левича (2.1а). При расчете кинетических токов учитывали также вклад углерода:

$$j_k = \frac{I_{\text{к оксид+углерод}} - I_{\text{к углерод}}}{A_{\text{оксид}}^{\text{БЭТ}}}, \quad (3.1)$$

$$I_{\text{к углерод+оксид}} = \frac{I_{\text{д}} \cdot I_{\text{углерод+оксид}}}{I_{\text{д}} - I_{\text{углерод+оксид}}}, \quad (3.2)$$

$$I_k^{\text{углерод}} = \frac{I_d \cdot I_{\text{углерод}}}{I_d - I_{\text{углерод}}} \quad (3.3)$$

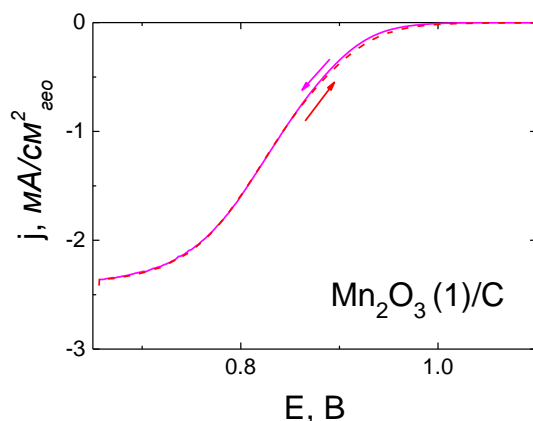


Рисунок 3.20 Поляризационные кривые восстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)/\text{C}$ композицией в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания вклада фонового раствора. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

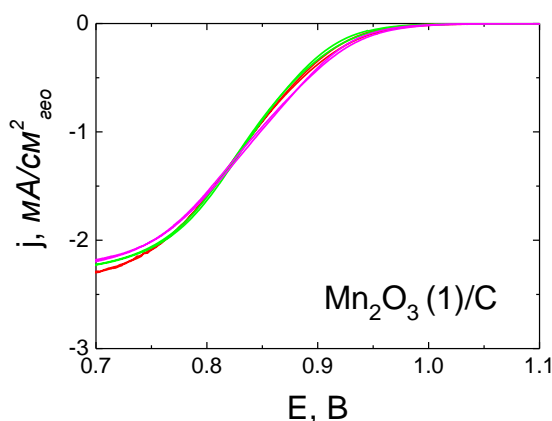


Рисунок 3.21 Поляризационные кривые восстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)/\text{C}$ композицией в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Приведены данные трех независимых экспериментов.

Для контроля степени утилизации оксида в композиции использовали корреляции кинетического тока при 0.9 В и заряда для разных нанесений (см. пример на рис. (3.22) для $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$). Заряды и кинетические токи рассчитаны из данных рисунков (3.15) и (3.21), соответственно. Хотя различия при сравнении кривых не так заметны, сравнение величин кинетических токов при фиксированном потенциале в ряде случаев указывает на выраженные различия. Как видно из рисунка, заряд и кинетические токи коррелируют.

По-видимому, различия этих величин при независимых нанесениях определяются разной степенью утилизации оксида. Такая ситуация возможна при использовании механического перемешивания с последующим нанесением капли катализатора из суспензии. Мы предполагаем, что наиболее высокие значения заряда и тока отвечают наибольшей степени утилизации катализатора, и в дальнейшем не будем использовать заведомо заниженные значения для сравнения и расчетов.

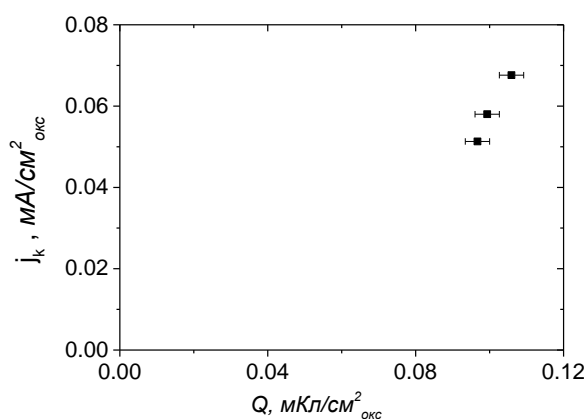


Рисунок 3.22 Зависимость кинетического тока $j_k(\text{Mn}_2\text{O}_3(1))$ при 0.9 В от полного заряда $Q(\text{Mn}_2\text{O}_3(1))$. Данные получены в 1 М растворе NaOH при скорости вращения 900 об/мин и развертке потенциала 10 мВ/с.

3.8.5 Методика оптимизации состава оксид/углеродных композиций

Одна из функций углерода в композиции состоит в обеспечении контакта между частицами (улучшается степень использования поверхности оксида) [40]. Простые оксиды марганца менее проводимы, чем марганец-содержащие перовскиты, и для обеспечения проводимости композиции требуется более высокое относительное содержание углерода. Для того, чтобы определить оптимальное количество углерода, были проведены эксперименты с разными соотношениями оксид:углерод (Рис. (3.23)). Для дальнейших экспериментов было выбрано соотношение 1:1, которое мы считаем оптимальным. Хотя при этом не всегда удается достичь 100% утилизации поверхности на простых оксидах (в отличие от марганец-содержащих перовскитов), однако использование более высоких содержаний

углерода приводит к увеличению толщины нанесенного слоя катализатора, и повышает вероятность экранирования оксида углеродом (см. Раздел (4.2)).

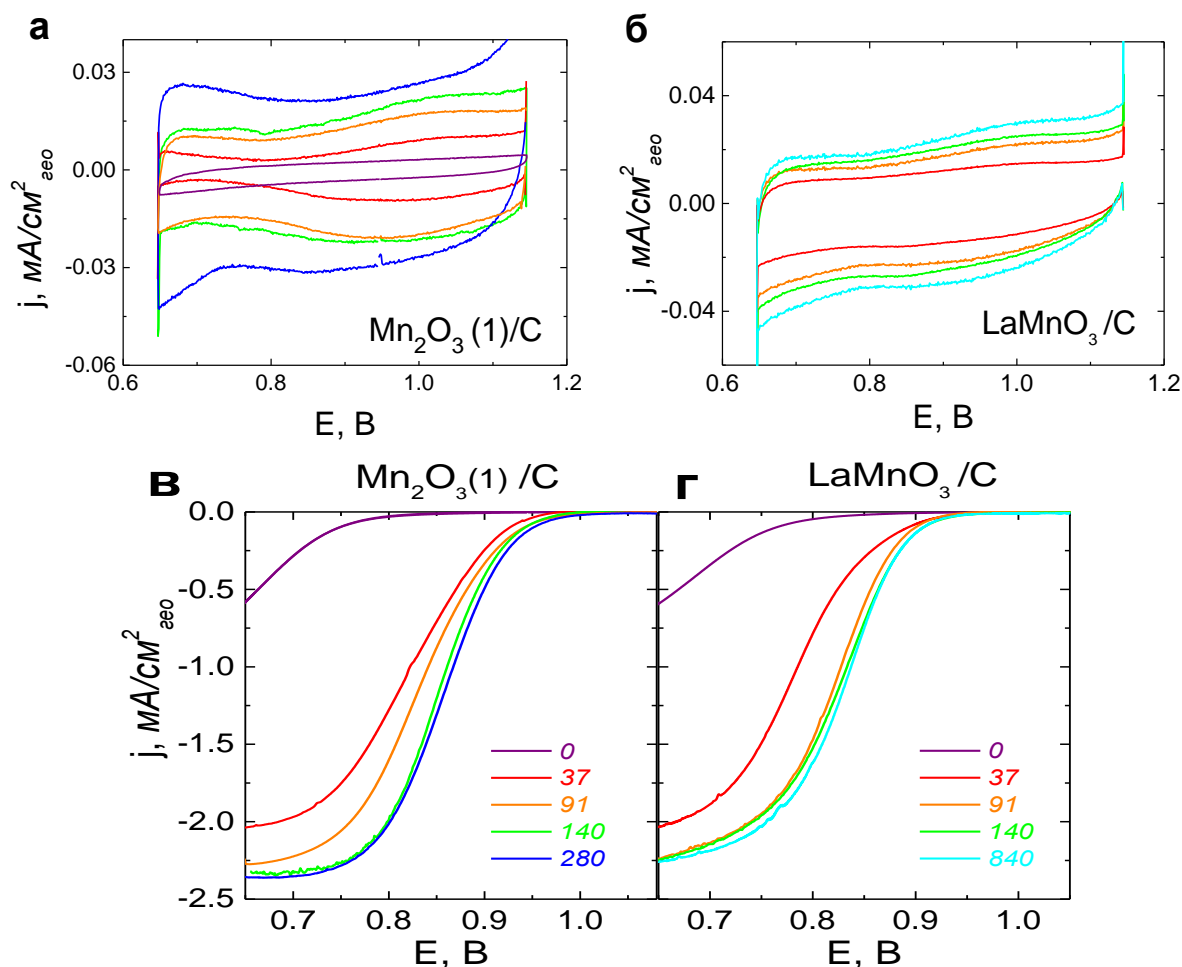


Рисунок 3.23 Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)/\text{C}$ (а, в), LaMnO_3/C (б, г) композициями в деаэрированном (а, б) и в насыщенном кислородом (в, г) растворе 1 М NaOH. Загрузка: 0 $\mu\text{г}/\text{см}^2$ С (S-152) (фиолетовая линия), 37 $\mu\text{г}/\text{см}^2$ С (S-152) (красная линия), 91 $\mu\text{г}/\text{см}^2$ С (S-152) (оранжевая линия), 140 $\mu\text{г}/\text{см}^2$ С (S-152) (салатовая линия), 280 $\mu\text{г}/\text{см}^2$ С (S-152) (синяя линия), 840 $\mu\text{г}/\text{см}^2$ С (S-152) (голубая линия), и 91 $\mu\text{г}/\text{см}^2$ оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания вклада углерода (а, б) и на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе (в, г). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин (б).

3.8.6 Методика измерений для изучения электрокаталитической активности в реакциях превращения пероксида на вдэ

После получения стабильных вольтамперограмм в области от 0.65 – 1.15 В для простых оксидов и в более широком интервале потенциалов в случае серий LaCoO_3 и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ в растворе фона реакции превращения пероксида изучали без извлечения электродов. В раствор по каплям

добавляли необходимое количество H_2O_2 при перемешивании в токе азота и вращали электрод со скоростью 400 об/мин в течение 1 минуты, затем начинали электрохимические измерения при скоростях вращения 400-2500 об/мин с возвращением в конце серии к 400 об/мин, чтобы проверить стабильность катализатора (Рис. (3.24)). Регистрировали по два цикла при каждой скорости вращения. Затем добавляли следующую порцию пероксида. При переходе к каждой следующей концентрации в раствор вводили новую порцию пероксида микропипеткой через носик для «водяного затвора» при непрерывном барботировании азота.

На рисунке (3.25) на примере перовскита марганца показано, как влияет предварительное механическое перемешивание на утилизацию оксида в композиции.

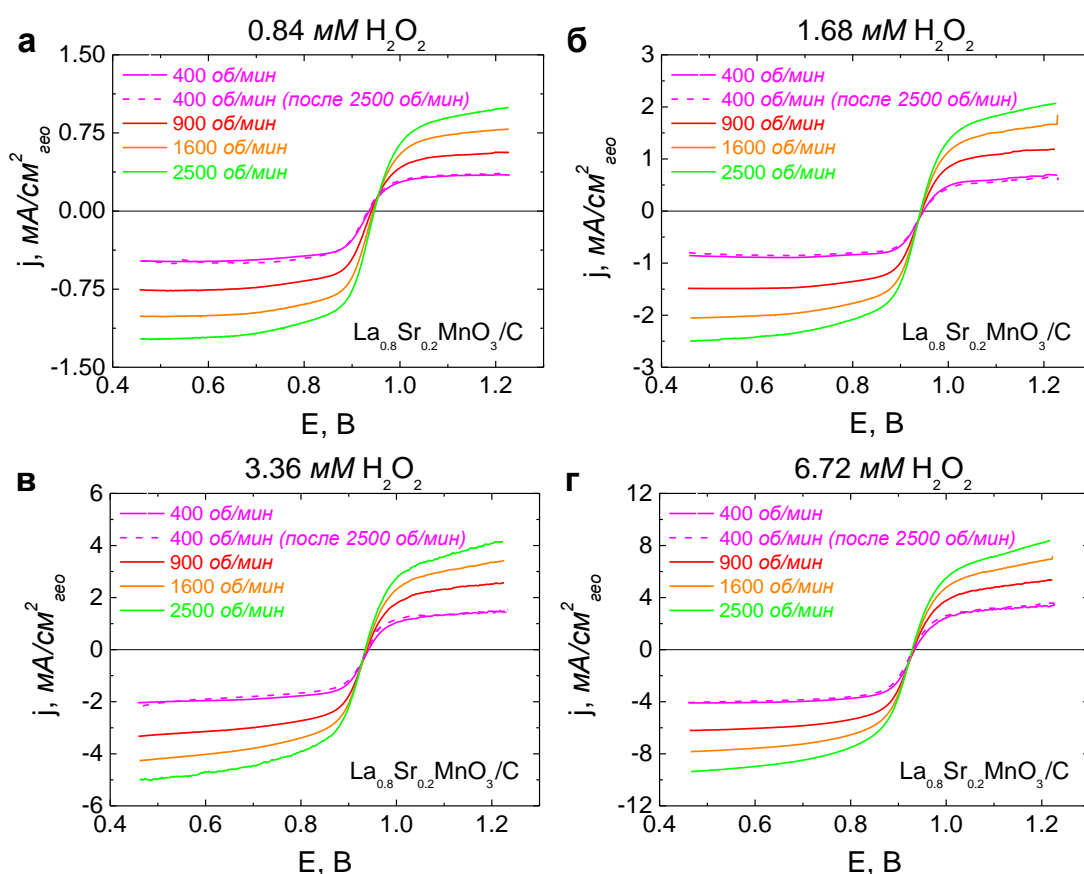


Рисунок 3.24 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоуглеродном электроде с нанесенной $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{C}$ композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH + H_2O_2 . Загрузка: 91 мкг/см² C (S-152), 74 мкг/см² $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

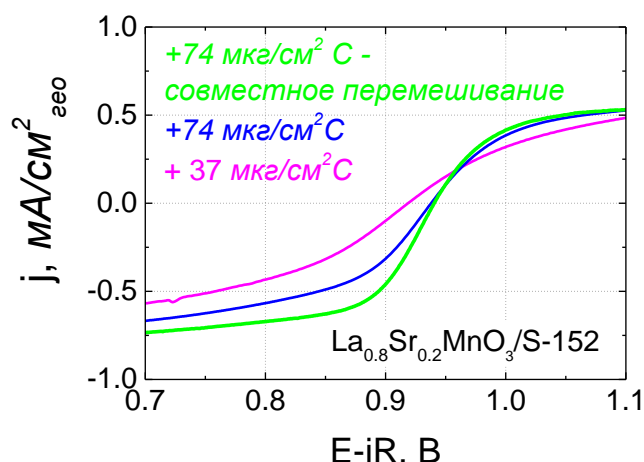


Рисунок 3.25 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоуглеродном электроде с нанесенной $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{C}$ композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH + 0.84 мМ H_2O_2 . Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Загрузка: 74 мкг/см² С (S-152) (салатовая и синяя линии), 37 мкг/см² (линия цвета фуксия). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин.

По сравнению с поляризационными кривыми в насыщенном кислородом растворе, кривые превращений пероксида демонстрируют более выраженный гистерезис прямого и обратного хода (Рис. (3.26)).

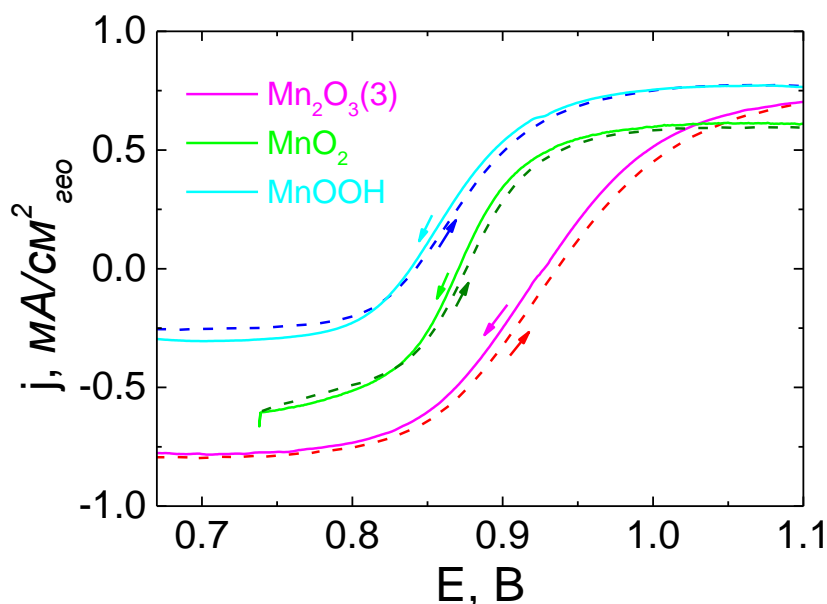


Рисунок 3.26 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоуглеродном электроде с нанесенными оксид марганца/углеродными композициями в деаэрированном растворе 1 М NaOH + 0.84 мМ H_2O_2 . Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. Различие в катодных пределах потенциала обусловлено различиями в устойчивости оксидов.

3.8.7 Методика измерений на вдэ с кольцом

В конструкции вдэ с кольцом на кольцо подается потенциал, обеспечивающий окисление образующегося на диске промежуточного продукта HO_2^- , что позволяет количественно его определить:

- ток на диске состоит из тока превращения O_2 в OH^- и в HO_2^- [136]:

$$I_{\text{д}} = I_{\text{OH}^-} + I_{\text{HO}_2^-} \quad ; \quad (3.4)$$

- $I_{\text{HO}_2^-}$ может быть определен из тока на кольце, деленного на фактор N:

$$I_{\text{HO}_2^-} = \frac{I_{\text{к}}}{N} \quad ; \quad (3.5)$$

- соответственно, можно найти выход пероксида:

$$\text{выход } \text{HO}_2^-, \% = 100 \frac{2 \frac{I_{\text{к}}}{N}}{I_{\text{д}} + \frac{I_{\text{к}}}{N}} \quad . \quad (3.6)$$

Поскольку при расчете выхода HO_2^- приводится деление на величину N как тока на кольце, так и тока на диске, при потенциалах, при которых токи на кольце или на диске близки к нулю, ошибка определения выхода пероксида резко увеличивается.

Эксперимент проводили в ячейке с 1 М раствором NaOH, деаэрированным азотом. Вольтамперограммы на диске регистрировали от 0.65 до 1.15 В (10 циклов) при 10 мВ/с, для избавления от загрязнений на кольце на нем проводили циклирование потенциала в интервале от 0.13 до 1.23 В не менее 100 циклов при 100 мВ/с. Далее ячейку продували кислородом в течение 45 минут, переводили Autolab в режим бипотенциостата и регистрировали циклические вольтамперограммы в пределах потенциала от 0.65 до 1.15 В при 10 мВ/с и скорости вращения от 400 до 2500 об/с, потенциал на кольце составлял +1.23 В.

3.8.8 Калибровка вращающегося дискового электрода с кольцом

Для количественного определения выхода HO_2^- определяли фактор N, который теоретически рассчитывали из радиусов диска и кольца [136], а экспериментально измеряли с использованием редокс-пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/$

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. В этом случае N находится как отношение тока на диске к току на кольце:

Для определения экспериментального значения N сначала дисковый электрод с кольцом был погружен в 1 М раствор NaOH , и вольтамперограммы регистрировали от 0.65 до 1.15 В на диске и от 0.13 до 1.23 В на кольце (Рис.3.27). Затем электрод был перенесен в ячейку, содержащую раствор 1 М NaOH + 10 мМ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, деаэрированный азотом, и вольтамперограммы регистрировали сначала без вращения на диске в интервале потенциалов от 0.98 до 1.53 В, затем в том же интервале при скоростях вращения от 400 до 2500 и потенциале кольца +1.48 В.

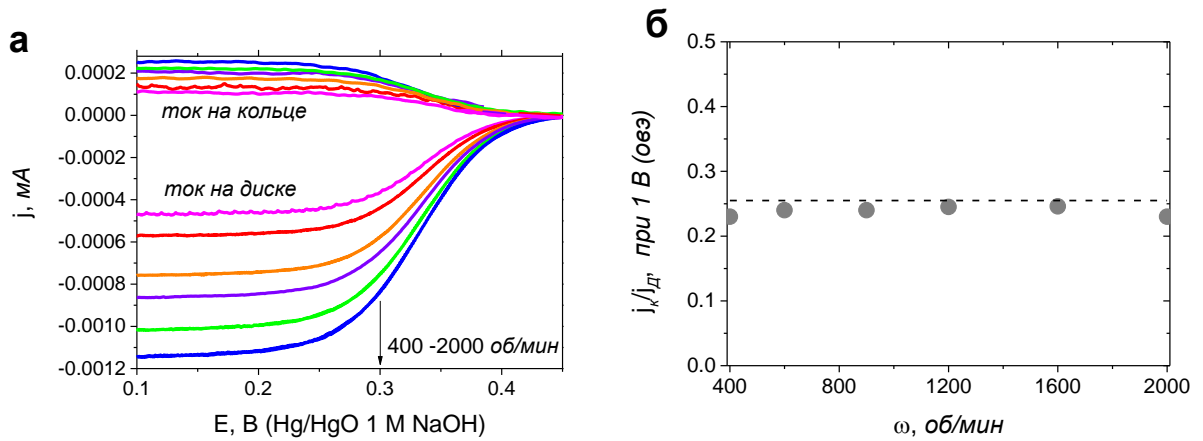


Рисунок 3.27 Поляризационные кривые на дисковом стеклоглеродном электроде с Pt кольцом с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(4)/\text{C}$ композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH + 10 мМ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (а) и зависимость соотношения тока на диске к току на кольце от скорости вращения (б). Загрузка: 91 $\text{мкг}/\text{см}^2$ С (S-152), 91 $\text{мкг}/\text{см}^2$ $\text{Mn}_2\text{O}_3(4)$. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Потенциал кольца +1.48 В.

$$N = -\frac{I_{\text{к}}}{I_{\text{д}}} \quad (3.7)$$

Теоретическое значение N , равное 0.255, можно рассчитать, зная геометрические параметры электрода (см. Раздел (3.7.3)) по формулам [136]:

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{\frac{2}{3}}[1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{\frac{2}{3}} \left\{ 1 - F\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)(1 + \alpha + \beta)\right] \right\} \quad (3.8)$$

$$F(\theta) = \left(\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\right) \ln \left\{ \frac{\left(1 + \theta^{\frac{1}{3}}\right)^3}{1 + \theta} \right\} + \frac{3}{2\pi} \arctan \left(\frac{2\theta^{\frac{1}{3}} - 1}{\frac{1}{3^{\frac{1}{2}}}} \right) + \frac{1}{4} \quad (3.9)$$

$$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1 \quad (3.10)$$

$$\beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 \quad (3.11)$$

Обозначение θ используется для аргумента функции F в уравнении (3.9).

3.8.9 Методика изучения восстановительной деградации образцов

Для изучения восстановительной деградации образцов катодную границу потенциала циклирования смещали с шагом 50 мВ до 0.15 В для перовскитов и до 0.35 В для простых оксидов марганца, которые перестают быть стабильными при более положительных значениях потенциала, и регистрировали вольтамперограммы (на рисунке (3.28) приведен пример для $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$, более подробно см. Раздел (4.4)). Далее возвращались к стандартным пределам потенциалов (от 0.65 до 1.15 В) и фиксировали изменения в поведении оксида в растворе фона по изменениям ЦВА, затем ячейку продували кислородом в течение 45 минут и регистрировали ЦВА при скорости вращения 900 об/мин (Рис. (3.29)).

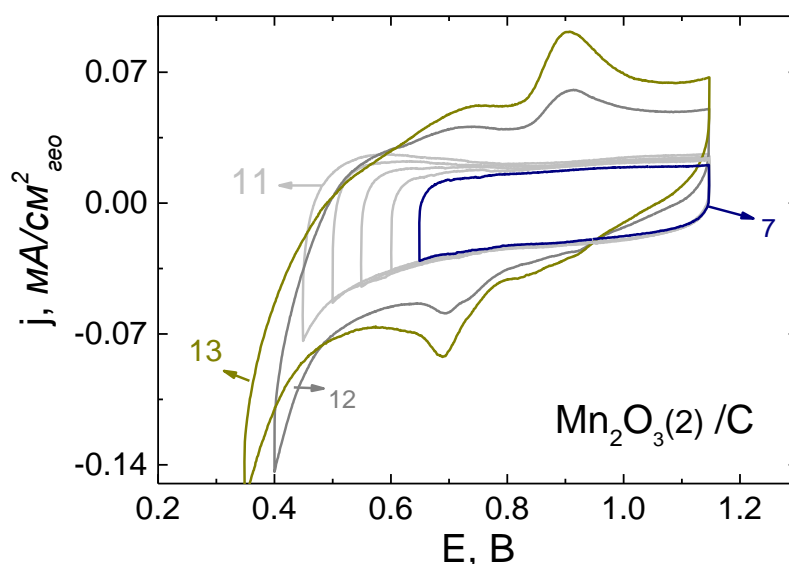


Рисунок 3.28 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)/\text{C}$ композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² C (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Номера указывают на последовательные циклы.

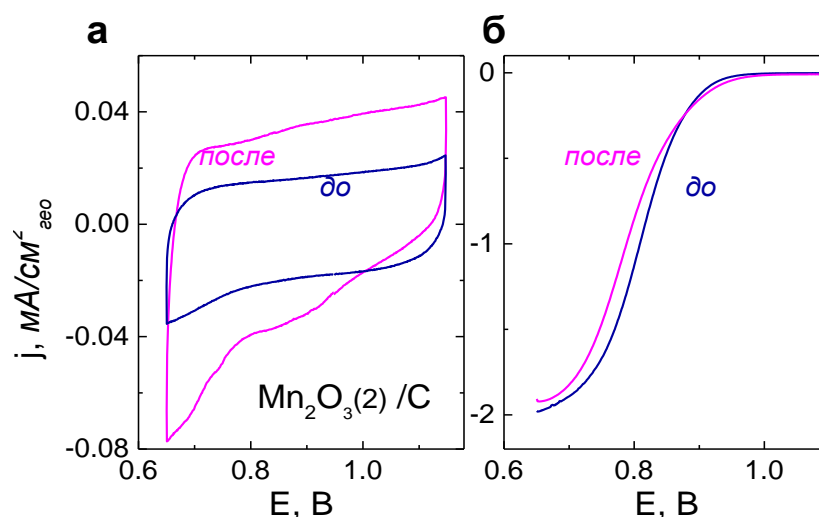


Рисунок 3.29 Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)/\text{C}$ композицией в деаэрированном (а) и в насыщенном кислородом (б) растворе 1 М NaOH. Загрузка катализатора: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода (а) и на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика фонового раствора (б). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин (б).

3.8.10 Методика изучения стабильности оксид/углеродных катализаторов в присутствии кислорода и пероксида водорода

Для изучения стабильности образцов в кислород-содержащем растворе и в растворе с добавкой H_2O_2 после регистрации соответствующих поляризационных кривых рабочий электрод переносили в ячейку с фоновым раствором, после чего регистрировали ЦВА, затем сравнивали данные до и после измерений (подробнее см. Раздел (4.4)). В случае изучения превращений пероксида после этого добавляли 0.84 мМ H_2O_2 и проверяли изменилась или нет активность катализатора.

3.8.11 Методика изучения электрохимической стабильности при постоянном потенциале

Для измерения были использованы две электрохимические ячейки, заполненные 0.1 М КОН электролитом, одну деаэрировали азотом, другая была насыщена кислородом.

После деаэрирования раствора азотом (примерно 60 минут) циклические вольтамперограммы регистрировали от бестокового потенциала

в интервале потенциалов от 0.63 до 1.13 В при 10 мВ/с (10 циклов). Затем рабочий электрод был перенесен в ячейку с O_2 -насыщенным 0.1 М КОН (кислород продували через электролит в течение 45 минут, чтобы получить насыщенный раствор), и вольтамперограммы регистрировали в интервале потенциалов от 0.63 до 1.13 В при 10 мВ/с и 900 об/мин (2 цикла).

Для изучения стабильности оксида при разных потенциалах рабочий электрод помещали обратно в ячейку, содержащую деаэрированный 0.1 М раствор КОН, и хроноамперометрический эксперимент проводили (без вращения) в течение 1800 с при выбранном потенциале, сразу же после этого циклические вольтамперограммы регистрировали от бестокового потенциала в интервале потенциалов от 0.63 до 1.13 В при 10 мВ/с (2 цикла). Далее, рабочий электрод был помещен в ячейку, содержащую насыщенный кислородом 0.1 М КОН, и вольтамперограммы регистрировали в интервале потенциалов от 0.63 до 1.13 В при 10 мВ/с и 900 об/мин (2 цикла) для того, чтобы проверить зависит ли активность от длительной поляризации при постоянном потенциале.

Для изучения стабильности катализатора в кислород-содержащем растворе сразу же после эксперимента на вращающемся дисковом электроде с кольцом в той же самой ячейке (O_2 -насыщенный 0.1 М раствор КОН) был проведен хроноамперометрический эксперимент (без вращения) при заданном потенциале в течение 1800 с. Затем рабочий электрод был помещен обратно в ячейку с деаэрированным раствором, и ЦВА (2 цикла) регистрировали от +0.63 В и 1.13 В начиная от 0.93 В при скорости развертки 10 мВ/с. Далее, рабочий электрод был помещен в ячейку, содержащую 0.1 М КОН электролит, насыщенный кислородом, и вольтамперограммы регистрировали в интервале потенциалов от 0.63 до 1.13 В при 10 мВ/с и 900 об/мин (2 цикла).

На рисунке (3.30) приведен пример ЦВА в растворе фона и в насыщенном кислородом 0.1 М КОН до и после выдержки при потенциале, близком к потенциалу разомкнутой цепи.

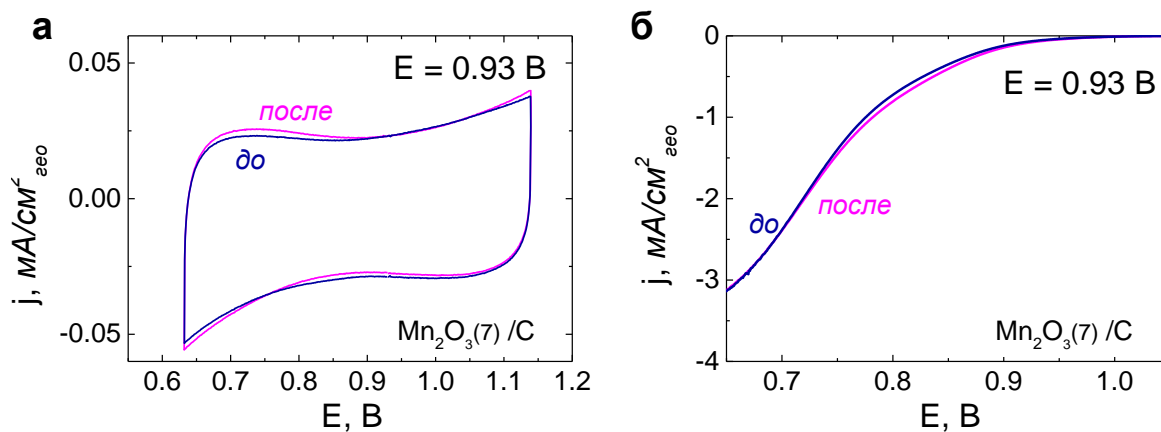


Рисунок 3. 30 Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(7)/\text{C}$ композицией в деаэрированном (а) и в насыщенном кислородом (б) растворе 0.1 М КОН. Загрузка катализатора: 91 мкг/см² С (S-176), 91 мкг/см² $\text{Mn}_2\text{O}_3(7)$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода (а) и на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика фонового раствора. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин (б).

3.8.12 Методика приготовления образцов для исследования стабильности при постоянном потенциале методом РФЭС

На стеклоуглеродный электрод нанесли слой катализатора по методике, описанной выше (раздел (3.4)). Затем регистрировали вольтамперограммы в интервале потенциалов от 0.43 до 1.23 В в 1 М NaOH при 10 мВ/с (10 циклов), после чего электрод перенесли в ячейку с 1 М раствором NaOH, насыщенным кислородом, и регистрировали вольтамперограммы в том же интервале при 10 мВ/с и 900 об/мин (2 цикла), затем выдерживали при 0.78 В в течение 180 минут при 900 об/мин, после чего переносили электрод в раствор фона и регистрировали вольтамперограммы при начальных условиях. Для того, чтобы выяснить, как изменилась активность, перемещали электрод в ячейку с 1 М раствором NaOH, насыщенным кислородом, и регистрировали ЦВА при 10 мВ/с и 900 об/мин (2 цикла). Далее электроды извлекали из ячейки, ополаскивали водой, и стеклоуглеродные стержни с нанесенным катализатором до и после электрохимических измерений передавали на РФЭС анализ (см. Раздел (3.5)).

3.8.13 Методика изучения окислительной деградации образцов

Для изучения окислительной деградации образцов сначала регистрировали ЦВА в растворе фона в интервале потенциалов от 0.65 до 1.15 В (10 циклов), затем после насыщения раствора кислородом регистрировали поляризационные кривые при 900 об/мин (2 цикла) по методикам, описанным в разделах (3.8.1) и (3.8.4), соответственно. Далее смещали анодную границу потенциала до 1.53 В и регистрировали 5 циклов при 900 об/мин и 10мВ/с. Далее электрод перемещали в ячейку с раствором фона и регистрировали ЦВА. По различиям ЦВА в растворе фона и первого и пятого циклов поляризационных кривых в насыщенном кислородом растворе судили о стабильности катализатора (подробнее см. Раздел (4.3)).

3.9 Эксперименты с LaCoO_3

В процессе отработки методики и выбора катализаторов исследовали также LaCoO_3 . На его примере был решен ряд частных методических задач.

Было найдено, что свойства углеродного связующего могут влиять на количество активных центров (можно оценить из ЦВА в фоне) и активность композиционного катализатора (Рис. (3.31)), поэтому одной из задач настоящего исследования является изучение влияния типа углеродного материала на поведение композиций.

Представленные в настоящем разделе методические результаты показывают, что используемые приемы приготовления электродов и проведения электрохимических экспериментов позволяют обеспечить удовлетворительную воспроизводимость и надежность данных при использовании электродов, приготовленных из разных суспензий. Это позволяет корректно сопоставлять сведения о каталитической активности оксидов с разными кристаллическими структурами. Представленные ниже результаты приведены для марганец-содержащих оксидов.

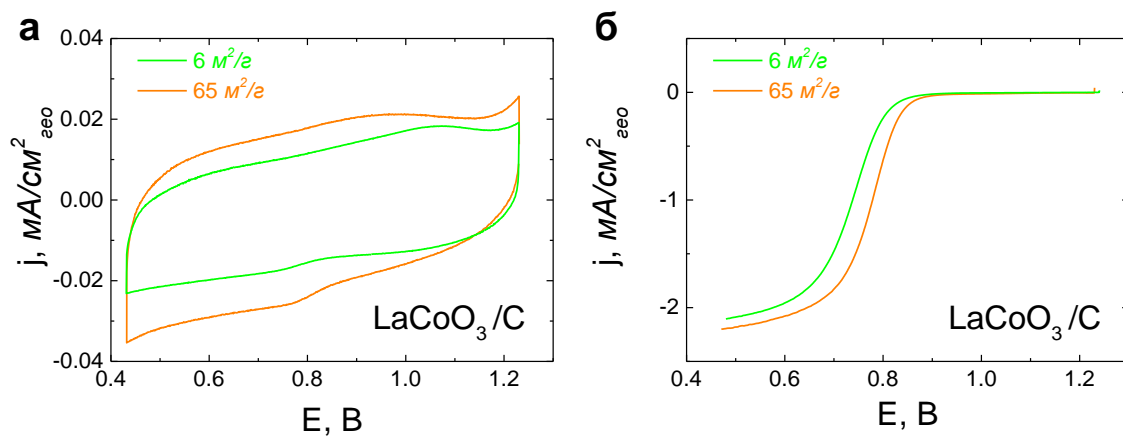


Рисунок 3.31 Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной LaCoO_3/C композицией в деаэрированном (а) и в насыщенном кислородом (б) растворе 1 М NaOH. Загрузка: 37 мкг/см^2 С (S-152 (оранжевая линия), S-176 (салатовая линия)) , 91 мкг/см^2 LaCoO_3 . Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода (а) и на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика фонового раствора. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин (б).

4. Обсуждение результатов

4.1 Влияние кристаллической структуры оксидов марганца на их электрокаталитическое поведение

4.1.1 Редокс-переход Mn(III)/Mn(IV) и полные заряды поверхности

Литературные данные о редокс-переходах Mn(IV)/Mn(III) на поверхности оксидов [11,40,52,59,69] немногочисленны. Практически нет таких данных, полученных в одинаковых экспериментальных условиях, для серий оксидов с разной кристаллической структурой. В тоже время влияние кристаллической структуры оксидов марганца на кинетику восстановления кислорода нельзя обсуждать в отрыве от характеристики электрохимического поведения оксидов в растворе фона (то есть характеристики реакционного слоя, в котором степень окисления марганца может изменяться при изменении потенциала). В настоящем подразделе рассматриваются редокс-переходы на поверхности для серии оксидов марганца (Mn_2O_3 , MnO_2 , $MnOOH$, Mn_3O_4 , Mn-содержащие перовскиты) в 1 М NaOH.

Выбор катодного предела для определения области потенциалов, в которой исследуемые оксиды марганца стабильны, осуществлялся путем последовательного уменьшения катодного предела потенциала с шагом 50 мВ. Из рисунка (4.1.1) видно (а также будет показано в разделе (4.3) для более широкой области потенциалов), что необратимое катодное восстановление простых оксидов марганца начинается при более высоких потенциалах, чем для марганец-содержащих перовскитов. Потенциал катодной границы циклирования 0.43 В, применяемый в работах [40,69], не позволяет обеспечить устойчивость простых оксидов марганца, особенно для MnO_2 . Анодные и катодные пики обратимого редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) (см. Раздел (2.3.1)) отсутствуют в начальных циклах (при измерении в узком интервале потенциалов) и появляются только при потенциалах катодной границы циклирования 0.65 В (для Mn_2O_3). Переходы Mn(IV)/Mn(III) на марганец-содержащих перовскитах менее выражены, чем в [40,69], что связано с использованием потенциала анодной границы

циклирования 1.15 В (вместо 1.23 В), но на их положение это не повлияло. Редокс-переходы Mn(III)/Mn(II) менее обратимы в случае простых оксидов марганца, а пик на обратном ходе ЦВА менее выражен или отсутствует (подробнее см. Раздел (4.3)).

Для сопоставления удельных зарядов, а также для дальнейшего изучения реакции восстановления кислорода и пероксида водорода на разных оксидах марганца был выбран катодный предел потенциала 0.63 – 0.65 В, так как регистрируемые редокс-переходы Mn(IV)/Mn(III) являются обратимыми в этой области потенциалов на всех материалах кроме MnO₂. В случае MnO₂ пики на кривых в области стабильности (катодный предел до 0.75 В) выражены слабо, и редокс-переход Mn(IV)/Mn(III) начинается при менее положительных значениях потенциала, поэтому для MnO₂ использовали значение катодного предела потенциала 0.65 В, предполагая, что продолжительность экспериментов невелика.

Mn₂O₃, синтезированные по разным методикам, использовали для исследования роли морфологии и дисперсности. Рассмотрим подробнее их ЦВА в области потенциалов {0.65;1.15} В. Все образцы стабильны в исследуемой области потенциалов. Также на всех образцах, кроме Mn₂O₃(2) и Mn₂O₃(6), регистрируются редокс-переходы Mn(IV)/Mn(III). Обратимые редокс-переходы Mn(IV)/Mn(III) на Mn₂O₃(2) и Mn₂O₃(6) проявляются при более низких значениях катодной границы циклирования (см. «Вставки» на рисунке (4.1.2 б, е)).

Значения зарядов и формальных потенциалов Mn(IV)/Mn(III) приведены в таблице (4.1.1). Прежде всего, стоит отметить, что для всех оксидов марганца, кроме допированного перовскита марганца La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃, значения зарядов, определенные экспериментально, оказались меньше ожидаемых для перезарядки всех поверхностных атомов Mn, если их количество оценивать из объемной плотности атомов марганца (Табл. (2.5)). Это различие может быть связано с локализацией некоторых атомов Mn вне плоскости поверхности. Другой причиной может быть выбор недостаточно

высокого анодного предела потенциала, при котором не все атомы Mn(III) могут превратиться в Mn(IV).

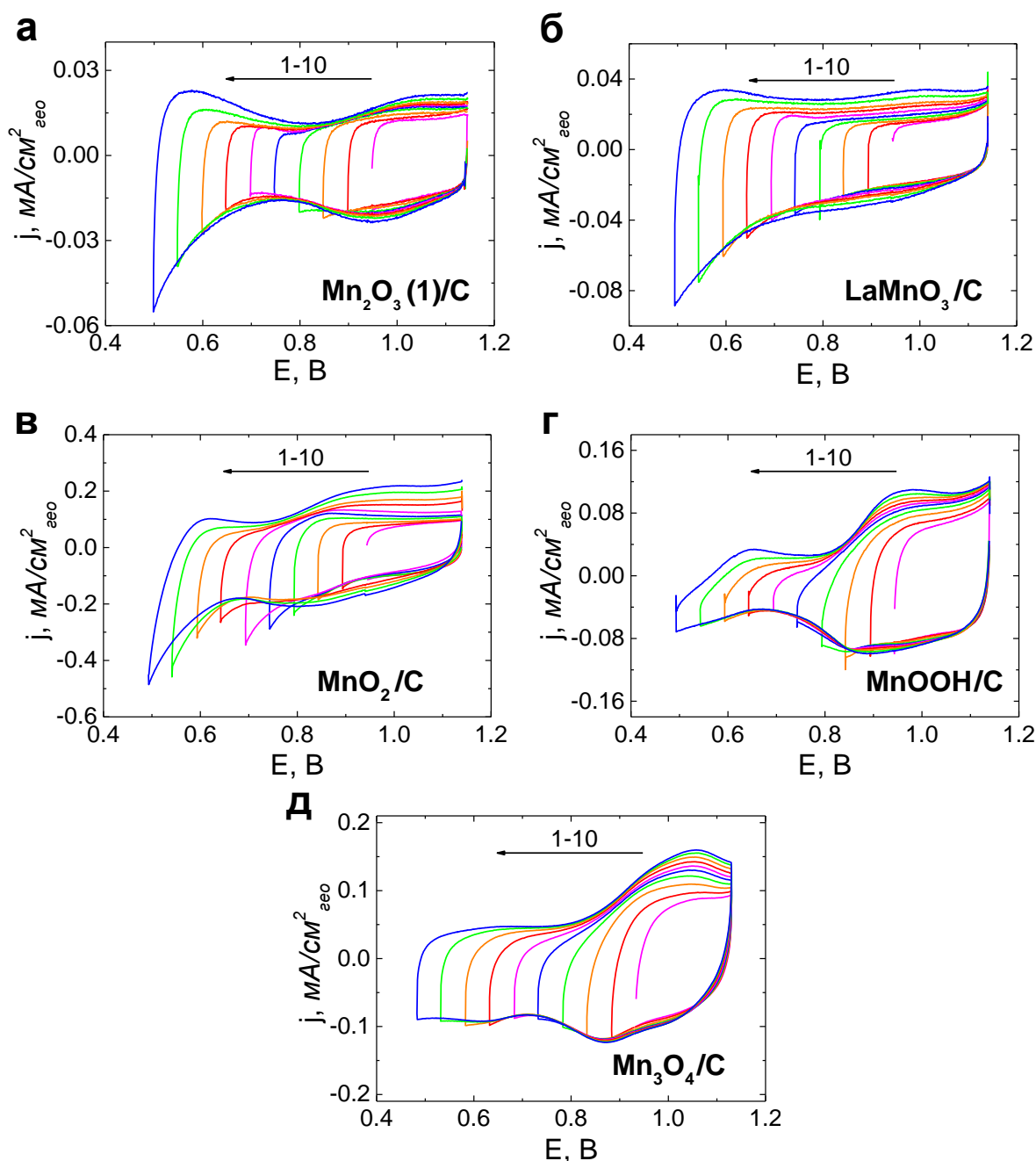


Рисунок 4.1.1 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)/\text{C}$ (а), LaMnO_3/C (б), MnO_2/C (в), MnOOH/C (г), $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ (д) композициями в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания вклада углерода (см. Подраздел (3.8.2)). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. 1-10 – номера последовательных циклов с расширяющимся интервалом (катодная граница смещалась с шагом 50 мВ).

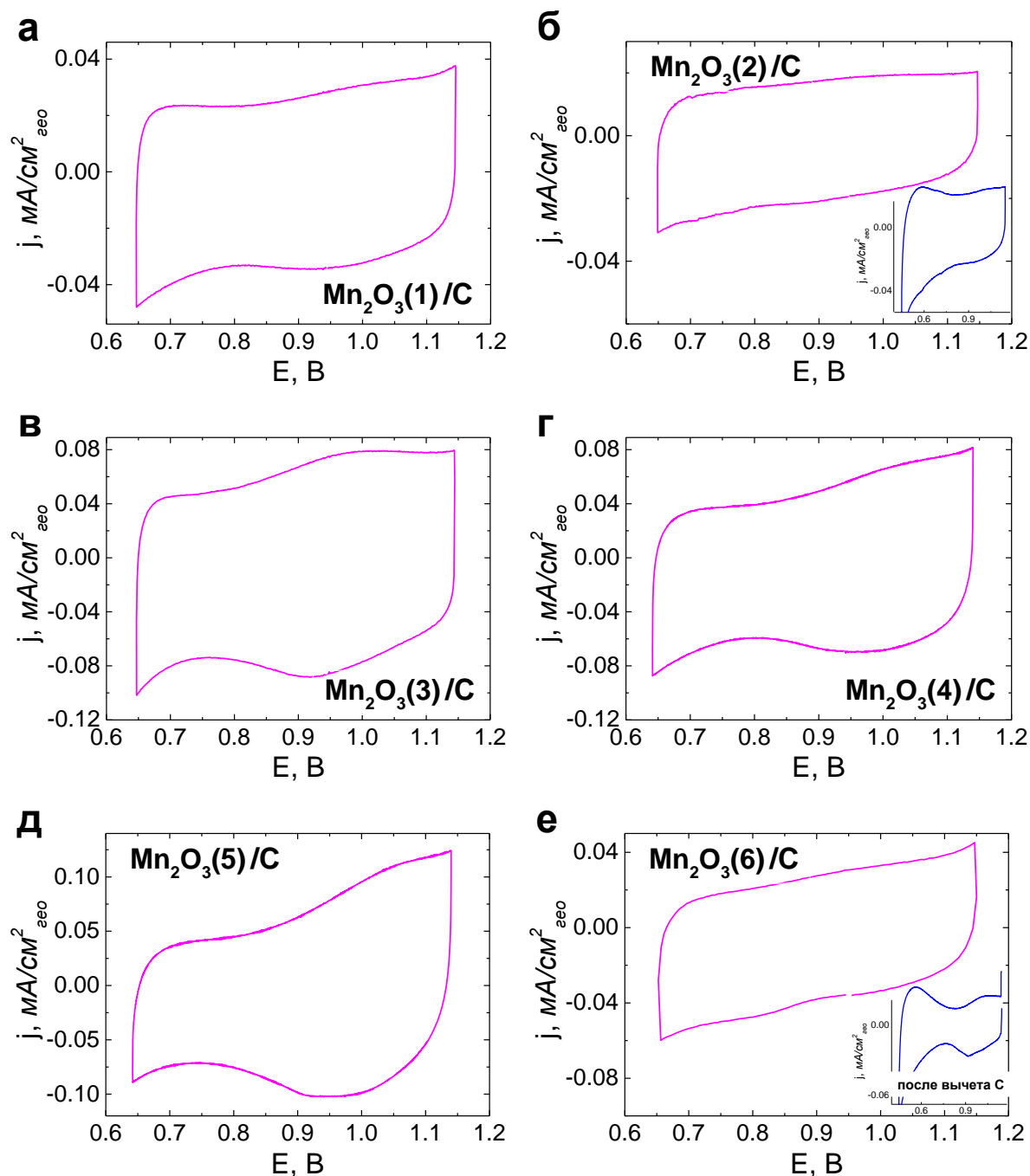


Рисунок 4.1.2 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² C (S-152), 91 мкг/см² Mn_2O_3 . Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода (без вычитания вклада углерода). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. В случае $\text{Mn}_2\text{O}_3(6)$ использовался углерод С (S-152(2)).

Влияние выбора катодного предела потенциала на величину полного заряда показано на примере $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$ на рисунке (4.1.3). При расчете заряда из кривой с катодным пределом 0.45 В в той же области потенциалов {0.65;1.15} В происходит его увеличение на ~20 %. Использование такого низкого катодного предела возможно не для всех оксидов марганца из-за

менее обратимого перехода Mn(III)/Mn(II). Более высокие Q получаются при интегрировании в более широкой области потенциалов (например, {0.5;1.15} В), однако при этих потенциалах уже нельзя исключить вклада от перехода Mn(III)/Mn(II) в рассчитанную величину заряда.

Таблица 4.1.1 Значения средних зарядов, предельно возможной величины заряда $Q_{\text{макс}}$, заряда на внешней поверхности $Q_{\text{мин}}$ в (мКл/см²_{окс}) и формальных потенциалов для оксидов марганца.

| Материал | Средние значения зарядов, рассчитанные для интервала потенциалов ³ {0.65;1.15} В | Q_1 (значения затрат заряда на перезарядку монослоя, рассчитанные по данным таблицы (2.5)) | $Q_{\text{мин}}$ ⁴ | $Q_{\text{макс}}$ ⁵ | $E_{\text{ф}}$, В |
|--|---|--|-------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| Mn ₂ O ₃ (1) | 0.112 ± 0.006 | 0.180 | 0.086 | 0.23 /0.138 | 0.99 ± 0.02 |
| Mn ₂ O ₃ (2) | 0.111 ± 0.009 | 0.180 | - | - | 0.96 ± 0.02 |
| Mn ₂ O ₃ (3) | 0.111 ± 0.001 | 0.180 | 0.090 | 0.162 /0.123 | 0.96 ± 0.02 |
| Mn ₂ O ₃ (4) | 0.096 ± 0.001 | 0.180 | - | - | 1.01 ± 0.02 |
| Mn ₂ O ₃ (5) | 0.133 ± 0.001 | 0.180 | - | - | 1.01 ± 0.02 |
| Mn ₂ O ₃ (6) | 0.096 ± 0.003 | 0.180 | - | - | 0.97 ± 0.02 |
| MnO ₂ | 0.135 ± 0.001 | 0.174 | 0.096 | 0.27 /0.15 | 0.88 ± 0.02 |
| Mn ₃ O ₄ | 0.290 ± 0.002 | 0.180 | - | - | 0.95 ± 0.02 |
| MnOOH | 0.081 ± 0.001 | 0.153 | 0.037 | 0.145 | 0.90 ± 0.02 |
| LaMnO ₃ | 0.080 ± 0.002 | 0.103 | 0.08 | 0.2 /0.115 | 0.93 ± 0.02 |
| PrMnO ₃ | 0.084 ± 0.002 | 0.103 | - | - | 0.92 ± 0.02 |
| La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ | 0.102 ± 0.001 | 0.103 | - | - | 0.93 ± 0.02 |

Для оксидов марганца Mn₂O₃ значения зарядов изменяются от 0.096 (Mn₂O₃(4)) до 0.133 мКл/см²_{окс} (Mn₂O₃(6) и Mn₂O₃(5)), соответственно. Стоит отметить, что образцы Mn₂O₃(4) и Mn₂O₃(5) получены по одной методике и имеют близкие удельные поверхности. Значения же Q для образцов Mn₂O₃(1), Mn₂O₃(2), Mn₂O₃(3) близки, несмотря на различия морфологии, размеров частиц и площади поверхности (см. Раздел (3.6.1)), а также формы ЦВА.

³При скорости развертки потенциала 10 мВ/с.

⁴ Рассчитаны из ЦВА (Рис. (4.1.4)) и определены по отсечкам на оси $Q_{\text{к}}$ (Рис. (4.1.5)).

⁵ Рассчитаны из ЦВА (Рис. (4.1.4)), $Q_{\text{макс}}$ определены по отсечкам на оси $1/Q_{\text{к}}$ (Рис. (4.1.5)).

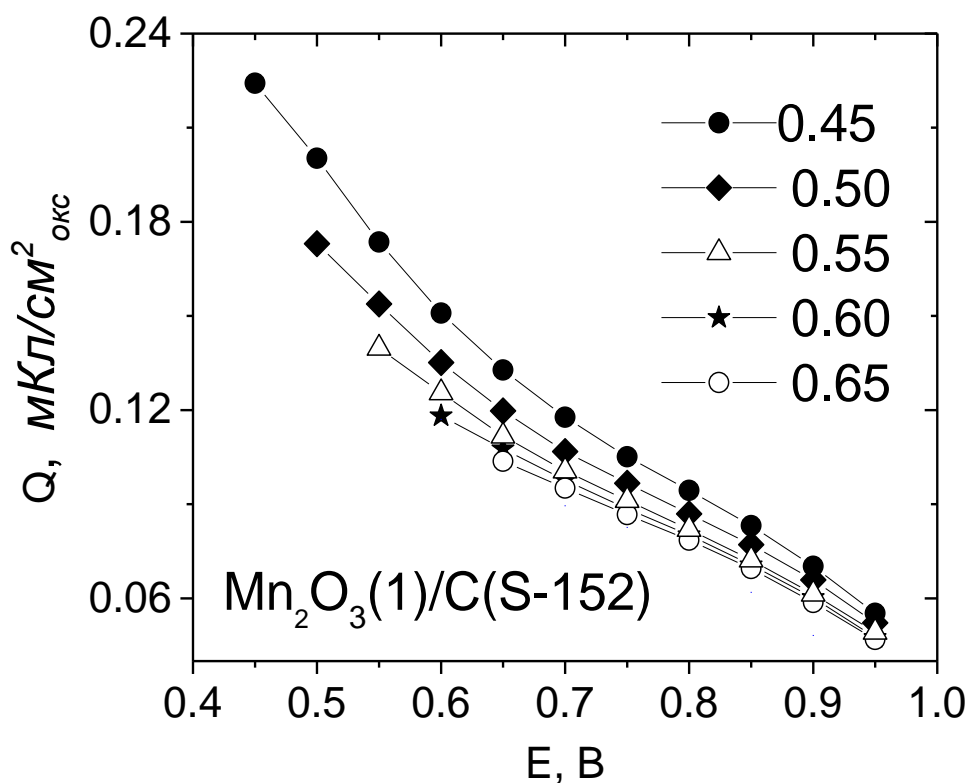


Рисунок 4.1.3 Экспериментальные значения зарядов Q (рассчитанные из ЦВА на рисунке (4.1.1 (а)) по методике, описанной в подразделе (3.8.3)), при различных стартовых катодных потенциалах (указаны на рисунке) для $Mn_2O_3(1)/C$ композиции. Загрузка: $91 \text{ мкг/см}^2 \text{ C (S-152)}$, $91 \text{ мкг/см}^2 \text{ Mn}_2\text{O}_3(1)$.

Несмотря на различия в форме ЦВА, значения формальных потенциалов в пределах достижимой точности для разных материалов Mn_2O_3 близки и составляют от 0.96 до 1.01 В (Табл. (4.1.1)).

В серии исследованных оксидов марганца E_f изменяется от 0.88 В ($MnOOH$, MnO_2) до 1.01 В (Mn_2O_3). E_f Mn-содержащих перовскитов и Mn_3O_4 близки и занимают промежуточное положение (Табл. (4.1.1)). Таким образом, значения формальных потенциалов характеристичны для оксидов с той или иной кристаллической структурой.

Как сообщалось в разделе (2.3), ЦВА на оксидах марганца редко приводятся в работах по электрокатализу оксидами, а те, что приведены, часто зарегистрированы в области потенциалов, в которых данные оксиды неустойчивы. Также не всегда приводится загрузка оксида, что затрудняет сравнение полных зарядов (Табл. (4.1.1)) с аналогичными данными, представленными в литературе. Для перовскитов марганца значения формального потенциала, полученные нами, близки к известным из

литературы [40,69]. Для простых оксидов известные из литературы формальные потенциалы значительно ниже наблюдаемых нами. Однако с учетом условий приведенных в литературе экспериментов вряд ли состав поверхностных слоев этих оксидов соответствует их объемному составу. В условиях наших экспериментов все исследуемые оксиды стабилизированы в областях потенциалов {0.65; 1.15} В. Ниже, в подразделе (4.1.2), будут приведены кривые восстановления кислорода на MnO_2 в областях потенциалов как {0.65; 1.15} В, так и {0.75; 1.15} В с целью оценить влияние возможной восстановительной деградации этого (наименее устойчивого к катодной поляризации) оксида на активность.

На рисунке (4.1.4) представлены циклические вольтамперограммы оксид марганца/углеродных композиций при скоростях развертки потенциала 3 – 100 мВ/с. Все исследованные оксиды демонстрировали однотипное отклонение от обратимого поведения при низких скоростях развертки потенциала: заряд на катодном (Q_k) ходе оказывался выше, чем на анодном (Q_a). Этот дисбаланс (ранее наблюдавшийся для оксида рутения в [71]), наиболее выраженный для MnO_2 и $Mn_2O_3(1)$, не исчезал полностью, но существенно уменьшался при 100 мВ/с. Для $MnOOH$ и Mn_3O_4 заряд на анодном ходе также зависит от скорости развертки, хотя несколько слабее, чем на катодном ходе.

При самой низкой скорости развертки потенциала (3 мВ/с) для $Mn_2O_3(1)$ достигалось отношение $Q_k/Q_a \sim 2.7$ (Табл. (4.1.2)). Для углерода отношения Q_k/Q_a составляли от 1.03 до 2.08 для скоростей развертки потенциала 100 и 3 мВ/с, соответственно (Рис. (3.16)). Для изучения восстановления кислорода будет использоваться скорость развертки потенциала 10 мВ/с, чтобы заведомо избежать осложнений, связанных с необратимостью перезарядки.

Согласно работе [71], линеаризация в координатах $Q-v^{-0.5}$ позволяет оценить заряд, отвечающий внешней поверхности $Q_{мин}$, а в координатах $1/Q-v^{0.5}$ – заряд, отвечающий предельно возможной величине полного заряда $Q_{макс}$

для всех областей поверхности, включая труднодоступные. Для композиций из дисперсных оксидов аналогичным образом можно оценить вклад медленных процессов перезарядки, в том числе интеркаляции/деинтеркаляции кислорода. Соответствующие значения $Q_{\text{мин}}$ и $Q_{\text{макс}}$, полученные линейризацией точек, определенных из ЦВА (Рис. (4.1.5)), приведены в табл. (4.1.1). Стоит отметить, что полученные значения $Q_{\text{мин}}$ оказываются меньше как рассчитанных значений затрат заряда на перезарядку монослоя, так и средних значений зарядов, определенных из ЦВА (Рис. (4.1.1), для интервала потенциалов {0.65;1.15} В). Для всех оксидов кроме MnOOH наблюдается два наклона на зависимости $1/Q$ от $v^{0.5}$. Сложно судить какая из определенных экстраполяцией величин является более корректной. Однако несмотря на то, что на некоторых оксидах ($\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$, MnO_2 и LaMnO_3) более высокая из определенных величин $Q_{\text{макс}}$ превышает рассчитанное значение Q_1 , а на остальных ($\text{Mn}_2\text{O}_3(3)$ и MnOOH) обе величины $Q_{\text{макс}}$ меньше Q_1 , различие не слишком велико, и можно заключить, что в основном все процессы перезарядки происходят на поверхности.

Таблица 4.1.2 Дисбаланс ($Q_{\text{к}}/Q_{\text{а}}$) заряда на катодном и анодном ходе ЦВА (Рис. (4.3.4)) для оксидов марганца.

| Оксид v (мВ/с) | $Q_{\text{к}} / Q_{\text{а}}$ | | | | | |
|----------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 3 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$ | 2.70 | 1.74 | 1.38 | 1.18 | 1.15 | 1.06 |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(3)$ | 1.60 | 1.33 | 1.19 | 1.09 | 1.07 | 1.02 |
| LaMnO_3 | 1.62 | 1.34 | 1.16 | 1.07 | 1.08 | 1.02 |
| MnO_2 | 2.00 | 1.51 | 1.25 | 1.12 | 1.16 | 1.03 |
| MnOOH | 1.26 | 1.14 | 1.10 | 1.04 | 1.09 | 0.99 |
| Mn_3O_4 | - | - | 1.1 | 1.05 | - | 1.01 |
| C (S-152) | 2.08 | 1.50 | 1.20 | 1.12 | 1.04 | 1.03 |

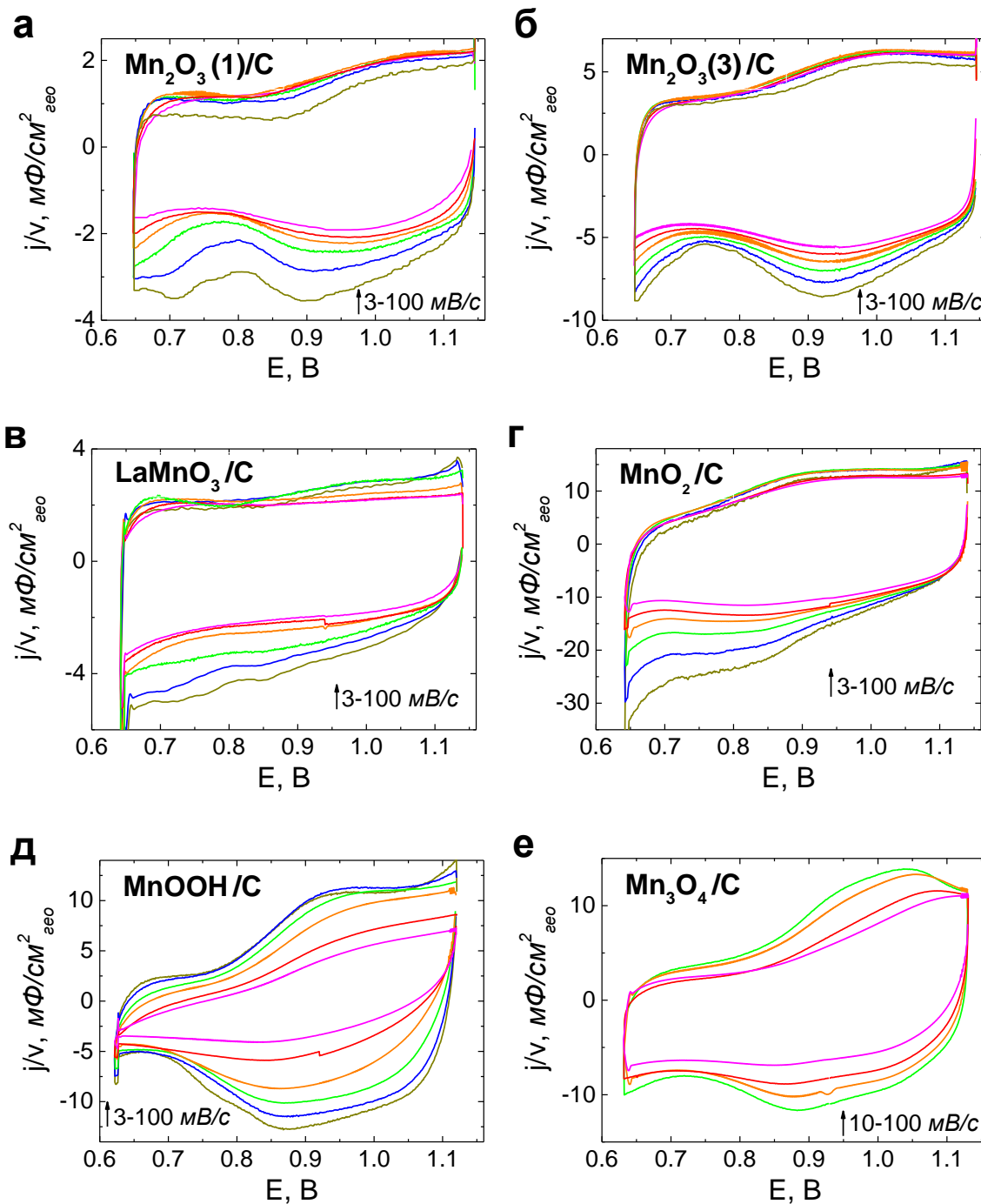


Рисунок 4.1.4 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)/\text{C}$ (а), $\text{Mn}_2\text{O}_3(3)/\text{C}$ (б), LaMnO_3/C (в), MnO_2/C (г), MnOOH/C (д), $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ (е) композициями в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: $91 \text{ мкг}/\text{см}^2 \text{ C}$ (S-152), $91 \text{ мкг}/\text{см}^2$ оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода и скорость развертки потенциала после вычитания вклада углерода.

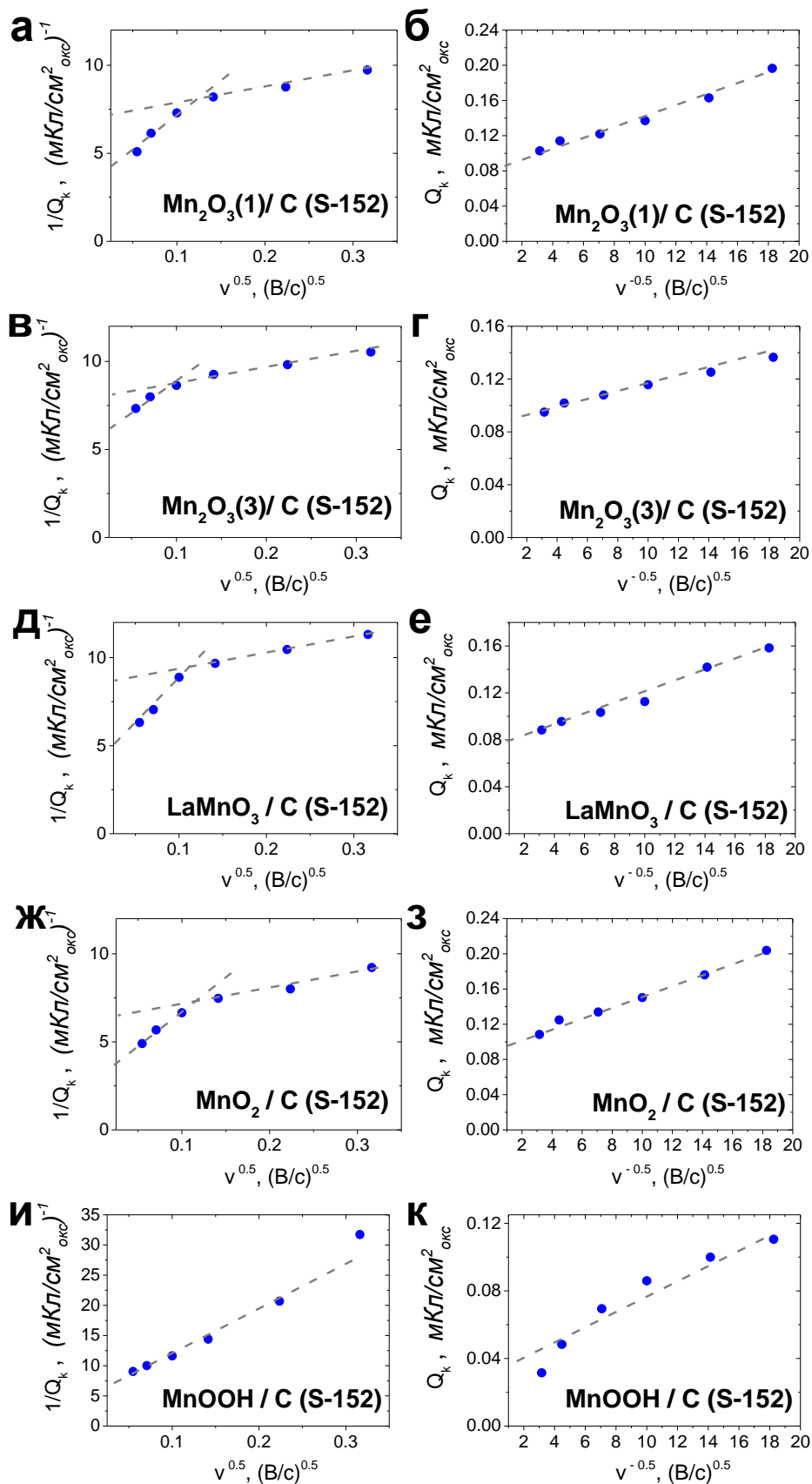


Рисунок 4.1.5 Зависимость обратной величины катодного заряда ($1/Q_k$) для оксидов марганца от корня из скорости развертки потенциала ($v^{0.5}$) (а, в, д, ж, и) и Q_k от $v^{-0.5}$ (б, г, е, з, к). Q_k рассчитан из ЦВА на рисунке (4.1.4) с нормированием тока на геометрическую поверхность электрода и скорость развертки потенциала после вычитания вклада углерода.

Подводя небольшой итог, стоит еще раз подчеркнуть важность проведения экспериментов в области стабильности и необходимость охарактеризования оксидных материалов не только с точки зрения их электрокаталитической активности, о которой пойдет речь в последующих подразделах данной главы, но и их электрохимического поведения в растворе фона. Формальный потенциал $E_{\text{ф}}$ является важной характеристической величиной, зависящей от кристаллической структуры оксида, но чувствительной даже к кратковременной поляризации вне области устойчивости оксида.

4.1.2 Изучение электрокаталитической активности

4.1.2.1 Электрокаталитическая активность в реакции восстановления O_2

На рисунке (4.1.6а) показаны кривые восстановления кислорода, полученные в O_2 -насыщенном 1 М NaOH для обсуждаемой серии. На кривых восстановления кислорода не наблюдается горизонтальной площадки предельного тока в интервале потенциалов, соответствующем области стабильности оксидов. Количественное сопоставление кривых на рисунке (4.1.6) затруднено различиями удельных поверхностей. Для $Mn_2O_3(3)$ видимый потенциал начала восстановления кислорода близок к соответствующему потенциалу для Pt. Анализ зависимости $1/j$ от $\omega^{-1/2}$ для оксидов марганца показывает (Рис. (4.1.7)), что общее количество электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода, близко к 4 для Mn_2O_3 и перовскитов и к 3 для $MnOOH$ и MnO_2 (Табл. (4.1.3)). Согласно работам [11,61,64,68,69,73,75,77], число переносимых электронов на Mn_2O_3 ~3.9, $LaMnO_3$ – 4, $MnOOH$ – 3.5. Для MnO_2 имеется существенный разброс литературных данных – от 2.3 до 3.9, как и для Mn_3O_4 – от 2 до 4 (см. Подраздел (2.3.3), таблица (2.6)), что связано, вероятно, с более высокой чувствительностью этих оксидов к условиям проведения экспериментов.

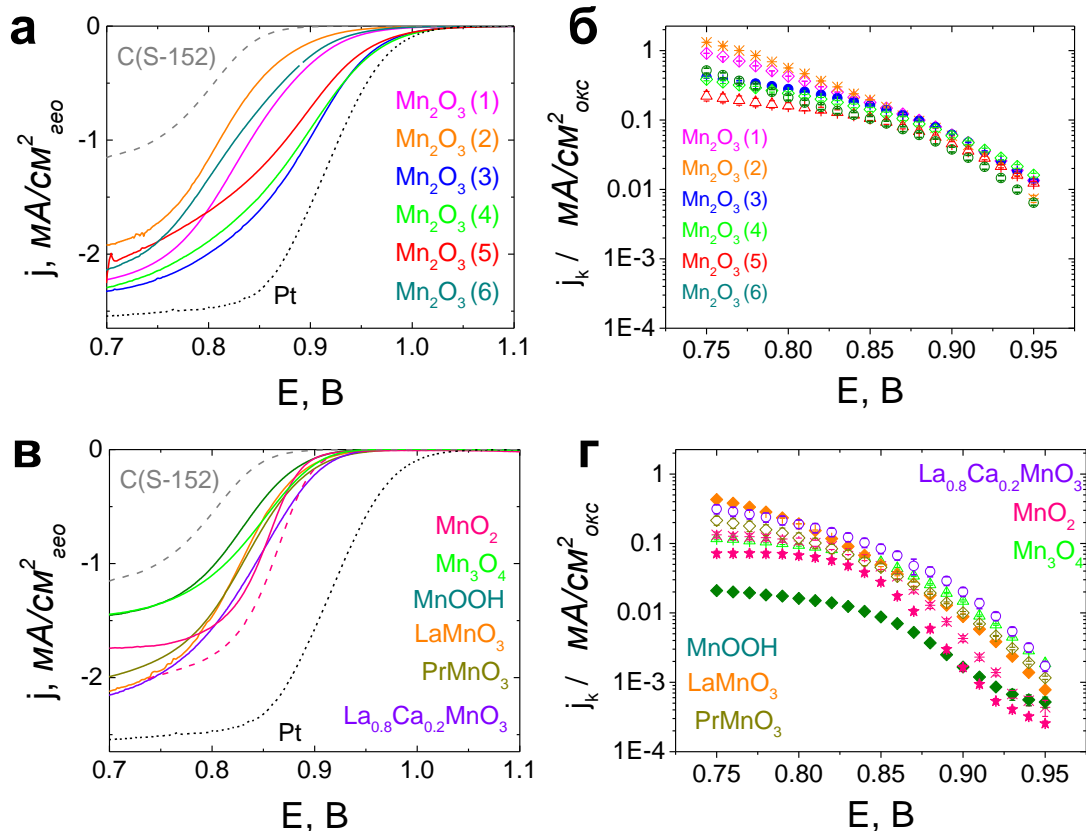


Рисунок 4.1.6 Поляризационные кривые восстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде с нанесенными оксид марганца/углеродными композициями в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH и соответствующие тафельские зависимости скорости восстановления кислорода (б, г). Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе ((а, в)/на истинную поверхность оксида, определенную методом БЭТ (б, г). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. В случае Mn₂O₃(6) использовался углерод Mn₂O₃/C (S-152(2)) с загрузкой 91 мкг/см². Данные для MnO₂ приведены для области потенциалов {0.64; 1.14} В (сплошная линия (в), звездочки (г)), {0.75; 1.15} В (пунктирная линия (в), снежинки (г)).

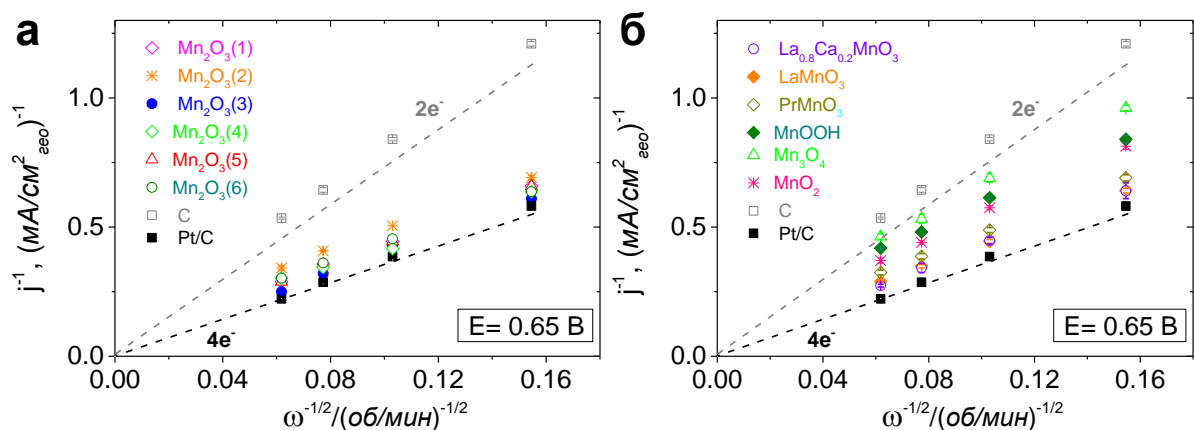


Рисунок 4.1.7 Зависимость величины обратного тока ($1/j$) восстановления кислорода при 0.65 В от величины, обратной корню квадратному из скорости вращения, на оксид марганца/углеродных композициях в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. В случае Mn₂O₃(6) использовался углерод Mn₂O₃/C (S152(2)) с загрузкой 91 мкг/см².

Таблица 4.1.3 Числа переносимых электронов, определенные из $1/j, \omega^{-1/2}$ зависимостей.

| | Pt | Mn ₂ O ₃ (1) | Mn ₂ O ₃ (2) | Mn ₂ O ₃ (3) | Mn ₂ O ₃ (4) | Mn ₂ O ₃ (5) | Mn ₂ O ₃ (6) | LaMnO ₃ | PrMO ₃ | La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ | MnO ₂ | MnOOH | Mn ₃ O ₄ |
|---|----|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------|--|------------------|-------|--------------------------------|
| n | 4 | 3.8 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 3.8 | 4.0 | 3.9 | 3.8 | 3.8 | 3.1 | 3.2 | 2.7 |

Кинетические токи (см. Подраздел (3.8.4), уравнения (3.1) - (3.3)) , нормированные на площадь истинной поверхности оксида, показывают наивысшую активность Mn₂O₃ во всем исследованном интервале потенциалов и самые низкие активности для слоистых материалов (Рис. (4.1.8)). При высоких потенциалах (0.90 – 0.95 В) удельная активность Mn₂O₃ (1)-(4) примерно в 4 раза (0.060±0.001 мА/см²_{окс}) ниже, чем удельная активность Pt. Потенциал начала восстановления кислорода для исследованных образцов Mn₂O₃ (1)-(4) заметно отличается и, как и ожидалось, сдвигается в сторону более положительных значений с увеличением их удельных поверхностей по БЭТ: от образца Mn₂O₃(2) (3 м²/г) до Mn₂O₃(1) (8 м²/г), Mn₂O₃(4) (25 м²/г), а затем к Mn₂O₃(3) (27 м²/г), однако удельные активности близки (различия не превышают 4% при потенциале 0.9 В) в интервале потенциалов от 0.85 до 0.95 В. Этот факт подчеркивает важность нормирования кинетических токов на истинную поверхность. Удельные активности образцов Mn₂O₃(5) (24 м²/г) и Mn₂O₃(6) (10 м²/г) меньше, чем наиболее активных образцов Mn₂O₃, на 25 и 38 %, соответственно, что, вероятно, говорит о том, что кроме кристаллической структуры также может играть роль морфология. В случае Mn₂O₃(6) для приготовления оксид марганца/углеродной композиции использовался углерод S-152(2) с небольшими отличиями в свойствах, которые также, возможно повлияли на снижение активности.

Удельные активности перовскитов марганца (см. Рис. (4.1.8), красная стрелка указывает на потенциал сравнения 0.9 В, используемый для всей серии оксидов марганца) увеличиваются от 0.009 мА/см²_{окс} (LaMnO₃) до 0.020 мА/см²_{окс} (La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃). Таким образом, активность наиболее активного перовскита марганца La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃ вдвое ниже, чем наименее

активного из всех биксбиитов $Mn_2O_3(6)$. Значение активности Mn_3O_4 , равное $0.015 \text{ mA/cm}^2_{\text{окс}}$, попадает в этот же интервал.

Удельные активности $MnOOH$ и MnO_2 (для области потенциалов $\{0.64; 1.14\}$ В) близки и составляют 0.0016 и $0.0017 \text{ mA/cm}^2_{\text{окс}}$, соответственно, что в ~ 5.5 раз ниже, чем активность $LaMnO_3$. Активность MnO_2 в области его стабильности ($\{0.75; 1.14\}$ В) хотя и заметно выше ($0.004 \text{ mA/cm}^2_{\text{окс}}$), но остается в ~ 2.5 раза ниже активности $LaMnO_3$.

Различия в активности для оксидов разного фазового состава значительно превышают различия для шести исследованных материалов Mn_2O_3 (Рис. (4.1.8)), что указывает на значительную роль кристаллической структуры в электрокаталитическом поведении оксидов марганца в реакции восстановления кислорода.

Здесь не обсуждаются различия в кинетических токах, наблюдаемые при потенциалах ниже 0.85 В, которые могут быть связаны с неточностью поправки на массоперенос и не представляют специального интереса в связи с функционированием катодного материала в топливном элементе.

Все тафелевские зависимости, представленные на рисунке (4.1.6 б, г), демонстрируют изменение наклона при потенциале ~ 0.85 В, которое наиболее выражено для MnO_2 и $MnOOH$.

Сравнение с литературными данными показывает, что активность в реакции восстановления кислорода, установленная для образцов Mn_2O_3 , превышает активности для всех исследованных ранее оксидно-марганцевых материалов. Эти заключения можно сделать как по величине $E_{\text{нв}}$, так и по величине кинетического тока (Рис. (4.19)). Можно предложить следующие объяснения этого результата:

(1) совместное механическое смешивание оксида и углерода улучшает использование оксидной поверхности и, возможно, при этом происходит оптимизация контактов между частицами,

(2) исследование активности в интервале потенциалов, в котором оксиды стабильны, позволяет исключить уменьшение активности вследствие

деградации оксидного материала, чему не уделялось специального внимания в опубликованных ранее работах, в которых, как правило, использовался достаточно низкий катодный предел потенциала.

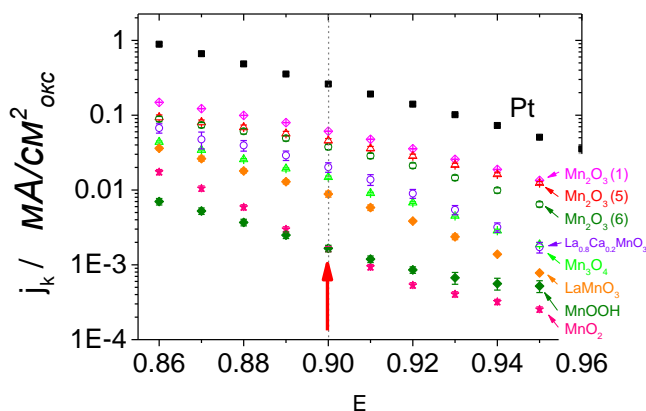


Рисунок 4.1.8 Тафелевские зависимости скорости восстановления кислорода на оксид марганца/углеродных композициях в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на истинную поверхность оксида, определенную методом БЭТ. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. В случае Mn₂O₃(6) использовался углерод Mn₂O₃/C (S-152(2)) с загрузкой 91 мкг/см². Данные для MnO₂ приведены для области потенциалов {0.64; 1.14}. Данные для Pt приведены для сравнения.

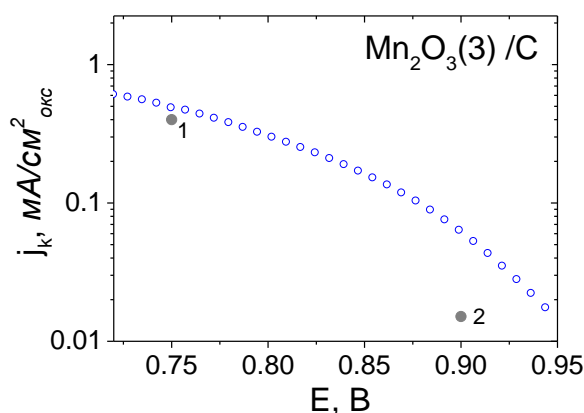


Рисунок 4.1.9 Сравнение с литературными данными кинетических токов для Mn₂O₃(3), ток нормирован на истинную поверхность оксида, определенную методом БЭТ, вклад углерода не вычтен. Литературные данные: 1- [65], 2 - [68].

Представленные в настоящем подразделе результаты еще раз подчеркивают, что корректное сопоставление данных об электрокаталитической активности оксидов возможно только при проведении исследований в области стабильности. Так, на примере MnO₂ показано, что смещение катодной границы потенциала на 100 мВ от области устойчивости привело к снижению удельной активности ~ 2.5 раза.

Сопоставление данных по электрокаталитической активности оксидов разного фазового состава в одинаковых условиях эксперимента позволило выявить ее зависимость от кристаллической структуры.

4.1.2.2 Выход HO_2^- в реакции восстановления кислорода

В предыдущих подразделах было показано, что кристаллическая структура влияет как на величину формального потенциала редокс-перехода Mn(III)/Mn(IV) , так и на активность оксид марганца/углеродной композиции в реакции восстановления кислорода. Это позволяет предположить участие редокс-перехода Mn(III)/Mn(IV) в общей стадийной схеме процесса. И для получения информации о влиянии кристаллической структуры на кинетику разных этапов восстановления кислорода на некоторых оксидах марганца были проведены эксперименты на вращающемся дисковом электроде с кольцом.

Для исследования выхода пероксида в реакции восстановления кислорода на оксидах одинакового фазового состава мы остановились на $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$, $\text{Mn}_2\text{O}_3(3)$, $\text{Mn}_2\text{O}_3(4)$, так как наибольшую активность в реакции восстановления кислорода показали оксиды $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)-(4)$ ($\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$ из-за низкой удельной поверхности не был включен в эту серию). Полученные данные для токов на диске (в), на кольце (б) и величины выхода пероксида HO_2^- (а), рассчитанные по формуле (3.6), приведены на рисунке (4.1.10). Как обсуждалось в методическом разделе (3.8.7), при потенциалах, при которых токи на кольце и на диске близки к нулю, возможна значительная ошибка при расчете величины выхода пероксида HO_2^- . Как видно из рисунка (4.1.10а), именно в этой области для всех оксидов наблюдается рост выхода пероксида, особенно выраженный в случае $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$, что может быть связано с его невысокой площадью поверхности и, соответственно, более низкими токами. Однако для всех исследуемых материалов из Mn_2O_3 выход пероксида не превышает 2.5% в исследуемой области потенциалов, в которой ошибка расчета не слишком велика. Такие низкие выходы HO_2^- , особенно при потенциалах, близких к потенциалу начала восстановления кислорода на

оксидах $Mn_2O_3(3)$ и $Mn_2O_3(4)$ с не слишком малой удельной поверхностью, позволяют допустить возможность прямого механизма.

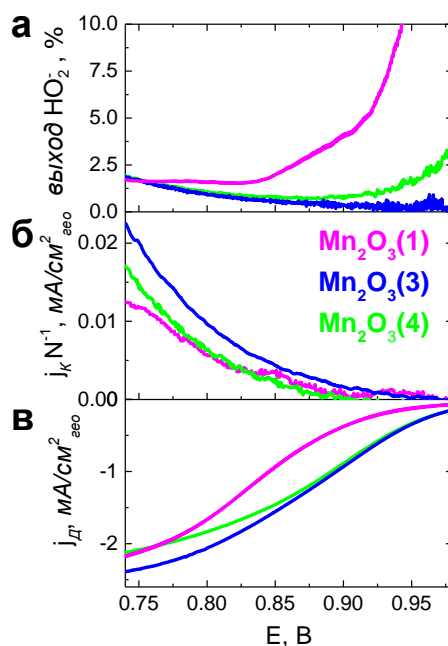


Рисунок 4.1.10 Поляризационные кривые восстановления кислорода на дисковом стеклоуглеродном электроде с нанесенной Mn_2O_3/C композицией (в) и с Pt кольцом (б) в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH и соответствующие выходы пероксида (а). Загрузка: 91 мкг/см^2 С (S-152), 91 мкг/см^2 оксид марганца. Ток на диске нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе (в). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. Потенциал кольца +1.23 В (б).

В предыдущем подразделе было показано, что число переносимых электронов на $Mn_2O_3(4)$ и на марганец-содержащих перовскитах близко к 4, в то время как на MnO_2 , Mn_3O_4 , $MnOOH$ – к 3. Однако для того, чтобы сделать вывод о различиях стадийного протекания реакции на разных оксидах марганца, этого недостаточно. Данные для серии оксидов марганца с разной кристаллической структурой приведены на рисунке (4.1.11). Было найдено, что увеличение выхода пероксида происходит в ряду $Mn_2O_3(4) < MnO_2 < Mn_3O_4 < MnOOH$. В этом подразделе мы не изучали перовскиты марганца, однако в работе [89] на примере катализатора $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/C$ ⁶ показано, что выход HO_2^- в области потенциалов $\{0.65; 0.85\}$ В не превышает 5%, поэтому мы можем сравнивать полученные нами результаты на простых оксидах с

⁶ Исследован с загрузкой 91 мкг/см^2 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ и 37 мкг/см^2 С (S-152), данного количества углерода, как было продемонстрировано в разделе (3.8.5), достаточно для оптимальной утилизации поверхности марганец-содержащего перовскита.

результатами этой работы, и включить перовскит марганца в ряд увеличения выхода пероксида для загрузки катализатора 91 мкг/см^2 : $\text{Mn}_2\text{O}_3(4) < \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3[89] \sim \text{MnO}_2 < \text{Mn}_3\text{O}_4 < \text{MnOOH}$. При этом активность увеличивается в ряду: $\text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{марганец содержащие перовскиты} \sim \text{Mn}_3\text{O}_4 < \text{MnO}_2 \sim \text{MnOOH}$, а общее число переносимых электронов близко к 4 только для $\text{Mn}_2\text{O}_3(4)$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3[89]$. Для MnO_2 , на котором регистрируется низкий выход пероксида, это число значительно меньше, ~ 3 . Использование разных методов позволяет, таким образом, выявить признаки различий в электрокаталитическом поведении оксидов на разных этапах многостадийного процесса.

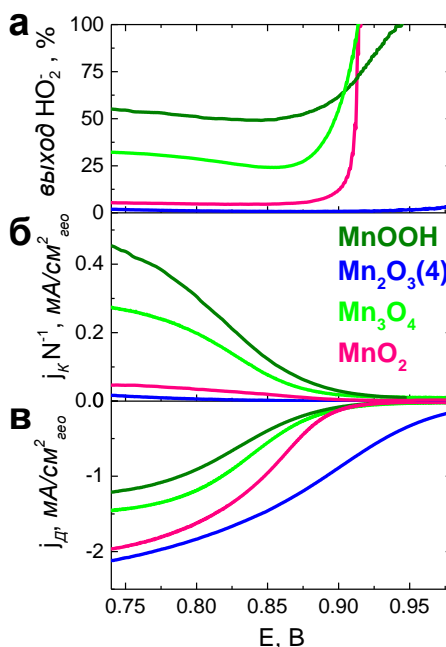


Рисунок 4.1.11 Поляризационные кривые восстановления кислорода на дисковом стеклоуглеродном электроде с нанесенными оксид марганца/углеродными композициями (в) и с Pt кольцом (б) в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH и соответствующие выходы пероксида (а). Загрузка: 91 мкг/см^2 С (S-152), 91 мкг/см^2 оксид марганца. Ток на диске нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе (в). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. Потенциал кольца +1.23 В (б).

Невысокий выход пероксида, как в случае Mn_2O_3 и MnO_2 возможен не только при реализации прямого механизма, но также если образующийся на диске пероксид претерпевает быстрое дальнейшее превращение и достигает кольца. Как было показано в работах [15,26,137] на примере платины и [16,100,138] на примере благородных металлических катализаторов,

загрузка катализатора влияет на количество регистрируемого на кольце пероксида. Эта ситуация является признаком значительного вклада «стадийного» механизма, при котором количество превращаемого на диске и поэтому не достигающего кольца пероксида увеличивается с увеличением количества доступных активных центров.

Влияние загрузки катализатора на выход пероксида иллюстрируется на рисунке (4.1.12). Уменьшение загрузки катализатора при сохранении соотношения оксид:углерод приводит для всех простых оксидов марганца кроме $Mn_2O_3(4)$, как и в случае $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ [89], к увеличению выхода пероксида. Для $Mn_2O_3(4)$ при потенциалах, близких к началу восстановления кислорода, выход пероксида столь мал, что в рамках достигнутой точности трудно судить о его зависимости или независимости от загрузки. Таким образом, для всех оксидов, кроме $Mn_2O_3(4)$, как и в случае $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ [89], можно говорить о восстановлении кислорода через образование пероксида, то есть о стадийном механизме. Для Mn_2O_3 явные признаки увеличения тока на кольце при снижении загрузки становятся заметны только при значительных перенапряжениях и могут быть обусловлены вкладом углерода.

Полученные данные создают основу для дальнейшей проверки гипотезы о прямом механизме восстановления кислорода на Mn_2O_3 методами микрокинетического и молекулярного моделирования.

Из полученных на вдэ с кольцом результатов следует, во-первых, что на всех оксидах марганца, кроме Mn_2O_3 , механизм восстановления кислорода реализуется по стадийному пути (через образование HO_2^-), в случае Mn_2O_3 нельзя исключать возможности прямого пути в узком интервале потенциалов, близких к потенциалу начала восстановления кислорода. Разные выходы пероксида водорода в реакции восстановления кислорода показывают, что кристаллическая структура оксида, возможно, влияет на начальные стадии процесса восстановления кислорода, предшествующие

образованию пероксида водорода, а также существенно влияет на кинетику второго этапа процесса.

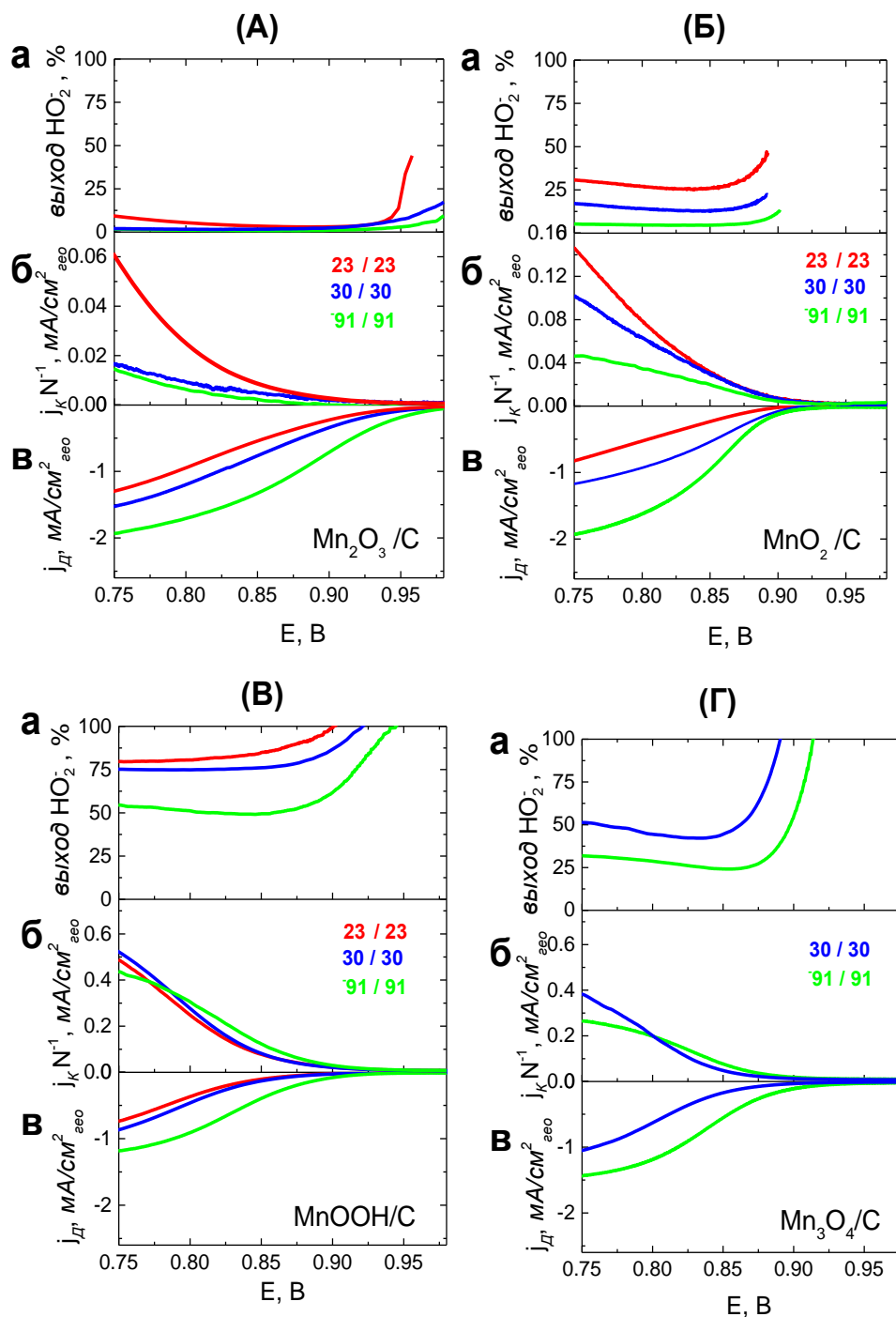


Рисунок 4.2.12 Поляризационные кривые восстановления кислорода на дисковом стеклоглеродном электроде с нанесенными $Mn_2O_3(4)/C$ (А), MnO_2/C (Б), $MnOOH/C$ (B), Mn_3O_4/C (Г) композициями (в) и с Pt кольцом (б) в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH и соответствующие выходы пероксида (а). Загрузка: 91 $мгг/см^2$ С (S-152) и 91 $мгг/см^2$ оксид марганца (салатовые линии), 30 $мгг/см^2$ С (S-152) и 30 $мгг/см^2$ оксид марганца (синие линии), 23 $мгг/см^2$ С (S-152) и 23 $мгг/см^2$ оксид марганца (красные линии). Ток на диске нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе (в). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. Потенциал кольца +1.23 В (б).

4.1.2.3 Электродокаталитическая активность в реакциях превращения H_2O_2

Для изучения кинетики заключительных стадий восстановления кислорода исследовали превращения пероксида водорода на оксидах марганца.

Поляризационные кривые, измеренные на оксид марганца/углеродных композициях в щелочном растворе, содержащем пероксид, показаны на рисунках (4.1.13) - (4.1.14) для скоростей вращения 400-2500 об/мин. Для возможности сравнения с кривыми восстановления кислорода (см. Раздел (4.1.2)) концентрацию пероксида (0.84 мМ) выбирали равной концентрации O_2 в насыщенном 1 М NaOH-электролите.

Качественное различие между оксидами марганца с разными кристаллическими структурами проявляется в характере зависимости катодных предельных токов от скорости вращения (Рис. (4.1.15) – (4.1.16)). В то время как для Mn_2O_3 и LaMnO_3 значения катодных предельных токов увеличиваются пропорционально $\omega^{1/2}$, для Mn_3O_4 и MnOOH они практически независимы от скорости вращения, что указывает на наличие медленной химической стадии. MnO_2/C демонстрирует промежуточное поведение (Рис. (4.1.13)). На перовскитах, как и на $\text{Mn}_2\text{O}_3(3)$ (Рис. (4.1.14)), проявляются диффузионные ограничения.

Поляризационные кривые для разных концентраций H_2O_2 показаны на рисунках (4.1.17) - (4.1.18). Потенциал $E_{\text{см}}$, отвечающий равенству скоростей окисления и восстановления H_2O_2 , смещается в сторону более отрицательных значений с ростом концентрации реагента. Смещение $E_{\text{см}}$ в сторону более отрицательных потенциалов показывает, что процессы восстановления и окисления HO_2^- имеют разные медленные стадии.

Анодный предельный ток увеличивается с ростом концентрации реагента для всех образцов, кроме Mn_3O_4 , тогда как зависимости предельного катодного тока от концентрации пероксида (Рис. (4.1.19)) для исследуемых оксидных материалов различаются. Для Mn_2O_3 и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ эти

зависимости соответствуют первому порядку по H_2O_2 , а для остальных оксидов порядок оказывается значительно ниже 1.

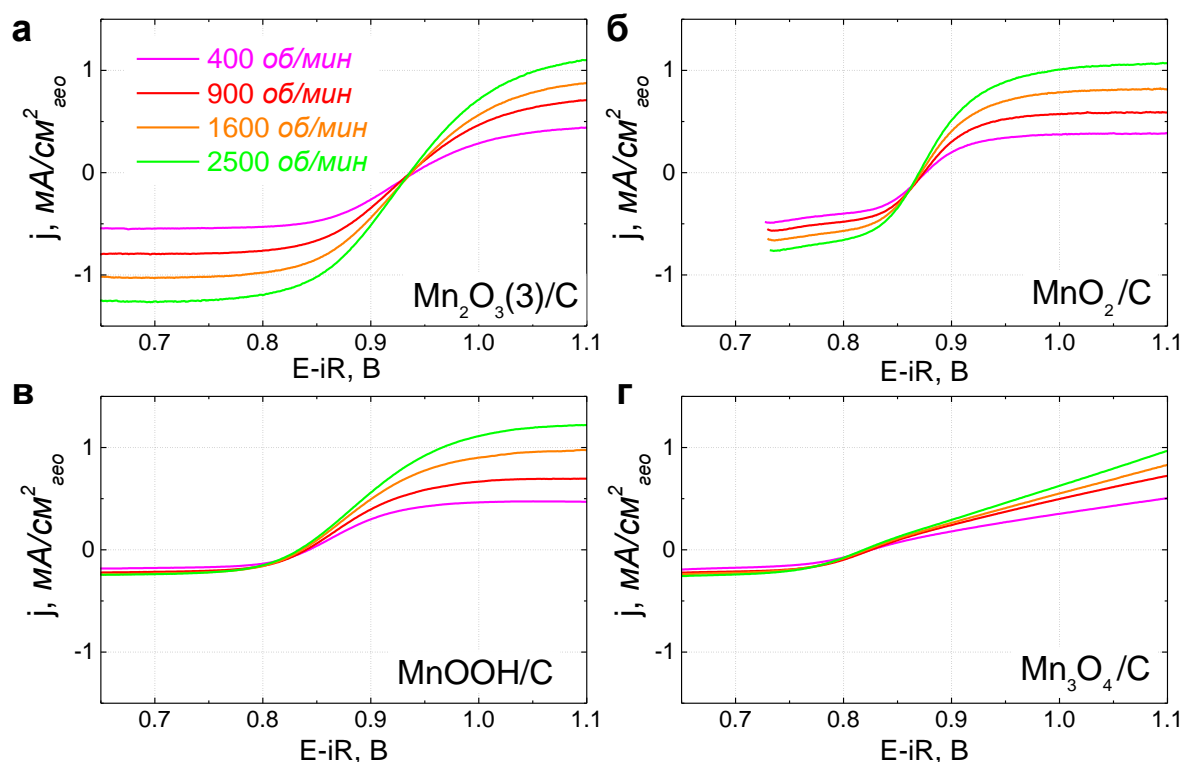


Рисунок 4.1.13 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоуглеродном электроде с нанесенной оксид марганца/углеродной композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH + 0.84 мМ H_2O_2 . Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

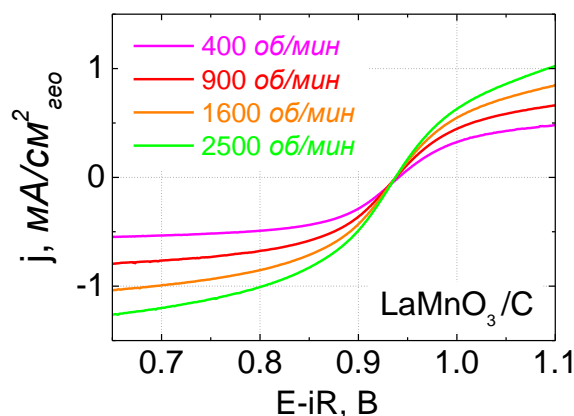


Рисунок 4.1.14 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоуглеродном электроде с нанесенной LaMnO_3/C композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH + 0.84 мМ H_2O_2 . Загрузка катализатора: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

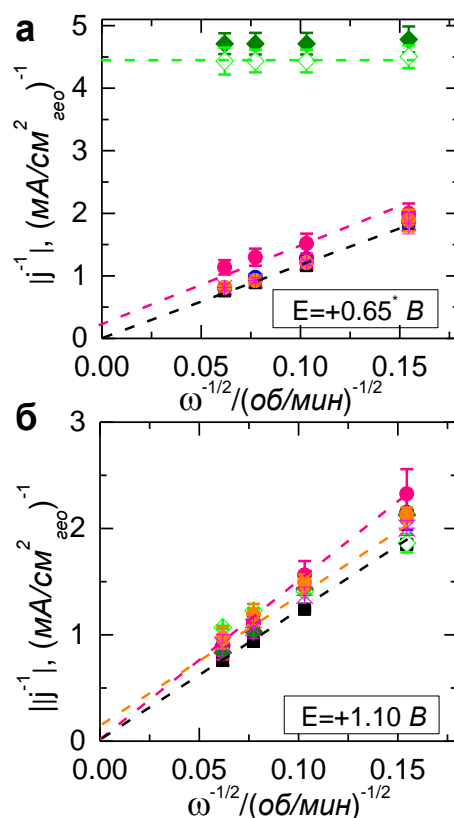


Рисунок 4.1.15 Зависимости величины обратного тока ($1/|j|$) восстановления пероксида при 0.65 В (а) и окисления H_2O_2 при 1.10 В (б) от величины, обратной корню квадратному из скорости вращения, на оксид марганца/углеродных композициях в деаэрированном растворе 1 М NaOH +0.84 мМ H_2O_2 . Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Цветовые обозначения: оранжевый (LaMnO₃/C), фуксия (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/C), синий (Mn₂O₃(3), розовый (MnO₂/C), оливковый (MnOOH/C), салатный (Mn₃O₄/C). Погрешность измерения найдена как минимум в двух независимых экспериментах. Данные для MnO₂/C композиции рассчитаны для 0.75 В (а). Данные для Pt/C (черные квадраты) приведены для сравнения.

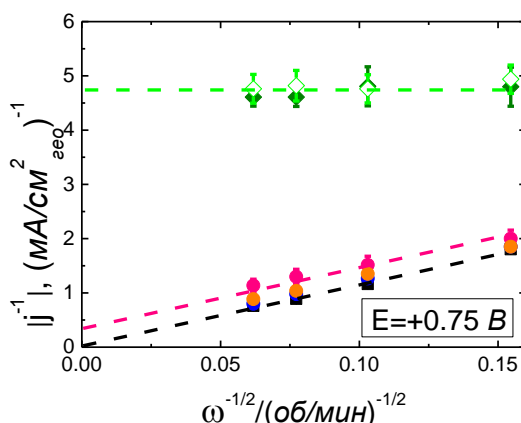


Рисунок 4.1.16 Зависимость величины обратного тока ($1/|j|$) восстановления H_2O_2 при 0.75 В (а) от величины, обратной корню квадратному от скорости вращения, на оксид марганца/углеродных композициях в деаэрированном растворе 1 М NaOH +0.84 мМ H_2O_2 . Цветовые обозначения: оранжевый (LaMnO₃/C), фуксия (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/C), синий (Mn₂O₃(3), розовый (MnO₂/C), оливковый (MnOOH/C), салатный (Mn₃O₄/C). Погрешность измерения найдена как минимум в двух независимых экспериментах. Данные для Pt/C (черные квадраты) приведены для сравнения.

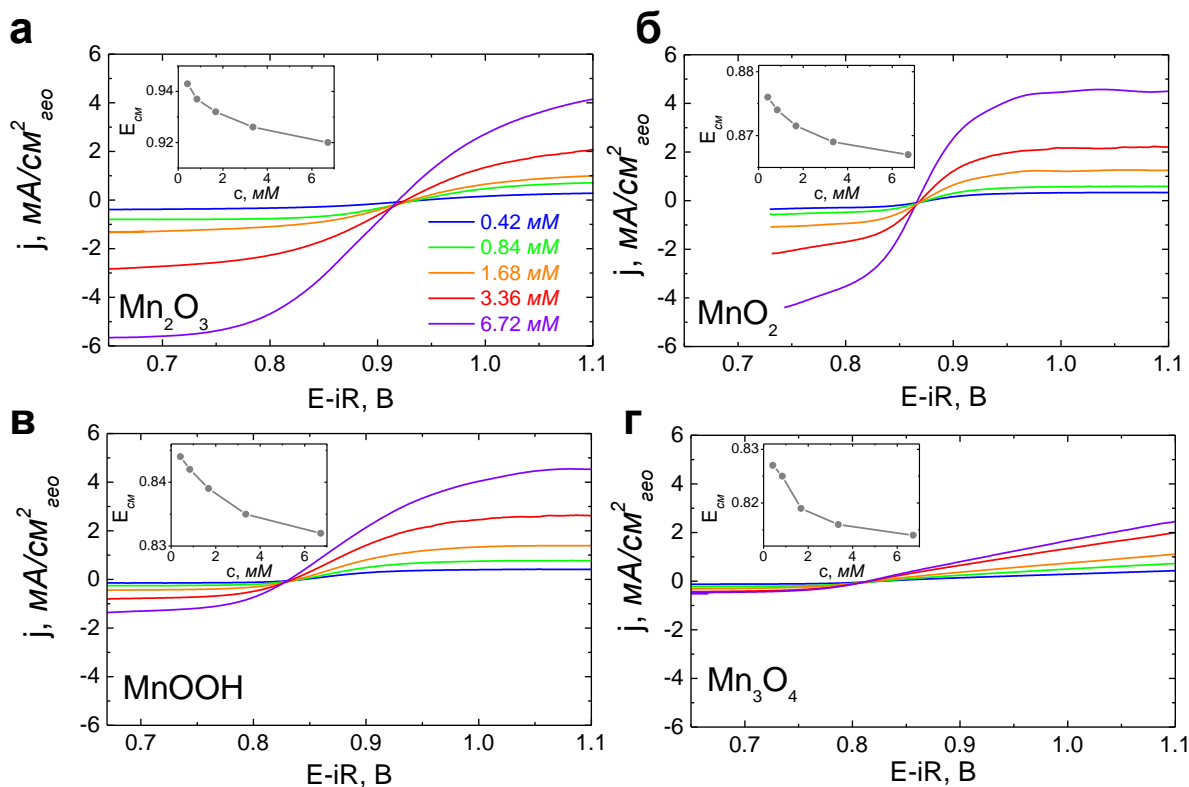


Рисунок 4.1.17 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоуглеродном электроде с нанесенной оксид марганца/углеродной композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH + H₂O₂. Загрузка: 91 мкг/см² Carbon S-152, 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. Цветовые обозначения: синий (0.42 мМ H₂O₂), салатовый (0.84 мМ H₂O₂), оранжевый (1.68 мМ H₂O₂), красный (3.36 мМ H₂O₂), фиолетовый (6.72 мМ H₂O₂).

На рисунке (4.1.21) приведено сравнение поляризационных кривых в H₂O₂-содержащем и насыщенном кислородом растворах 1 М NaOH. Данные для платины приведены для сравнения. На платине, в соответствии с литературными данными [139-142], реакции восстановления и окисления пероксида предполагаются быстрыми, и анодные и катодные кривые выходят на горизонтальные площадки предельного диффузионного тока. На всех исследованных оксидах наклон поляризационной кривой превращения пероксида меньше, чем на платине, что говорит о более медленных реакциях восстановления и окисления пероксида. Далее мы подробно рассмотрим изученные оксиды марганца, начиная с наименее активного в реакции восстановления кислорода MnOOH.

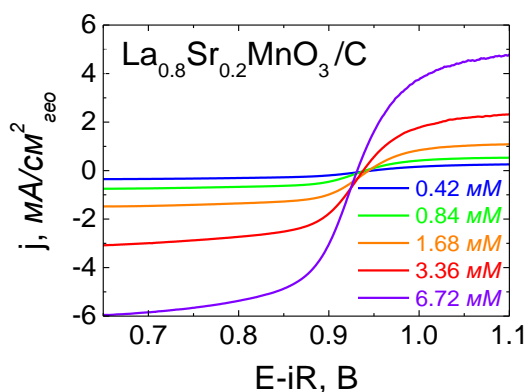


Рисунок 4.1.18 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоуглеродном электроде с нанесенной $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{C}$ композицией в деаэрированном растворе 1 M NaOH + H_2O_2 . Загрузка: $74 \text{ мкг/см}^2 \text{ C (S-152)}$, $91 \text{ мкг/см}^2 \text{ La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. Цветовые обозначения: синий (0.42 мМ H_2O_2), салатовый (0.84 мМ H_2O_2), оранжевый (1.68 мМ H_2O_2), красный (3.36 мМ H_2O_2), фиолетовый (6.72 мМ H_2O_2).

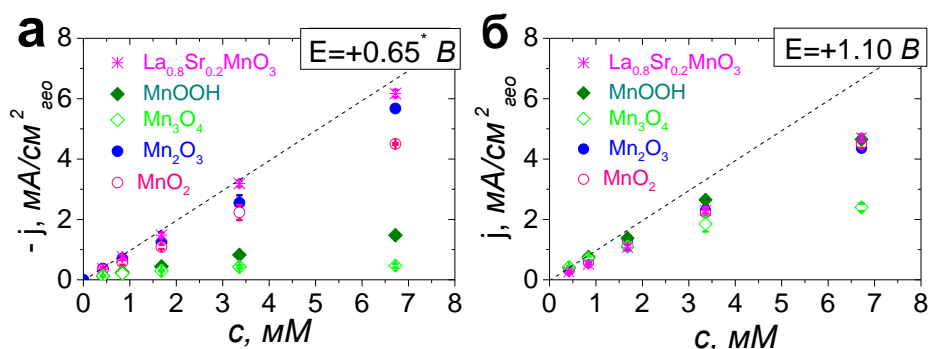


Рисунок 4.1.19 Зависимость величины тока $|j|$ восстановления пероксида при 0.65 В (а) и окисления H_2O_2 при 1.10 В (б) от концентрации пероксида на оксид марганца/углеродных композициях в деаэрированном растворе 1 M NaOH + H_2O_2 . Загрузка: $91 \text{ мкг/см}^2 \text{ C (S-152)}$, 91 мкг/см^2 оксид марганца. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. Данные для MnO_2/C композиции рассчитаны для 0.75 В (а). Цветовые обозначения: фикусия ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{C}$), синий ($\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$), розовый (MnO_2/C), оливковый (MnOOH/C), салатовый ($\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$). Погрешность измерения найдена как минимум в двух независимых экспериментах. Пунктирная линия показывает зависимость от концентрации первого порядка.

Для MnOOH (Рис. (4.1.20в)) не достигается предельный диффузионный ток в реакции восстановления пероксида, и наблюдается менее положительный, чем для Pt, смешанный потенциал $E_{\text{см}} \sim 0.84 \text{ В}$, что соответствует более медленному восстановлению пероксида по сравнению с его окислением. $E_{\text{см}}$ также примерно на 40 мВ ниже, чем потенциал начала восстановления кислорода. Явно выраженная для MnOOH медленная химическая стадия катодного процесса, вероятно, приводит к низкой

активности в реакции восстановления кислорода (Рис. (4.1.8)) и высокому выходу пероксида (см. Рис. (4.1.12)). Mn_3O_4 , который мы не рассматриваем отдельно в этой серии, качественно повторяет особенности реакции восстановления пероксида на $MnOOH$, однако для него обнаружены необычная форма кривой на участке окисления пероксида (нет выхода на плато) и несколько более высокая активность в реакции восстановления кислорода.

MnO_2 (Рис. (4.1.20г)) с близкой к $MnOOH$ активностью в реакции восстановления кислорода (Рис. (4.1.8)), но с низким выходом пероксида (см. Рис. (4.1.12)), демонстрирует более высокое значение предельного тока в реакции восстановления пероксида и более положительный смешанный потенциал $E_{см}$. Таким образом, восстановление пероксида происходит на нем быстрее, чем на $MnOOH$.

Поведение марганец-содержащих перовскитов значительно отличается от поведения рассмотренных выше $MnOOH$ и MnO_2 . Во-первых, и анодные и катодные токи достигают предельного значения, характерного для диффузионных ограничений. Во-вторых, смешанные потенциалы для $LaMnO_3$ и $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ близки, $E_{см} \sim 0.94$ В (похожее поведение было показано для $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [143]) и превышает $E_{см}$ для платины, что говорит о более быстрой реакции восстановления пероксида по сравнению с его окислением. Потенциал начала восстановления кислорода смещен относительно $E_{см}$ в сторону менее положительных значений. Таким образом, учитывая также низкий выход пероксида при высоких нагрузках катализатора [89] и более высокую активность (по сравнению с $MnOOH$ и MnO_2) в реакции восстановления кислорода, можно предположить, что происходит медленное превращение O_2 в HO_2^- (и наоборот), и далее образовавшийся пероксид быстро восстанавливается на марганец-содержащих перовскитах.

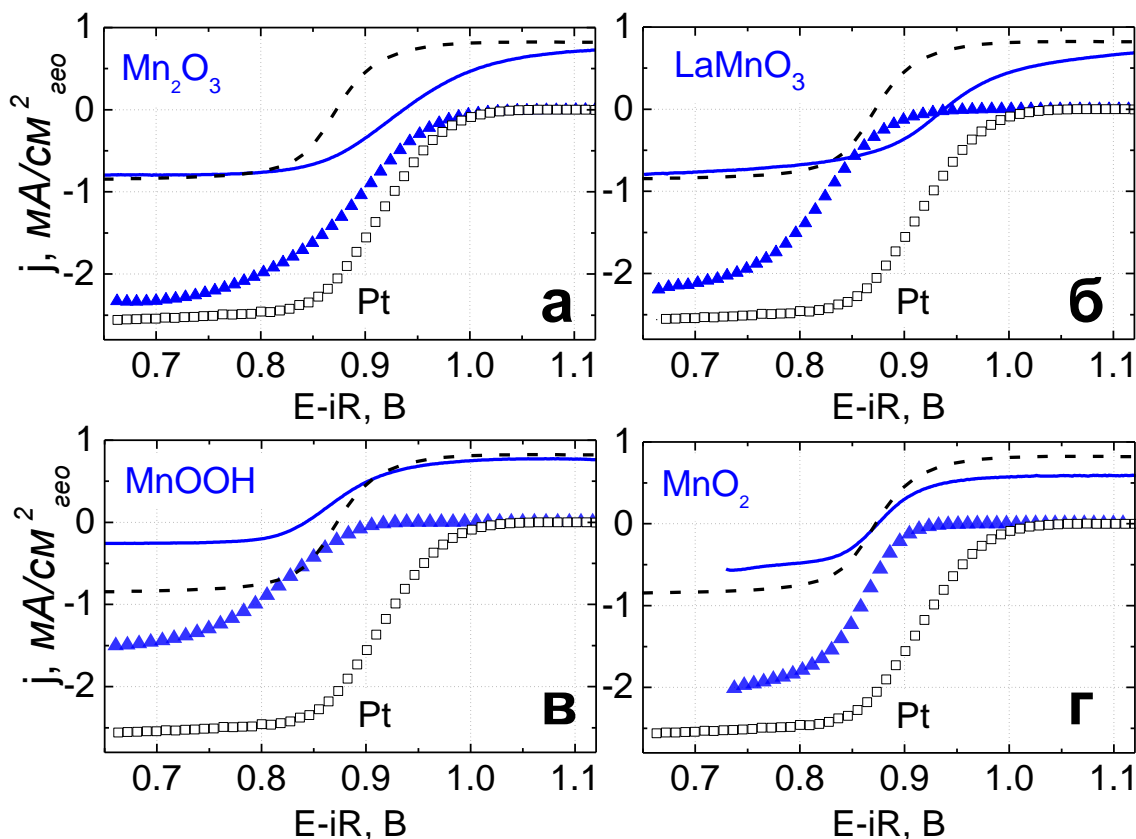


Рисунок 4.1.20 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоуглеродном электроде с нанесенными оксид марганца/углеродными композициями (синяя сплошная линия) и Pt/C (черная пунктирная линия) в деаэрированном растворе 1 M NaOH + 0.84 mM H₂O₂ и восстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде с нанесенными оксид марганца/углеродными композициями (синие треугольники) и Pt/C (черные квадраты) в насыщенном кислородом растворе 1 M NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² C (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин.

Наиболее активный среди изученных оксидов марганца в реакции восстановления кислорода Mn₂O₃ демонстрирует также высокую активность в реакции восстановления пероксида. Более положительное, чем для платины, значение смешанного потенциала указывает на более медленную реакцию окисления пероксида на Mn₂O₃. Смешанный потенциал смещен относительно потенциала начала восстановления кислорода на Mn₂O₃ в сторону менее положительных значений на ~ 50 мВ. На платине это различие более существенно и составляет ~ 120 мВ, что указывает на возможность прямого механизма при потенциалах, близких к началу восстановления кислорода на платине, поскольку образовавшийся пероксид должен обратно окисляться [26]. Однако в случае Mn₂O₃ различие между смешанным

потенциалом и потенциалом начала восстановления кислорода значительно меньше. Эти наблюдения дополняют набор для проверки гипотезы возможности восстановления кислорода на Mn_2O_3 по прямому пути (без промежуточного образования пероксида) методами моделирования.

По совокупности всех представленных выше данных можно указать репрезентативные оксиды марганца с наиболее выраженными различиями в электрокаталитическом поведении. Наименее активный $MnOОН$ и наиболее активный Mn_2O_3 с существенно различными кристаллическими структурами обнаруживают не только количественные, но и яркие качественные различия: химическая стадия восстановления пероксида, которая на $MnOОН$ является медленной, и качественно разное взаимное расположение E_{cm} и потенциала начала восстановления кислорода. Эти объекты мы предлагаем в дальнейшем использовать как объекты для молекулярного моделирования.

4.1.2.4 Связь электрокаталитической активности с редокс-переходом $Mn(III)/Mn(IV)$ на поверхности и предполагаемая стадийная схема восстановления кислорода на оксидах

Представленные выше экспериментальные данные создают возможность для многопараметрического моделирования, учитывающего кинетику нескольких последовательных стадий, поскольку возникает возможность сравнения расчетных кривых с несколькими группами независимых данных:

- поляризационные кривые восстановления кислорода,
- поляризационные кривые превращений H_2O_2 ,
- данные по выходу пероксида, полученные методом вДЭ с кольцом,
- сведения о редокс-переходе $Mn(IV)/Mn(III)$ на поверхности оксидов.

В этом подразделе мы не будем останавливаться на моделировании, проведенном А. Боннефоном [144-146] на основе полученных экспериментальных результатов этой работы, а также на данных для марганец- и кобальт-содержащих перовскитов, полученных Т. Пу, и данных

по каталитическому разложению пероксида, полученных Т. Пу и П. Загребиним. В рамках этой работы мы обсудим наблюдаемые тенденции на качественном уровне и предложим объясняющую их стадийную схему восстановления кислорода на оксидах марганца.

Рассматривая корреляцию между активностью оксидов марганца в реакции восстановления кислорода и окислительно-восстановительными свойствами их поверхности, мы обнаружили, что кинетические токи (в расчете на истинную поверхность) обнаруживают систематическую зависимость от формальных потенциалов редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III). Так, кинетический ток при 0.9 В экспоненциально возрастает при смещении E_{ϕ} в сторону положительных значений (Рис. (4.1.21)), что указывает на важную роль редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) в кинетике восстановления кислорода на исследуемых оксидах. Качественно такая же зависимость редокс-перехода от потенциала наблюдалась для реакции восстановления кислорода, катализируемой комплексами переходных металлов [147]. Что касается оксидов, ранее роль редокс-перехода отмечалась только для реакций выделения кислорода [111] и разложения пероксида водорода [112-118].

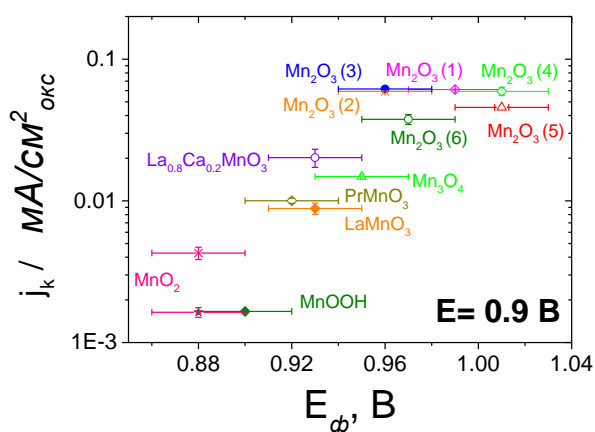


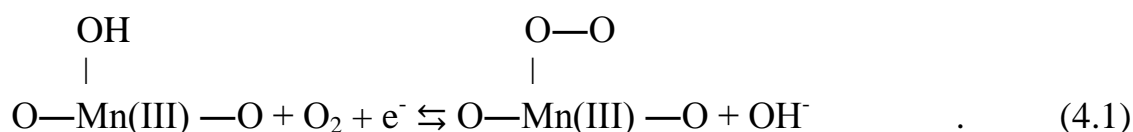
Рисунок 4.1.21 Зависимость плотности тока j_k от величины формального потенциала E_{ϕ} при 0.9 В на оксид марганца/углеродных композициях в растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. В случае Mn₂O₃(6) использовался углерод Mn₂O₃/C (S-152(2)) с загрузкой 91 мкг/см². Данные для MnO₂ приведены для двух интервалов потенциала {0.64; 1.14} В (звездочки) и {0.75; 1.15} В (снежинки).

Найденная зависимость позволяет предположить участие стадии Mn(IV)/Mn(III) в общей стадийной схеме. Поскольку после редокс-перехода

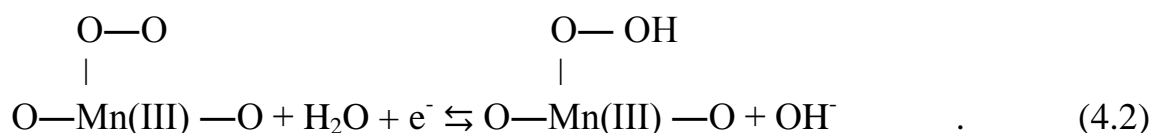
или одновременно с ним кислород, связанный с Mn(III), протонируется, редокс-переход регулирует соотношение разных форм адсорбированного кислорода (O и OH) в реакционных слоях.

Ниже приведена стадийная схема восстановления кислорода на оксидах, которая не противоречит экспериментальным результатам и основана на вариантах, предложенных ранее в литературе (см. Раздел. (2.3.4)).

В щелочном электролите поверхность оксида покрыта адсорбированными частицами $\text{OH}_{\text{адс}}$ [72,108], и на основании литературных данных [72,148] можно предположить, что первой стадией является замещение $\text{OH}_{\text{адс}}$ молекулой кислорода, т.е. сначала происходит адсорбция O_2 в сочетании с переносом заряда, которая возможна только на Mn(III) центрах:

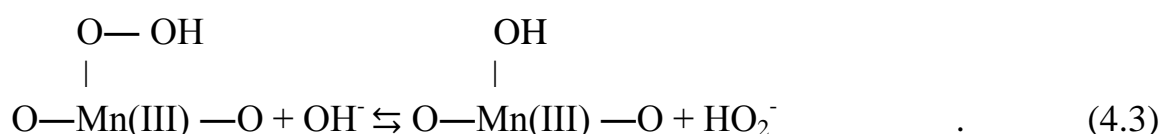


Далее адсорбированные молекулы кислорода восстанавливаются:



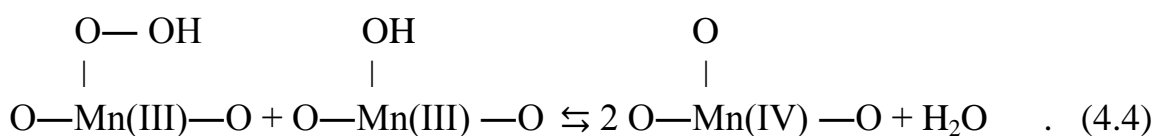
Учитывая экспериментальные данные по восстановлению кислорода и пероксида, можно предположить, что на перовскитах марганца реакции (4.1) и (4.2) являются медленными.

Затем происходит десорбция HO_2^- :

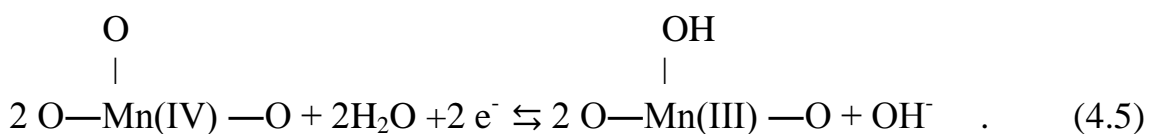


В разделе (4.1.2.3) было показано, что на оксидах с определенной кристаллической структурой на этапе восстановления пероксида замедлена некая химическая стадия, а также было получено прямое свидетельство того, что процессы восстановления и окисления HO_2^- имеют разные медленные стадии. В стадийной схеме это можно отобразить, полагая, что восстановление $\text{HO}_{2,\text{ad}}$ происходит в последовательных химической (4.4) и электрохимической (4.5) реакциях.

В реакции (4.4) происходит образование Mn(IV) центров:



Дальнейшее протонирование адсорбированного кислорода, с учетом изложенного выше, можно рассматривать как редокс-переход Mn(III)/Mn(IV), формальный потенциал которого и коррелирует с активностью в реакции восстановления кислорода:



Предложенная выше стадийная схема с промежуточным образованием пероксида возможна, поскольку оксиды марганца активны как в реакции восстановления кислорода до HO_2^- , так и пероксида до OH^- .

Такая схема позволяет обосновать зависимость электрокаталитических свойств оксидов от их кристаллической структуры, поскольку формальный потенциал редокс-перехода $E_{\text{ф}}$ характеричен для разных структур: его величина тем выше, чем сильнее различаются стабильности Mn(III) и Mn(IV) в структуре. Легко определяемую экспериментально величину $E_{\text{ф}}$ можно использовать в качестве критерия для выбора оксидов марганца, активных в реакции восстановления кислорода.

Несмотря на небольшие различия в активности между разными материалами из Mn_2O_3 , которые могут быть вызваны различиями в

морфологии или, как в случае экспериментов с $\text{Mn}_2\text{O}_3(6)$, использованием углеродных связующих с разными характеристиками (см. Табл. (3.4)), все материалы из Mn_2O_3 имеют активность, всего в 4 раза более низкую, чем платина. Наиболее высокая активность Mn_2O_3 в серии простых и сложных оксидов марганца, вероятно, связана с особенностью структуры биксбиита, которая не может стабилизировать Mn(IV) . Соответственно, образование Mn(IV) на поверхности характеризуется более высокой свободной энергией, что проявляется в самом высоком в исследуемой серии значении E_{ϕ} .

Обнаруженная корреляция не может рассматриваться как универсальная, поскольку на кинетику многостадийного восстановления кислорода неизбежно влияют и другие структурные факторы, например, расстояния Mn-O и Mn-Mn , зависящие не только от типа кристаллической решетки, но и от кристаллографической ориентации поверхности. Корреляция, показанная на рисунке (4.1.22), означает, что для исследованной серии оксидов фактор, определяемый стадией (4.5), оказывается доминирующим.

4.2. Влияние типа углеродного связующего в оксид/углеродных композициях на электрокаталитическую активность в реакции восстановления O_2

В методической части (см. Раздел (3.8.5)) было показано, что в отсутствие углерода токи восстановления кислорода на оксидах очень малы, а содержание углерода в смеси с оксидом и способ приготовления смеси влияют на измеряемую активность оксид/углеродной композиции. Из литературы известно, что активность зависит и от типа углеродного связующего [91]. В этом разделе будут рассмотрены Mn_2O_3/C композиции с углеродными связующими, имеющими разную морфологию и поверхностные свойства. Mn_2O_3 был выбран для сравнительных экспериментов с этими связующими как оксид, обладающий довольно низкой электронной проводимостью и поэтому чувствительный к свойствам связующего. В то же время, этот оксид обладает наиболее высокой электрокаталитической активностью в серии изученных оксидов марганца (см. Раздел (4.1)), и исследование влияния природы углерода на электрокаталитическое поведение композиций с Mn_2O_3 актуально в связи с потенциальными приложениями.

4.2.1 Восстановление кислорода на углеродных материалах и оксид/углеродных композициях

Для лучшего понимания роли углерода в оксид/углеродных композициях исследовали электрохимические и электрокаталитические свойства углеродных материалов. На циклических вольтамперограммах углеродных материалов (Рис. (4.2.1a)) В исследуемой области потенциалов отсутствуют пики токов. Значения емкостей, рассчитанные из циклических вольтамперограмм и нормированные на площади поверхностей по БЭТ и ВЖН, приведены в таблице (3.4). Удельные емкости в расчете на поверхность по БЭТ показывают менее реалистичные значения, чем при нормировании на поверхность, значения которой получены методом ВЖН (то есть без учета

поверхности в малых порах). Безусловно дисперсность не является единственным фактором, определяющим удельную емкость. Например, емкости для S-1519 больше, чем наблюдаемые для KB, в то время как площадь поверхности последнего, определенная как методом БЭТ, так и методом ВЖН, значительно выше. Однако во всех случаях нормирование на поверхность по БЭТ приводит к нереалистично малым удельным значениям емкости для материалов с высокой площадью поверхности (например, KB). Также отсутствует корреляция между значениями удельных емкостей и краевых углов смачивания поверхности углеродных материалов (см. табл. 3.4), и поэтому нельзя объяснить низкие значения $C_{\text{БЭТ}}$, например, для KB и VU только неполным смачиванием поверхности углерода. Для дальнейших расчетов будут использоваться значения $C_{\text{ВЖН}}$ [46], которые в исследуемой серии изменяются от 7.8 (KB) до 37 мкФ/см² (VU). В литературном обзоре (см. Раздел (2.2.2)) было показано, что емкость зависит от микроструктуры и пористости, в частности от доли базисных и боковых плоскостей. Для оценки доли базисных плоскостей в исследуемых углеродных материалах была использована формула (2.16), значения θ приведены в таблице (3.4). Для нанотрубок CNT на поверхности преобладают базисные плоскости. Доля базисных плоскостей также высока для АВ и KB, а поверхности других углеродных материалов состоят как из базисных, так и из боковых плоскостей. Таким образом, можно заключить, что $C_{\text{ВЖН}}$ дает разумную оценку доли базисных и боковых плоскостей, что согласуется с данными по морфологии образцов, полученными из изображений ПЭМ (Рис. (3.5), (3.6)), и с литературными данными для коммерческих материалов, таких как VU, KB и АВ [149,150]. Из-за нереалистично высокого значения удельной емкости для образца S-176, имеющего очень низкую удельную поверхность, данные для этого углеродного материала не будут использоваться ниже при анализе связи характеристик углеродных материалов с электрокаталитической активностью.

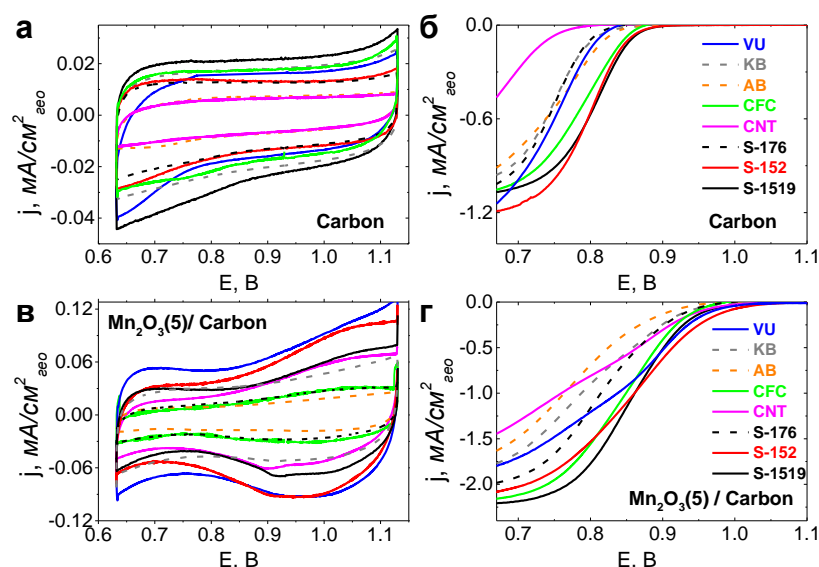


Рисунок 4.2.1 Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными С(а, б) и $Mn_2O_3(5)/C$ композициями (в, г) в деаэрированном (а, в)/насыщенном кислородом (б, г) растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см^2 С, 91 мкг/см^2 $Mn_2O_3(5)$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода (а)/геометрическую поверхность электрода после вычитания вклада углерода (в)/на геометрическую поверхность электрода после вычитания откликов в фоновом растворе (б, г). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин (б, г).

Поляризационные кривые восстановления кислорода на углеродных материалах представлены на рисунке (4.2.1б). Потенциал начала восстановления кислорода находится в интервале от 0.8 до 0.9 В. Эти потенциалы найдены для нанотрубок CNT и углерода S-152 с самой низкой и самой высокой активностями в реакции восстановления кислорода, соответственно. Исследуемые углеродные материалы по величинам активностей, нормированных на загрузку катализатора, можно разделить на две группы: CFC, S-152, S-1519 (высокие активности) и AB, KB, VU, S-176, CNT (низкие). Тафелевские зависимости скорости восстановления кислорода на углеродных материалах представлены на рисунке (4.2.2в). Анализ зависимости $1/j$ от $\omega^{-1/2}$ для углеродных материалов показывает (Рис. (4.2.2а)), что общее количество электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода, близко к 2, то есть в исследуемом интервале потенциалов углеродные материалы катализируют лишь двухэлектронное восстановление кислорода в щелочной среде.

Попытки найти корреляции между активностями углеродных материалов и величинами поверхности, определенными методами БЭТ и ВЖН, гидрофильно/гидрофобными свойствами, параметрами L_a , L_c , d_{002} , размерами пор, количеством кислород-содержащих групп, а также корреляциями с какими-либо комбинациями этих параметров, не дали однозначных результатов. Наиболее систематические зависимости активности были выявлены от доли базисных плоскостей. На рисунке (4.2.2б) представлены такие зависимости для активности, определенной как потенциал при плотности тока 2 мкА/см^2 . С увеличением доли базисных плоскостей θ активность проходит через максимум. Как сообщалось в разделе (2.2.2), боковые плоскости обеспечивают более высокую реакционную способность, чем базисные, для адсорбции, а также для химических [151-153], и электрохимических [49-51,154] реакций. В этом смысле, наблюдаемое увеличение активности с увеличением доли боковых плоскостей находится в согласии с литературными данными [150,151] и может быть объяснено более прочной адсорбцией кислорода на боковых плоскостях, чем на базисных. Однако в литературе нами не обнаружено примеров снижения электрокаталитической активности с ростом θ , а именно такое поведение наблюдается на рисунке (4.2.2б) для материалов с значительным количеством боковых плоскостей. Это интересное наблюдение может быть предварительно объяснено либо блокированием активных центров (пассивацией поверхности) при достижении определенного значения θ , либо тем, что в реакции восстановления кислорода участвуют как боковые, так и базисные плоскости, как предполагалось для окисления углерода в газовой фазе [155]. Так, в работе [152] сообщалось, что адсорбция кислородсодержащих частиц на боковых плоскостях и дефектах на поверхности может привести при не слишком низких заполнениях поверхности к появлению неактивных адсорбатов.

Переходя к обсуждению оксид/углеродных композиций, остановимся сначала на сравнении их ЦВА в растворе фона. Представленные на рисунке

(4.2.1в) ЦВА приведены после вычитания вклада углерода, и, таким образом, различие в полных зарядах не связано с непосредственным вкладом углеродного связующего. Приведенные кривые показывают, что тип углерода сильно влияет на количество доступных для редокс-перехода активных центров на поверхности Mn_2O_3 . Увеличение количества доступных активных центров в работе [40] объясняется улучшением электронной проводимости каталитического слоя при добавлении углерода. Следует отметить, что хотя все используемые углеродные материалы обладают высокой электронной проводимостью и присутствуют в композите с одним и тем же массовым соотношением оксида к углероду 1:1, достигаемая доступность поверхности оксида в композициях сильно различается. Небольшие различия в форме ЦВА, вероятно, можно объяснить погрешностью вычитания вкладов углерода, ЦВА которых также имеют несколько различающиеся формы. Редокс-переход $Mn(IV)/Mn(III)$ наиболее выражен на композиции $Mn_2O_3(5)/S-152$, формальный потенциал соответствует приведенным в разделе (4.1.1) значениям для Mn_2O_3 .

Поляризационные кривые восстановления кислорода на оксид/углеродных композициях, полученные в O_2 -насыщенном 1 М NaOH, приведены на рисунке (4.2.1г). Добавление Mn_2O_3 к углероду приводит к значительному положительному сдвигу потенциала начала восстановления кислорода и увеличению предельного тока. Необходимо заметить, что потенциал начала восстановления кислорода и форма кривой восстановления кислорода на оксид/углеродных композициях сильно зависят от типа углеродного связующего, подтверждая его важную роль.

Анализ зависимости $1/j$ от $\omega^{-1/2}$ (Рис. (4.2.2а)) показывает, что восстановление кислорода на оксид/углеродных композициях происходит с переносом четырех электронов. Тафелевские зависимости скорости восстановления кислорода представлены на рисунке (4.2.2г). Наблюдаемый при потенциале, близком к 0.85 В, перегиб наиболее выражен для $Mn_2O_3(5)/VU$ композиции. Далее будет рассмотрен наиболее интересный для

практического применения интервал потенциалов {0.95;0.85} В. При более низких потенциалах на рассчитанную величину кинетического тока могут влиять эффекты массопереноса в составном каталитическом слое оксид/углеродной композиции. Стандартные процедуры поправки на концентрационную поляризацию не позволяют отделить массоперенос вне и внутри каталитического слоя, причем влияние последнего возрастает с ростом перенапряжением реакции [156].

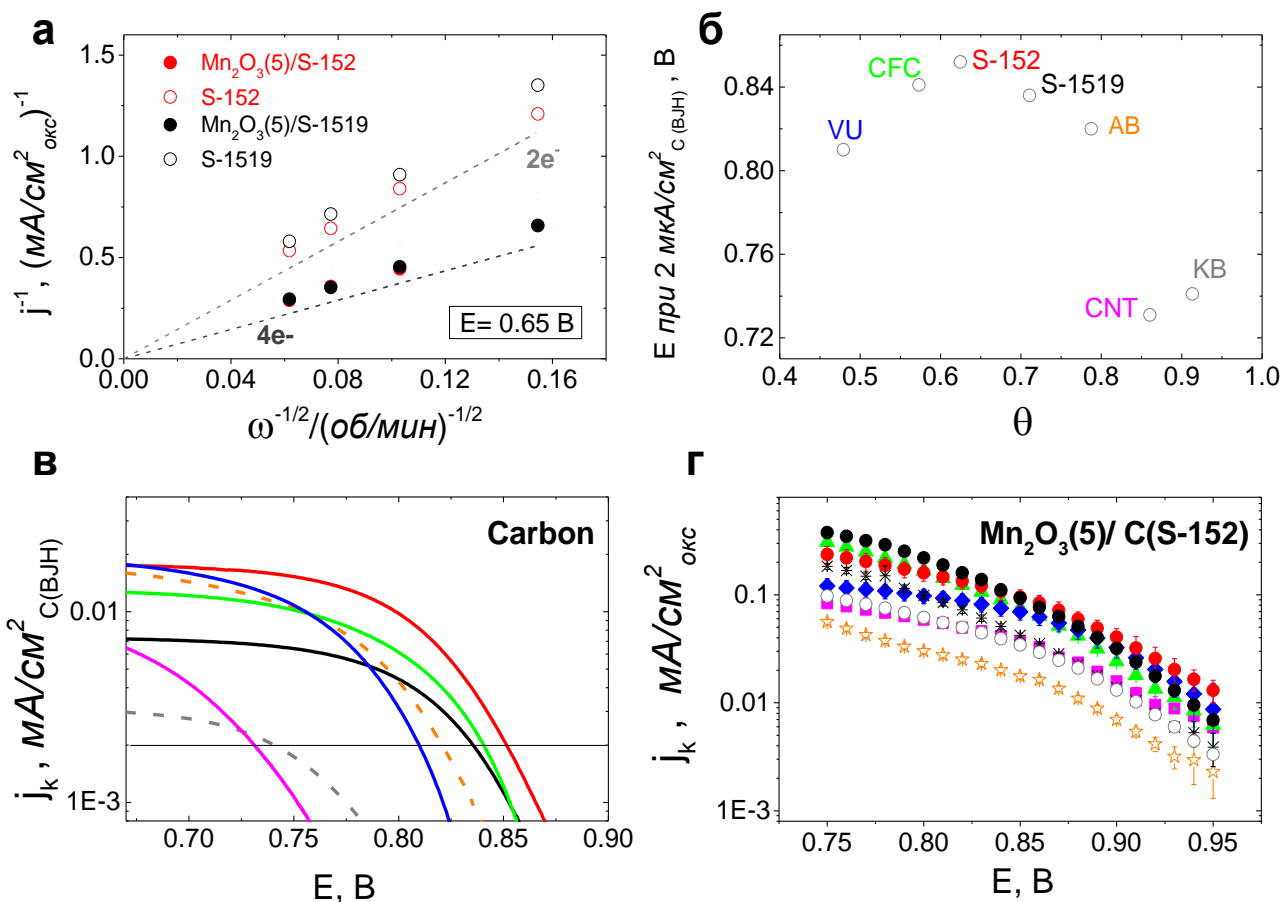


Рисунок 4.2.2 Зависимость величины обратного тока ($1/j$) восстановления кислорода при 0.65 В от величины, обратной корню квадратному из скорости вращения (а), зависимость потенциала при 2 мкА/см² (серая линия на рис. (4.2.2в)) от доли базисных плоскостей (б), тафелевские зависимости скорости восстановления кислорода на углеродных материалах (в) и оксид марганца/углеродных композициях (г) в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С, 91 мкг/см² Mn₂O₃(5). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин.

Из рисунка (4.2.2г) видно, что оптимальный выбор углеродного связующего позволяет достигать заметных кинетических токов: для Mn₂O₃(5)/S-152 активность ниже, чем для Pt/C всего в ~ 4 раза. Низкие активности Mn₂O₃, встречающиеся в литературе, можно объяснить не только

неоптимальной процедурой приготовления оксид/углеродных композиций, но и неудачным выбором углеродного материала. Так, различие между наиболее и наименее активными композициями $Mn_2O_3/S-152$ и Mn_2O_3/AB , соответственно, превышает порядок величины, в то время как ацетиленовая сажа очень часто используется в качестве углеродного связующего.

Наибольшая активность достигается для композиции $Mn_2O_3/S-152$, то есть для углеродного материала, который лежит на вершине кривой с максимумом на рисунке (4.2.2б). Однако активность оксид/углеродных композиций в интервале потенциалов $\{0.95;0.85\}$ В не коррелирует непосредственно ни с активностью углеродных связующих в реакции восстановления кислорода, ни с их удельной емкостью, ни с долей боковых плоскостей в углеродных материалах во всем интервале соответствующих параметров.

4.2.2 Корреляция между активностью в реакции восстановления кислорода и количеством доступных центров на поверхности Mn_2O_3

Долю активных центров на поверхности Mn_2O_3 , доступную для электрокатализа, можно оценить по величине Q/Q_1 , в которой заряд Q определяется из ЦВА оксид/углеродной композиции (Рис. (4.2.1в)) при катодной границе потенциала 0.75 В после вычитания вклада углерода (см. Раздел (3.8.2)) и нормируется на рассчитанный заряд монослоя (Q_1) (Табл. (4.1.1)). Для проводимого здесь анализа не имеет значения возможная переоценка Q_1 , обсуждавшаяся выше (Подраздел (4.1.1)), так как во всех экспериментах используется один и тот же оксид. Чтобы выявить возможную роль углерода в обеспечении активности в расчете на один атом Mn, рассматривали зависимости кинетических токов восстановления кислорода на $Mn_2O_3(5)/C$ при разных потенциалах от величины Q/Q_1 (Рис. (4.2.3)). При потенциале 0.95 В (Рис. (4.2.3в)), несмотря на некоторый разброс, очевидно увеличение значения кинетических токов с увеличением доли доступных центров на оксиде марганца. Эта тенденция соответствует очевидной роли углерода как проводящего связующего, улучшающего доступность

поверхности оксида для реакций переноса заряда. При смещении потенциала в сторону менее положительных значений происходит все большее искажение зависимости, и некоторые точки смещаются вверх от условно проведенной прямой, что можно объяснить тем, что при снижении потенциала увеличивается собственный вклад углерода в измеряемую активность. При $E = 0.85$ В самые высокие кинетические токи наблюдаются для композиций с S-152, S-1519 и CFC, то есть для углеродных материалов, наиболее активных в реакции восстановления кислорода (Рис. (4.1.2в)).

Кроме этого, интуитивно понятно, что при использовании композиций, оба компонента которых активны в реакции восстановления кислорода, между каталитически активными центрами этих компонентов возможна конкуренция. В работе [157] в рамках микрокинетического моделирования было показано, что такая ситуация действительно может реализоваться и, наряду с двойной «положительной» ролью углерода, может также происходить снижение активности оксид/углеродной композиции при увеличении количества активных центров на углероде. Это, по-видимому, и обуславливает меньшую активность электродов с углеродными связующими, способными предоставить большее количество активных центров для кислородной реакции (например, КВ с высокой истинной поверхностью).

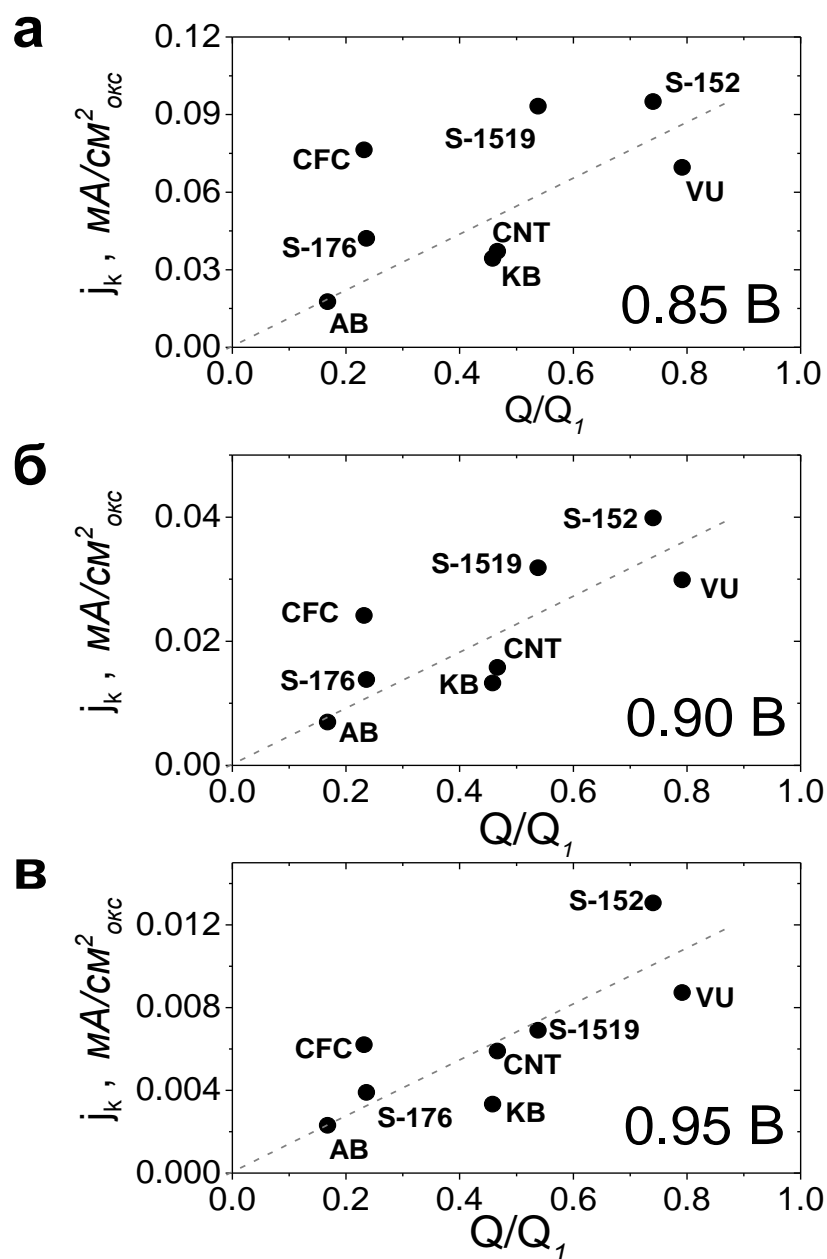


Рисунок 4.2.3 Зависимости кинетического тока восстановления кислорода j_k , определенного из тафелевских зависимостей (скорости восстановления кислорода на оксид марганца/углеродных композициях), при разных потенциалах от заряда, рассчитанного из ЦВА и нормированного на рассчитанный заряд для монослоя.

4.2.3 Корреляции между активностью в реакции восстановления кислорода на оксид/углеродных композициях и свойствами углеродных материалов

В этом разделе предпринята попытка выделить необходимые для обеспечения высокой активности свойства углеродных материалов. Углеродные материалы были охарактеризованы разными физико-химическими методами (подробнее см. Раздел (3.6.2)). Однако ни один из

определенных параметров (Табл. (3.4), (3.5)) не коррелирует напрямую с активностью оксид/углеродных композиций, что неудивительно, учитывая сложное взаимодействие углерода и оксида в реакции восстановления кислорода, их конкуренцию за адсорбцию кислорода, а также роль углерода в качестве электропроводящего связующего, улучшающего доступность поверхности оксида. Тем не менее, на основе полученных результатов можно выделить некоторый набор свойств, которые позволят получить оксид/углеродную композицию с оптимизированной активностью в реакции восстановления кислорода.

Для оксида с высокой активностью в реакции восстановления кислорода (например, исследуемый выше $Mn_2O_3(5)$) основная роль углерода (по крайней мере, в интервале потенциалов близких к ~ 0.95 В) заключается в том, чтобы увеличить доступность поверхности оксида для переноса заряда. Оптимизация оксид/углеродной композиции по этому признаку может достигаться варьированием удельной поверхности углерода и его морфологии. Полученные данные показывают, что углеродные материалы не должны иметь слишком малой (например, как S-176) или слишком высокой (например, как KB) поверхности. В первом случае проблема, вероятно, связана с тем, что углерода «не хватает» для обеспечения оптимального контакта между частицами, в то время как в последнем высокопористый углеродный материал, вероятно, блокирует поверхность частиц оксида, препятствуя их контакту с электролитом и с реагентами. Это иллюстрируется сопоставлением изображений СЭМ на рисунке (4.2.4): сравниваются композиции $Mn_2O_3(5)/VU$ и $Mn_2O_3(5)/KB$. В то время как в случае VU оксид и углерод, по-видимому, довольно равномерно перемешаны, в случае KB на поверхности преобладает углерод, что, вероятно, приводит к малому количеству доступных активных центров оксида и, соответственно, к низким токам в реакции восстановления кислорода. VU обеспечивает наибольшее количество доступных активных центров Mn_2O_3 (самое высокое значение параметра Q/Q_1), что может быть связано с его зернистой морфологией,

обеспечивающей лучшее качество контактов между частицами углерода и оксида по сравнению с пироуглеродами семейства Sibunit, имеющими «полуую» морфологию. Другим важным параметром является текстура поверхности. Для атомов углерода с поверхностью, на которой преобладают базисные плоскости (AB, KB и CNT), наблюдаются как низкие значения параметра Q/Q_1 , так и низкие активности в реакции восстановления кислорода. Между тем, углеродные материалы, которые имеют как боковые, так и базисные плоскости на поверхности (VU и Sibunit), обычно обеспечивают более высокую активность композиционных материалов в реакции восстановления кислорода.

Выраженной корреляции между контактным углом и электрокаталитической активностью не наблюдается. Однако предполагается, что гидрофобные свойства AB и CNT (например, высокие значения контактных углов (Табл. (3.4)) отрицательно влияют на однородность водных оксид/углеродных суспензий и нанесенных каталитических слоев. Интересно заметить, что оксид/углеродные композиции с VU и CFC, обладающими микропорами, имеют нулевой контактный угол, в то время VU без оксида слабо гидрофилен. Вероятно, его микропоры недоступны в отсутствие оксида.

Интересно также заметить, что ни общее количество, ни тип кислородсодержащих функциональных групп (Табл. (3.5)), по-видимому, не влияют на количество доступных активных центров оксида и активность в реакции восстановления кислорода. Однако это может быть связано также с различием присутствующих на поверхности атомов углерода кислородсодержащих групп в процессе реакции восстановления кислорода и в сверхвысоком вакууме в условиях измерений методом РФЭС.

Другим важным параметром является собственная активность углеродных материалов в реакции восстановления кислорода, которая, как обсуждалось выше, по-видимому, связана с соотношением между базисными

и боковыми плоскостями. Чем ниже число доступных активных центров на оксиде, тем сильнее проявляется вклад углерода в качестве сокатализатора.

Также может быть важно распределение по размерам пор в углеродных материалах (Рис. (3.8)). В обсуждении выше предполагалось, что все активные центры углерода и оксида одинаково доступны, но в реальных пористых электродах образующийся в порах углерода интермедиат HO_2^- , возможно, не всегда достигает активных центров оксида. Возможно поэтому оксид/углеродная композиция с VU, обеспечивающим наивысшую степень использования оксидной поверхности, при всех потенциалах проявляет активность в реакции восстановления кислорода ниже, чем композиция с S-152. Отметим, что для оксидов с более низкой, чем у Mn_2O_3 , активностью в реакции восстановления кислорода (например, для марганец-содержащих перовскитов и, тем более, для кобальт-содержащих перовскитов [40]) роль углерода как сокатализатора значительно возрастает.

Рассмотрение широкого круга углеродных материалов подтверждает, что углерод играет двойную роль: как улучшает контакт между частицами оксида, так и участвует в реакции восстановления кислорода. Продемонстрировано также существование конкуренции между оксидными и углеродными активными центрами при восстановлении O_2 . Систематический анализ характеристик углеродных материалов, влияющих на активность в реакции восстановления кислорода, важен для оптимального выбора углеродного связующего.

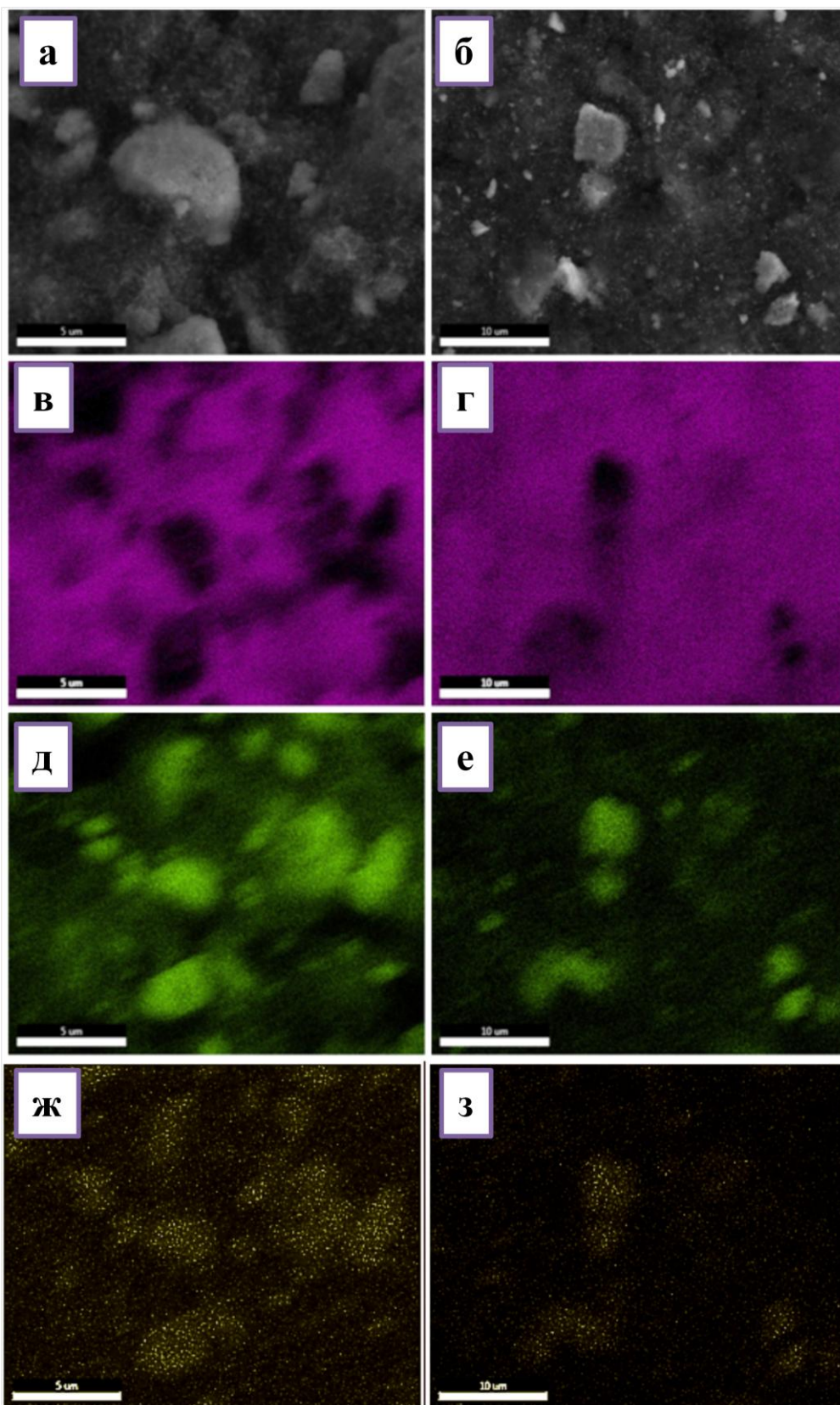


Рисунок 4.2.4 СЭМ изображения (а, б) и данные микроанализа для С (в, г), О (д, е), Мп (ж, з) для $Mn_2O_3(5)/C$ (VU) (а, в, д, ж) и $Mn_2O_3(5)/C$ (KB) (б, д, е, з) композиций, нанесенных на стеклоглеродную подложку. Загрузка катализатора: 91 мкг/см^2 С, 91 мкг/см^2 $Mn_2O_3(5)$.

4.3. Изучение стабильности оксидов марганца

Стабильность оксидов в условиях проведения на них электрокаталитических процессов предполагает неизменность как состояния поверхности, так и фазового состава материала. Причинами нестабильности оксидов могут быть:

- гидролиз,
- образование на поверхности фазовых слоев продуктов деградации (например, карбонатов),
- катодное восстановление,
- анодное окисление,
- окисление реагентами (O_2 , H_2O_2).

Для последовательной характеристики стабильности проводили серии экспериментов, методики которых описаны в разделах 3.4.2, 3.5.5, 3.5.8, 3.8.9 - 3.8.13.

4.3.1 Изучение стабильности оксидов методом ПЭМ и фотометрическим методами в растворе фона при разомкнутой цепи

Потенциалы разомкнутой цепи для оксидов исследуемой серии составляют $\sim 0.93 - 0.95$ В, то есть близки к началу волны восстановления кислорода и предполагаемому потенциалу функционирования оксидов.

На рисунках 4.3.1 [145] и 4.3.2 показаны ПЭМ изображения оксидов марганца до и после выдержки в растворе фона. При этом не происходит видимых изменений формы, размеров и огранки частиц.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при бестоковом потенциале ($\sim 0.93 - 0.95$ В) в течение 72 часов не происходит наблюдаемых деградационных процессов. Следовательно, в выбранных условиях электрохимических экспериментов (концентрация щелочи и время эксперимента, не превышающее 2 часов), образцы стабильны к воздействию щелочного раствора.

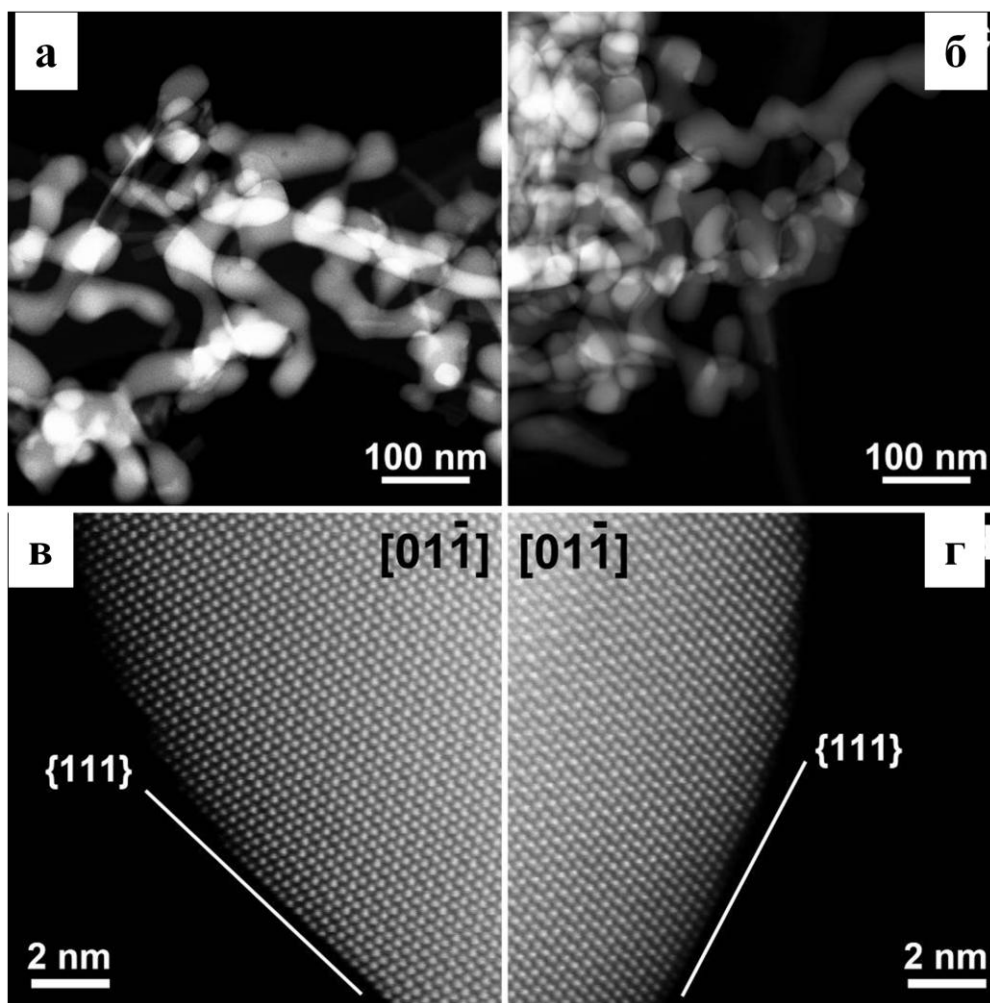


Рисунок 4.3.1 ПЭМ изображения $Mn_2O_3(3)$ до (а, б) и после (в, г) выдержки в растворе фона в течение 72 часов.

Определение содержания растворимых соединений марганца после выдержки в растворе фона проводили в 6 М NaOH для создания условий, близких к функционированию топливного элемента. Как видно из рисунка (4.3.3), для всех растворов определенные значения много меньше минимально определяемой концентрации. Аналогичные результаты были получены в 1 М NaOH для $Mn_2O_3(2)$, $Mn_2O_3(1)$. Безусловно, нельзя исключить возможности окисления растворенных соединений марганца кислородом воздуха с последующим образованием нерастворимых соединений. Однако то, что в щелочных растворах разной концентрации получен одинаковый результат, показывает, что изучаемые оксиды стабильны в щелочной среде.

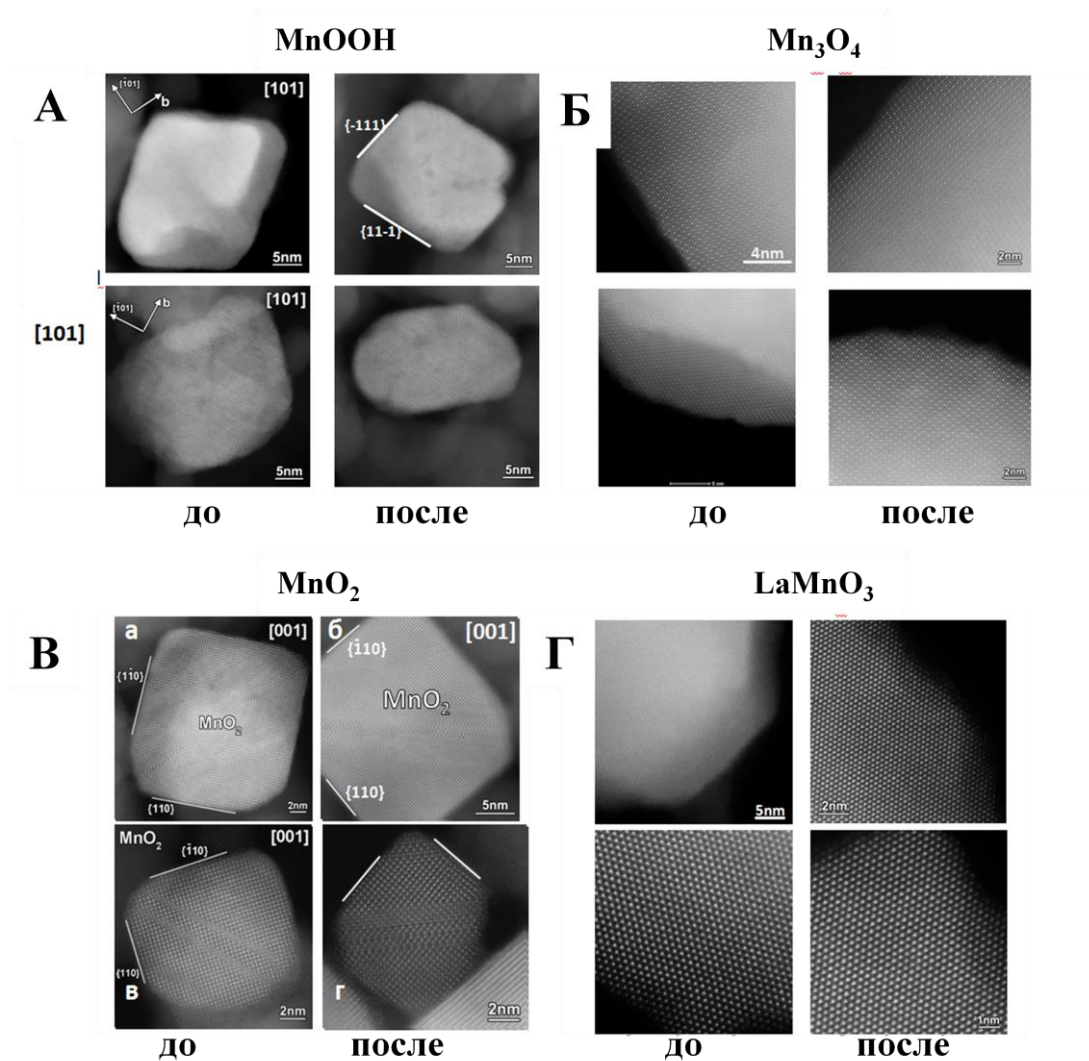


Рисунок 4.3.2 ПЭМ изображения $MnOOH$ (А) , Mn_3O_4 (Б), MnO_2 (В) и $LaMnO_3$ (Г) до и после выдержки в растворе фона в течение 72 часов.

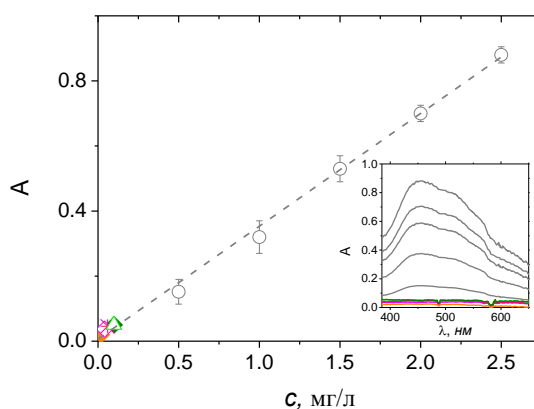


Рисунок 4.3.3 Градуировочный график для определения марганца в растворе фона фотометрическим методом и оптическое поглощение растворов после выдержки в них разных оксидов. На вставке соответствующие спектры. Цветовые обозначения: серый (стандартные растворы), $MnOOH$ (темно-зеленый), салатовый (Mn_3O_4), MnO_2 (розовый) и оранжевый ($LaMnO_3$) после выдержки в 6 М растворе $NaOH$ в течение 60 дней.

4.3.2 Изучение электрохимической стабильности при варьировании катодного предела потенциала в растворе фона и при изучении реакций восстановления кислорода/превращения пероксида в области устойчивости оксидов

Риск катодной деградации является общим для любых оксидных материалов. В разделе 4.1 показано, что при использовании потенциала катодной границы циклирования 0.65 В все оксиды исследованной серии кроме MnO_2 демонстрируют стабильные электрохимические отклики, по крайней мере в непродолжительных лабораторных экспериментах.

Изменения на ЦВА, происходящие при смещении катодной границы потенциала до более низких значений, можно использовать для сравнительной оценки устойчивости разных оксидов к катодной поляризации. Перовскиты марганца, как показано на примере LaMnO_3 (Рис. (4.3.4а)), устойчивы в достаточно широкой области потенциалов. Кривые при потенциале до катодного предела ~ 0.35 В обратимы, не происходит значительных изменений положения пиков редокс-переходов Mn(IV)/Mn(III) и Mn(III)/Mn(II) . В случае Mn_2O_3 (Рис. (4.3.4б)) при потенциалах 0.45 – 0.5 В появляются явные признаки необратимости, происходит резкое увеличение тока на прямом и обратном ходе, при этом пики редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) смещаются в сторону более низких значений потенциала. Похожая ЦВА приведена в работе [65], в которой Mn_2O_3 демонстрировал более низкое значение формального потенциала и более низкую активность в реакции восстановления кислорода по сравнению с найденными в нашей работе. Видимые необратимые изменения вольтамперограмм происходят при 0.45 – 0.50 В. ЦВА для MnOOH (рис. 4.3.4 г) имеет необычную форму при низких потенциалах, поэтому сложно определить начало необратимого восстановления. Пики редокс-перехода Mn(III)/Mn(II) становятся заметны при пределе потенциала 0.4 В, при этом дальнейшее уменьшение катодного предела приводит к тому, что пик редокс-перехода Mn(III)/Mn(II) на

катодном ходе снова значительно уменьшается, что говорит о необратимых изменениях.

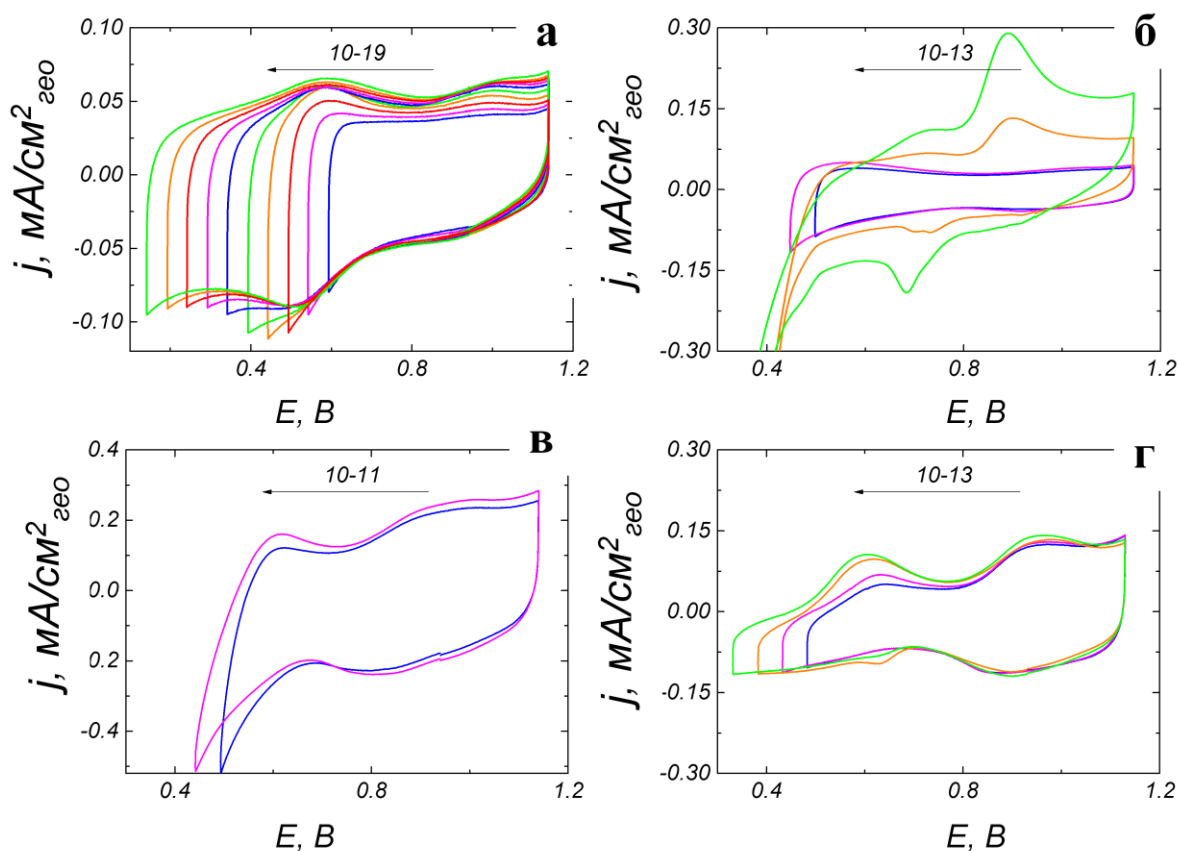


Рисунок 4.3.4 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными LaMnO_3/C (а), $\text{Mn}_2\text{O}_3(3)/\text{C}$ (б), MnO_2/C (в), MnOOH/C (г) композициями в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см^2 С (S-152), 91 мкг/см^2 оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. 10-19 – номера последовательных циклов с расширяющимся интервалом (10ый цикл соответствует 10му циклу на рисунке (4.1.1), но приведен без вычитания вклада углерода), катодная граница смещалась с шагом 50 мВ.

Необратимое поведение MnO_2 становится заметным при катодных потенциалах ниже 0.75 В. Как уже было показано в разделе (4.1), при этом происходит как изменение формы ЦВА, так и уменьшение удельной активности (в ~ 2.5 раза).

В экспериментах по восстановлению кислорода наблюдается быстрое снижение активности при использовании более низкого потенциала катодной границы потенциалов (см. Раздел (3.8.9), рис. (3.29) для $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$). Аналогичное уменьшение активности после циклирования при низких потенциалах наблюдалось ранее для MnO_x [10], при этом предполагалось, что

оксиды марганца, находящегося в более низких степенях окисления, обладают более низкой активностью в реакции восстановления кислорода. В работах [9,95] также после предварительного циклирования потенциала в растворе фона наблюдалось снижение активности.

ЦВА простых оксидов марганца до и после изучения реакции восстановления кислорода в области стабильности ($\{0.65;1.15\}$ В) остаются без изменений. ЦВА до и после изучения реакций превращения пероксида в $0.84 \text{ мМ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ М NaOH}$ представлены на рисунке (4.3.5). Отсутствие существенных изменений показывает, что простые оксиды марганца также стабильны и в присутствии H_2O_2 , по крайней мере за время эксперимента.

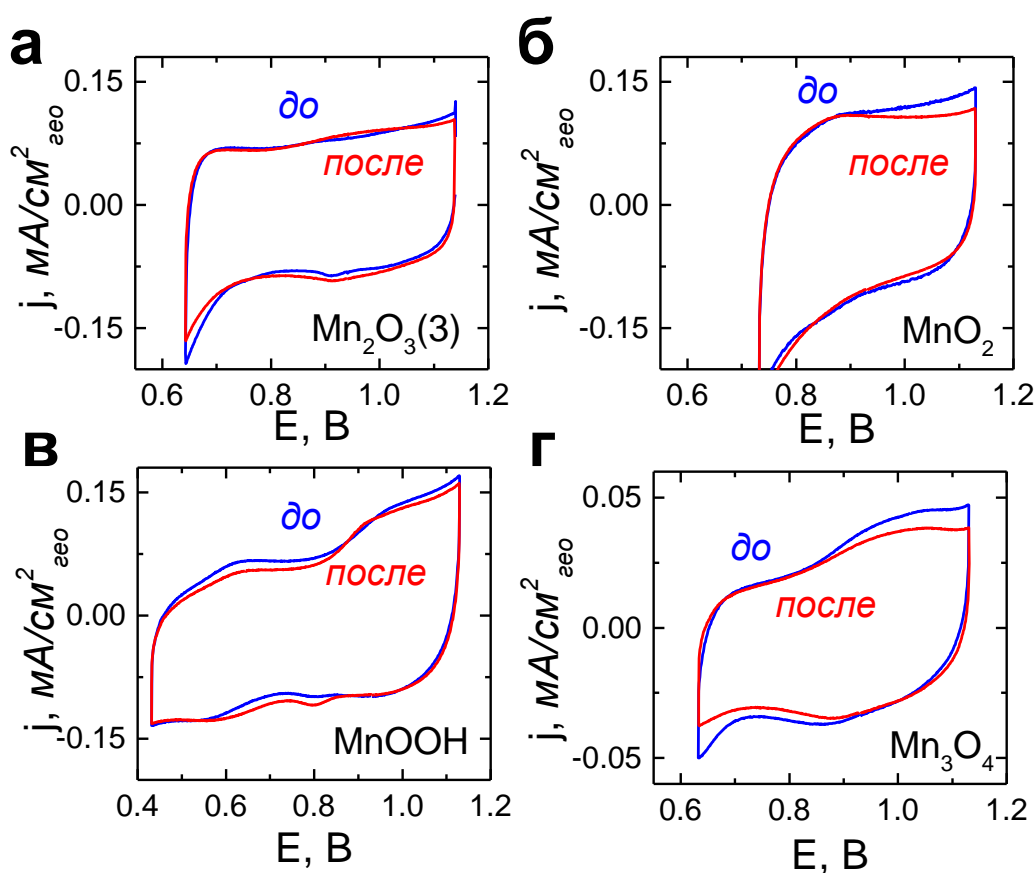


Рисунок 4.3.5 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными оксид марганца/углеродными композициями в деаэрированном растворе 1 М NaOH до (синий) и после (красный) изучения реакций превращения пероксида в 1 М NaOH + 0.84 мМ H_2O_2 . Загрузка: $91 \text{ мкг/см}^2 \text{ C (S-152)}$, 91 мкг/см^2 оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода (без вычитания вклада углерода). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с [146].

Таким образом, хотя перовскиты на основе марганца устойчивы и при более низких катодных пределах потенциала, чем простые оксиды, все

исследуемые оксиды марганца стабильны в области потенциалов, достаточно широкой для их практического использования в качестве катодов топливного элемента.

Полученные в разделе (4.1.2) результаты по восстановлению кислорода и превращению пероксида можно считать надежными, так как редокс-поведение поверхности этих оксидов не изменяется во времени эксперимента, о чем говорит неизменность их ЦВА в растворе фона.

4.3.3 Изучение электрохимической стабильности Mn_2O_3

Наблюдения, относящиеся к необратимому восстановлению оксидов, позволяют определить интервалы потенциалов, в которых нельзя использовать тот или иной оксид как катализатор. Однако и при более положительных потенциалах возможны медленные деградационные процессы, что обуславливает необходимость потенциостатических тестов стабильности. Детально этот вопрос исследовался для Mn_2O_3 , представляющего наибольший интерес в связи с его высокой активностью в реакциях восстановления кислорода и превращения пероксида.

4.3.3.1 Изучение стабильности и электрохимического поведения в области функционирования оксидного катода

Рабочий интервал потенциалов оксидного катода включает область смешанного тока восстановления кислорода и, безусловно, может быть ограничен снизу потенциалом 0.75 В. При внештатной ситуации возможно смещение потенциала катода топливного элемента в области как более низких, так и более высоких потенциалов. Влияние выдержки при постоянных потенциалах 0.75 и 1.1 В на ход циклических вольтамперограмм показано ниже на рисунке (4.3.6) на примере $Mn_2O_3(7)/C(S-176)$. Приведенные кривые получены до и после выдержки при указанных потенциалах в растворе фона (а, б) и в насыщенном кислородом растворе (в)

без вращения электрода (подробнее см. Раздел (3.8.11)). Аналогичные данные при потенциале 0.93 В, близком к бестоковому, приведены на рисунке (3.30) в разделе (3.8.11).

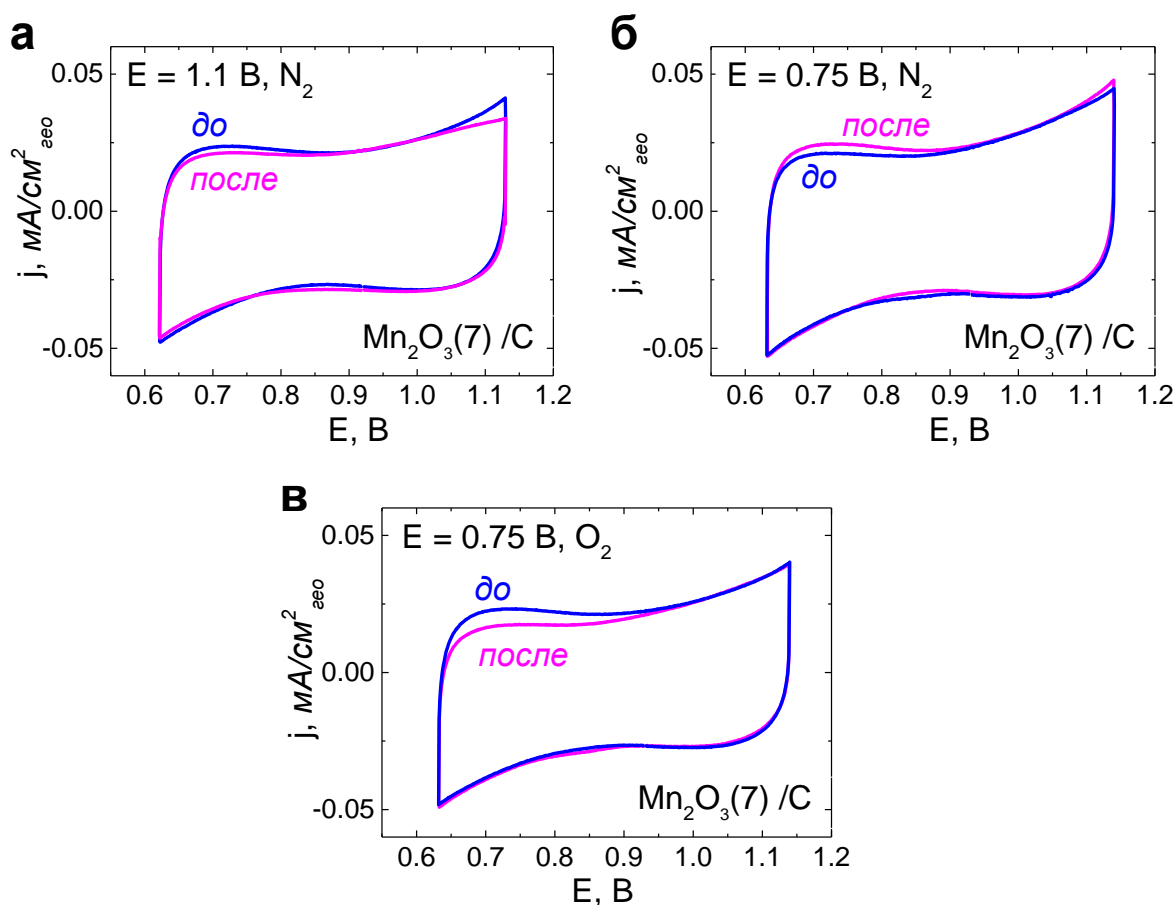


Рисунок 4.3.6 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной Mn₂O₃(7)/C композицией в деаэрированном растворе 0.1 М КОН до (синий) и после (фуксия) выдержки при потенциале, указанном на рисунке, в растворе фона (а, б) и в насыщенном кислородом растворе (в) 0.1 М КОН в течение 180 минут без вращения. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-176), 91 мкг/см² Mn₂O₃(7). Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода (без вычитания вклада углерода). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

На ЦВА в 0.1 М КОН редокс-переход Mn(IV)/Mn(III) не выражен, что можно объяснить низким потенциалом анодной границы, которого недостаточно для превращения Mn(III) в Mn(IV). Так, в работе [52] наблюдалось смещение пиков редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) в сторону более положительных значений потенциала при уменьшении рН. Однако эксперименты по изучению деградации при определенном потенциале мы старались провести при сохранении всех условий обычных экспериментов. Замена 1 М NaOH на 0.1 М КОН была произведена для обеспечения возможности дальнейших сравнений с данными *in-situ* экспериментов.

Незначительные изменения при выдержке при потенциалах в области стабильности все же происходят: так, выдержка при потенциале 1.1 В в растворе фона приводит к небольшому уменьшению значения тока на анодном ходе ЦВА при потенциалах, отвечающих редокс-переходу Mn(III)/Mn(II), аналогичные изменения происходят при выдержке при потенциале 0.75 В в насыщенном кислородом растворе, в то время как в результате выдержки при потенциале 0.75 В в растворе фона происходит увеличение тока в этой области на ЦВА. При этом после выдержки при потенциалах 0.75 и 1.1 В в растворе фона происходит незначительное увеличение тока в смешанной области на кривой восстановления кислорода, а выдержка при потенциале 0.75 В в насыщенном кислородом растворе приводит к обратному эффекту.

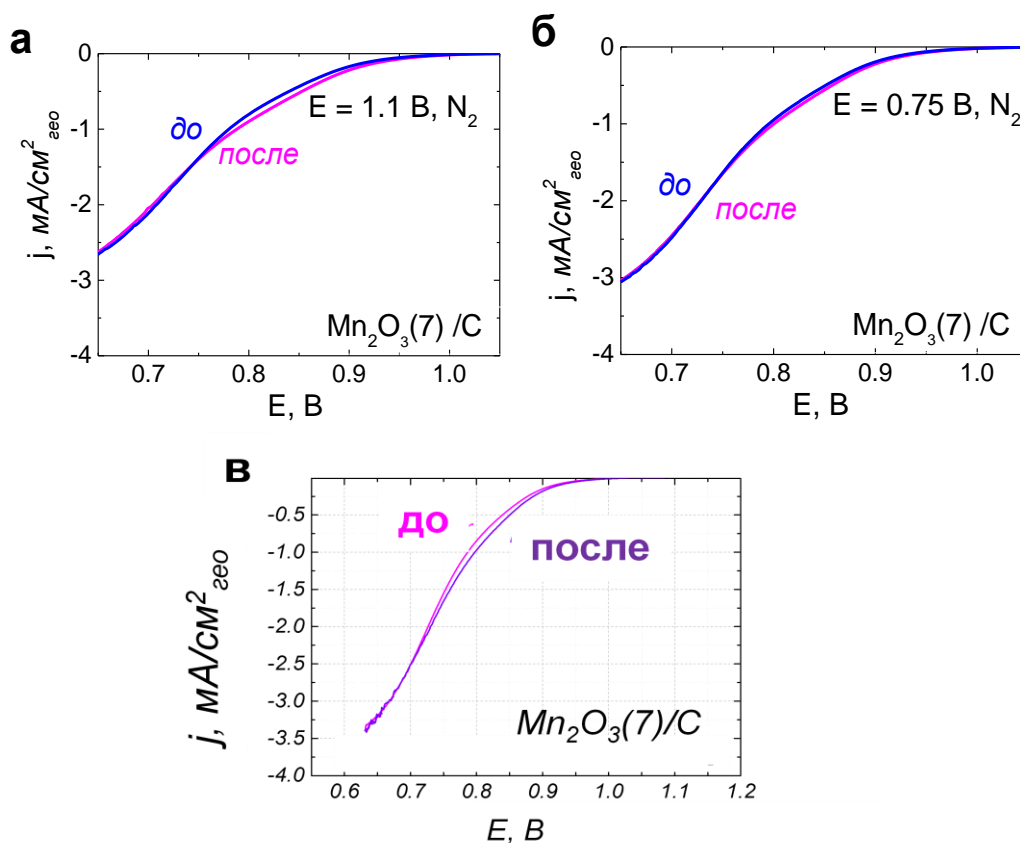


Рисунок 4.3.7 Поляризационные кривые восстановления кислорода на дисковом стеклоглеродном электроде с нанесенной $Mn_2O_3(7)/C$ композицией в насыщенном кислородом растворе 0.1 М КОН до (синий) и после (фуксия) выдержки при потенциале, указанном на рисунке, в растворе фона (а, б) и в насыщенном кислородом растворе (в) 0.1 М КОН в течение 180 минут без вращения. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-176)), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин.

4.3.3.2 Изучение восстановительной деградации

После поляризации при потенциале 0.3 В (см. в разделе (3.8.11) методику) для $\text{Mn}_2\text{O}_3(7)/\text{C}$ наблюдается увеличение полного заряда (Рис. (4.3.8а), (4.3.8в)) и смещение кривой восстановления кислорода в сторону менее положительных значений потенциала (Рис. (4.3.8б), (4.3.8г)). Формальный потенциал регистрируемого редокс-перехода, оцененный по пику и ответному отклику после выдержки в растворе фона, составляет 0.85 В, что указывает на образование на поверхности менее активного, чем Mn_2O_3 , оксида. Отсутствие редокс-перехода в первом цикле после выдержки в насыщенном кислородом растворе может быть связано с особенностями проведения эксперимента: после выдержки в растворе фона ЦВА регистрировали в той же ячейке, в отличие от эксперимента с выдержкой в насыщенном кислородом растворе, при которой возникала необходимость смены ячейки, и электрод в течение 10-15 секунд контактировал с кислородом воздуха. При этом могло произойти окисление поверхности электрода, которое в первом случае, по-видимому, происходило в процессе циклирования потенциала. Качественных различий между выдержкой в растворе фона и в насыщенном кислородом растворе, начиная с анодного хода второго цикла, не наблюдается. Для стабилизированных кривых наблюдалось примерно двукратное увеличение полного заряда (Рис. (4.3.8а), (4.3.8в)), а также почти двукратное снижение кинетического тока восстановления кислорода при 0.9 В (Рис. (4.3.8д), (4.3.8е)).

Так как при 0.3 В возможно восстановление оксида с образованием растворимых продуктов, наблюдаемое увеличение заряда и смещение E_f до 0.85 В (Рис. (4.3.8а)) можно предположительно отнести к образованию на поверхности электрода менее активных в реакции восстановления кислорода продуктов переосаждения растворенной фазы – например, какой-либо модификации диоксида марганца.

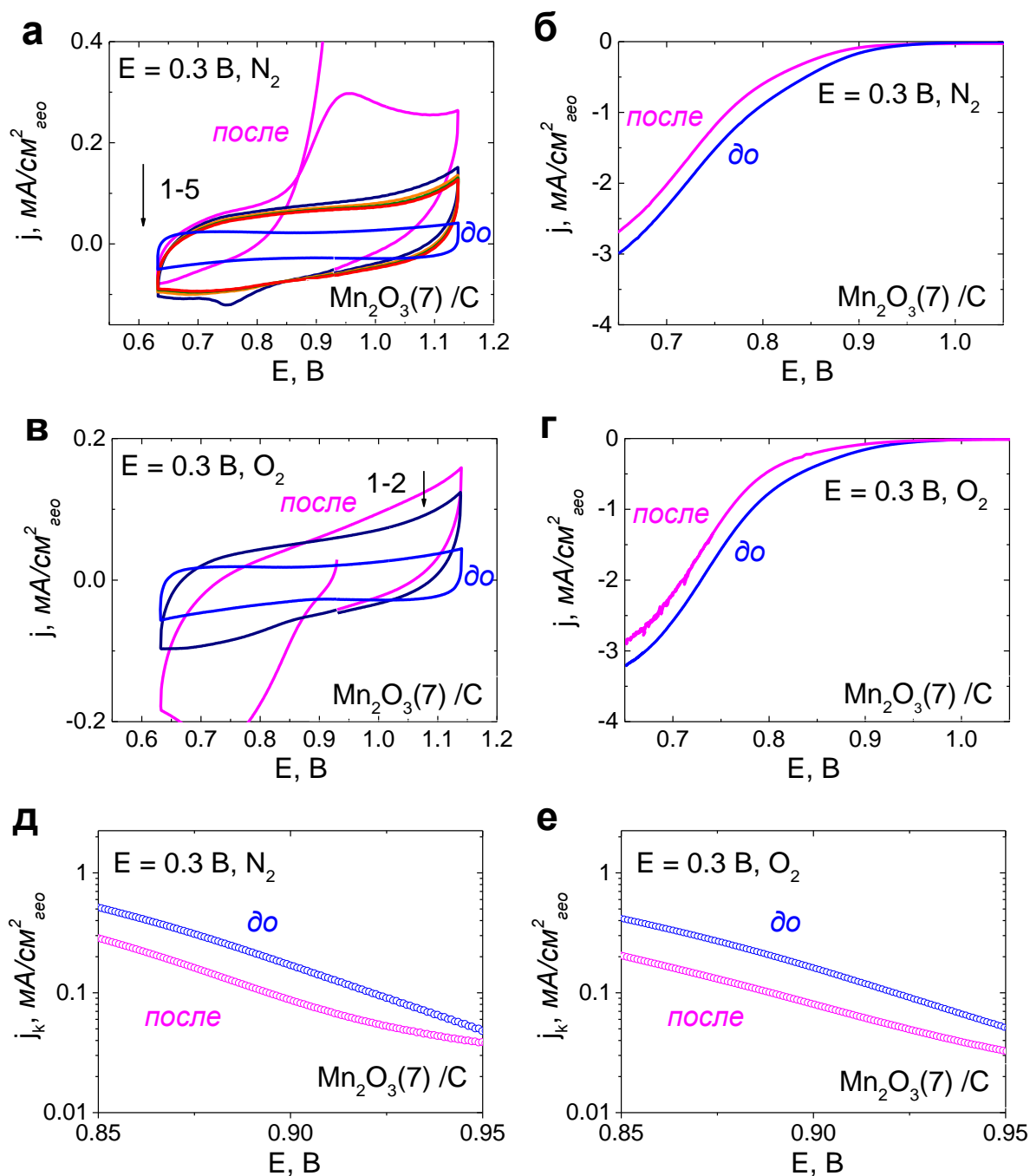


Рисунок 4.3.8 Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(7)/\text{C}$ композицией в деаэрированном (а, в) и в насыщенном кислородом растворе 0.1 М КОН до (синий) и после (фуксия) выдержки при потенциале 0.3 В; соответствующие тафельские зависимости (д, е). Загрузка: 91 $\text{мкг}/\text{см}^2$ С (S-176), 91 $\text{мкг}/\text{см}^2$ $\text{Mn}_2\text{O}_3(7)$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода (без вычитания вклада углерода) (а, в) и на геометрическую поверхность электрода после вычитания откликов фонового раствора (б, г). Кинетический ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания откликов в фоновом растворе (без вычитания вклада углерода) (д, е). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин (б, г, д, е).

Для выявления влияния низкого катодного предела потенциала на кинетику заключительных стадий восстановления кислорода исследовали превращения пероксида водорода на оксиде марганца до и после (Рис. (4.3.9))

выдержки при потенциале 0.3 В в растворе фона. Для удобства сравнения с ранее полученными результатами в данном случае использован $Mn_2O_3(5)$, обладающий высокой удельной поверхностью.

Выдержка при низком катодном потенциале в растворе фона привела к изменениям в поведении оксида марганца. Во-первых, на $Mn_2O_3(5)$ уже не достигались предельные диффузионные токи ни для катодного, ни для анодного процессов (Рис. (4.3.9а)). Наклон зависимости $|j^{-1}|$ от $\omega^{1/2}$ при 0.7 В (Рис. (4.3.9б)) остался таким же, но при экстраполяции к $\omega = 0$ отсечка оказывалась ненулевой. Во-вторых, произошло уменьшение наклона кривой вблизи $E_{см}$, а смешанный потенциал сместился в сторону менее положительных значений (Рис. (4.3.8г)). Эти изменения указывают на более медленную, чем на том же «свежем» образце, кинетику как восстановления пероксида, так и его окисления. В-третьих, на катодной ветви кривой наблюдается два наклона, что наиболее выражено для высокой скорости вращения (0.84 мМ, 2500 об/мин, салатная кривая на рисунке (4.3.9а)) и более высокой концентрации пероксида (3.36 мМ, 900 об/мин, красная кривая на рисунке (4.3.9в)). Такое поведение указывает на наличие как минимум двух последовательных реакций в процессе восстановления пероксида и согласуется со стадийной схемой, предложенной в подразделе (4.1.2.4), в которой восстановление пероксида происходит в последовательных химической (4.4) и электрохимической (4.5) стадиях. В-четвертых, увеличение концентрации пероксида приводит, как и в случае со «свежим» образцом, к увеличению тока и смещению смешанного потенциала в сторону менее положительных значений, и также подтверждает предположение о разных медленных стадиях окисления и восстановления HO_2^- . Далее, как и в случае со «свежим» образцом, зависимость катодного тока от концентрации пероксида соответствует первому порядку, что согласуется с предположением о диффузионных ограничениях.

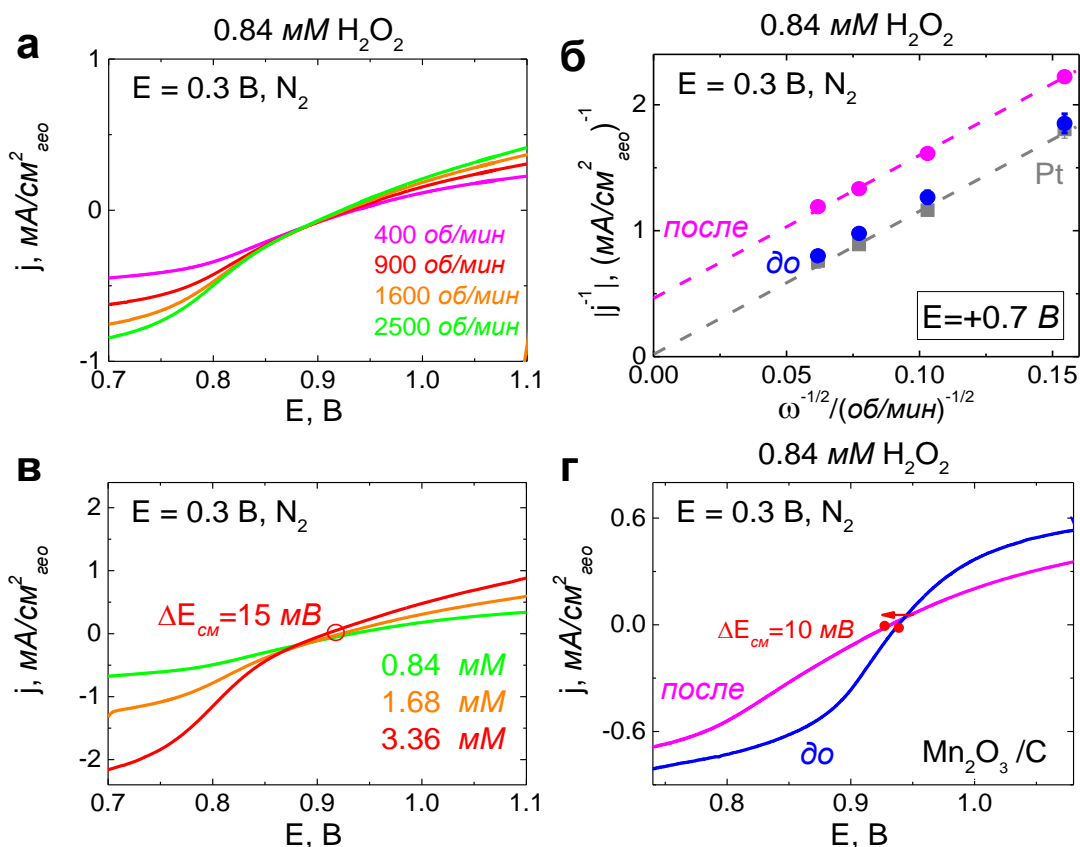


Рисунок 4.3.9 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоуглеродном электроде с нанесенными на $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{C}$ композициями в деаэрированном растворе 1 М $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (а, в, г) и соответствующие зависимости величины обратного тока восстановления пероксида ($1/|j|$) при потенциале 0.70 В от величины, обратной корню квадратному из скорости вращения (б). Загрузка: 91 мкг/см² С S-152(2), 91 мкг/см² $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. (а, в) после выдержки при потенциале 0.3 В в растворе фона, (б, г) до (синий) и после (фуксия) выдержки при потенциале 0.3 В в растворе фона. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин (в, г).

Можно предположить, что при катодной деградации образца на его поверхности переосаждается мелкодисперсная (о чем говорит увеличение заряда) фаза оксида марганца, которая менее активна в реакциях как восстановления кислорода, так и превращения пероксида.

4.3.3.3 Изучение окислительной деградации

В этом подразделе мы рассмотрим различия в поведении оксидов в реакции восстановления кислорода и превращения пероксида после поляризации при высоком анодном потенциале (Рис. (4.3.10)-(4.3.11)). Задачами данного исследования были как изучение окислительной

деградации, так и уточнение механизма восстановления кислорода в предложенной многостадийной схеме и роли углерода в нем.

Поскольку при потенциалах выделения кислорода возможно быстрое окисление углерода, первоначально исследовали влияние анодной поляризации на восстановление кислорода на углероде [158,159]. Обнаружен (серые кривые на рисунке (4.3.12а)) сдвиг кривой в сторону менее положительных потенциалов, что соответствует уменьшению числа активных центров и должно привести к уменьшению активности в реакции восстановления кислорода также на композиции при тех потенциалах, при которых возможно участие углерода. Что касается возможного окисления поверхности углерода, этот фактор представляется менее существенным, поскольку не найдено прямой корреляции между количеством кислородсодержащих групп на поверхности углерода и активностью в реакции восстановления кислорода (см. Раздел (4.2)). Это относится как к чистому углероду, так и к оксид/углеродным композициям.

Влияние длительной выдержки при высоких анодных потенциалах изучалось на примере $Mn_2O_3(7)$. В отличие от катодной поляризации, выдержка при потенциале 1.53 В привела к увеличению полного заряда на ~20% (Рис. (4.3.10а), кривая восстановления кислорода стала более полой). Однако при потенциалах вблизи начала восстановления кислорода существенных изменений не произошло (Рис. (4.3.10б)), а в интервале потенциалов {0.87;0.95} В наблюдалось небольшое увеличение значений кинетического тока, нормированного на геометрическую поверхность электрода (Рис. (4.3.10 в)): при 0.90 В ток увеличился на ~20%.

На основании полученных данных можно сделать следующие предположения: во-первых, при потенциале 1.53 В возможно окисление оксида марганца с образованием растворимых соединений и их последующим переосаждением на поверхности электрода; во-вторых, как было отмечено выше, при этих потенциалах возможно окисление поверхности углерода и, вероятно, при этом происходит улучшение контакта

между частицами, вследствие чего увеличивается заряд и повышается активность оксид/углеродной композиции. Для того, чтобы подтвердить или опровергнуть данное предположение, ниже мы рассматриваем влияние высокого анодного предела потенциала на примере $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{C}$ композиций с углеродными связующими, исследованными в разделе (4.2).

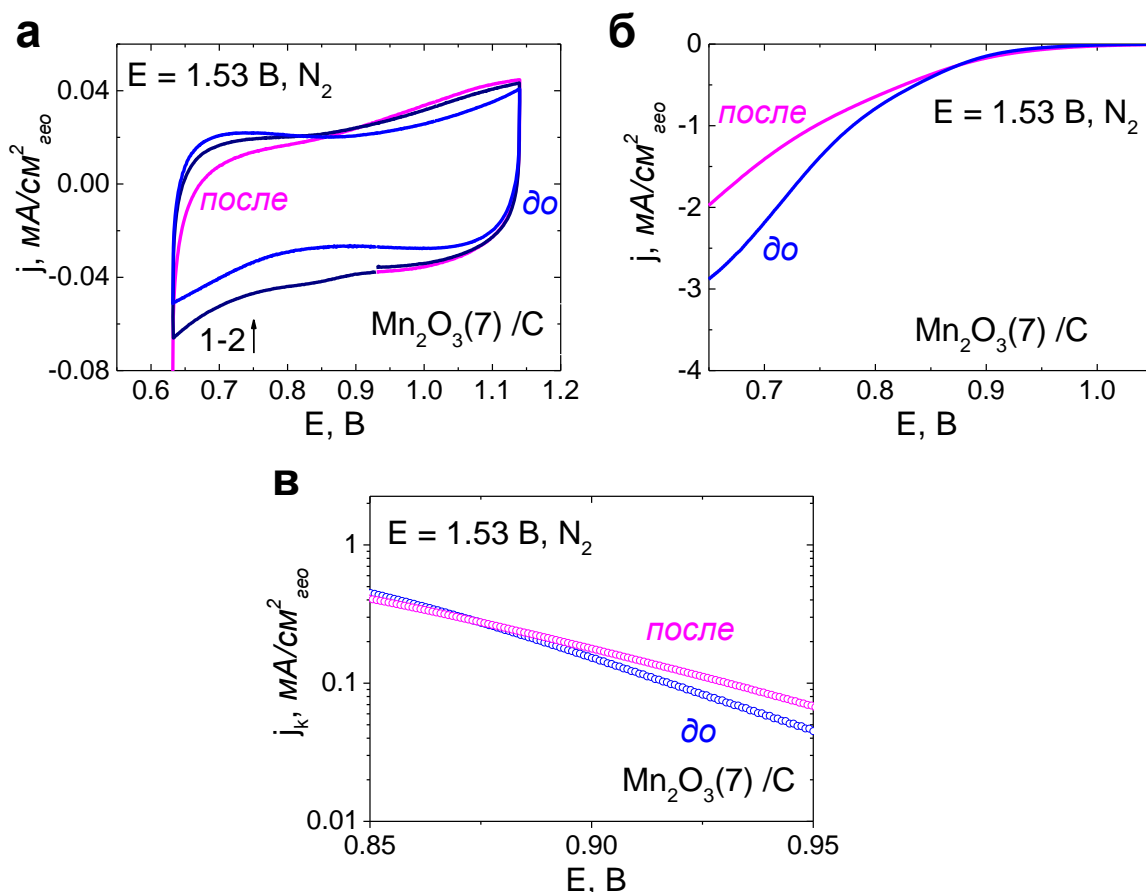


Рисунок 4.3.10 Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(7)/\text{C}$ композицией в деаэрированном (а) и в насыщенном кислородом растворе 0.1 М КОН до (синий) и после (фуксия) выдержки при потенциале 1.53 В, и соответствующие тафелевские зависимости (в). Загрузка: 91 мкг/см² С (S-176), 91 мкг/см² $\text{Mn}_2\text{O}_3(7)$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода (без вычитания вклада углерода) (а) и на геометрическую поверхность электрода после вычитания откликов фонового раствора (б). Кинетический ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания откликов в фоновом растворе (без вычитания вклада углерода) (в). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин (б, в).

На образование новой фазы, активной в реакции восстановления кислорода, указывает тот факт, что увеличение скорости реакции количественно коррелирует с увеличением заряда. Как было отмечено в подразделе (4.1.2.3), кристаллическая структура оксида влияет на кинетику восстановления пероксида, и поэтому, если произошло образование новой

фазы на поверхности Mn_2O_3 , то, вероятно, должны также произойти изменения в реакциях превращения пероксида на нем.

Как и в случае с катодной поляризацией, после выдержки при 1.53 В произошли следующие изменения в кинетике превращений пероксида: катодные и анодные токи на $Mn_2O_3(5)$ перестали достигать предельных диффузионных токов (Рис. (4.3.11а)), наклон зависимости $|j^{-1}|$ от $\omega^{1/2}$ при 0.7 В (Рис. (4.3.11б)) не изменился, но при экстраполяции на $\omega = 0$ отсечка стала ненулевой, и также уменьшился наклон кривой превращения пероксида вблизи смешанного потенциала (Рис. (4.3.11г)). Таким образом, выдержка при высоком анодном потенциале привела к торможению как восстановления пероксида, так и его окисления. Далее, в отличие от катодной поляризации, выдержка при 1.53 В привела к смещению смешанного потенциала в сторону менее положительных значений, что говорит о более медленной реакции окисления пероксида по сравнению с его восстановлением. Увеличение концентрации реагента, как и во всех предыдущих случаях, приводит к росту тока и смещению потенциала в сторону менее положительных значений, порядок реакции по пероксиду близок к первому, т.е. также, вероятно, сохранились некоторые диффузионные ограничения.

На основании рассмотренных экспериментов можно предположить, что при анодной поляризации Mn_2O_3 на его поверхности переосаждается новая фаза оксида марганца, на которой происходит быстрое превращение O_2 в HO_2^- (о чем может говорить небольшое увеличение кинетического тока в реакции восстановления кислорода при потенциалах, близких к началу восстановления кислорода), с последующим медленным восстановлением пероксида (при потенциалах ниже 0.85 В кинетический ток в реакции восстановления кислорода также уменьшается). Другим предположением может быть блокировка образовавшейся фазой части активных центров, ответственных за восстановление пероксида (если предполагать активные центры для первого и второго этапов кислородной реакции разными).

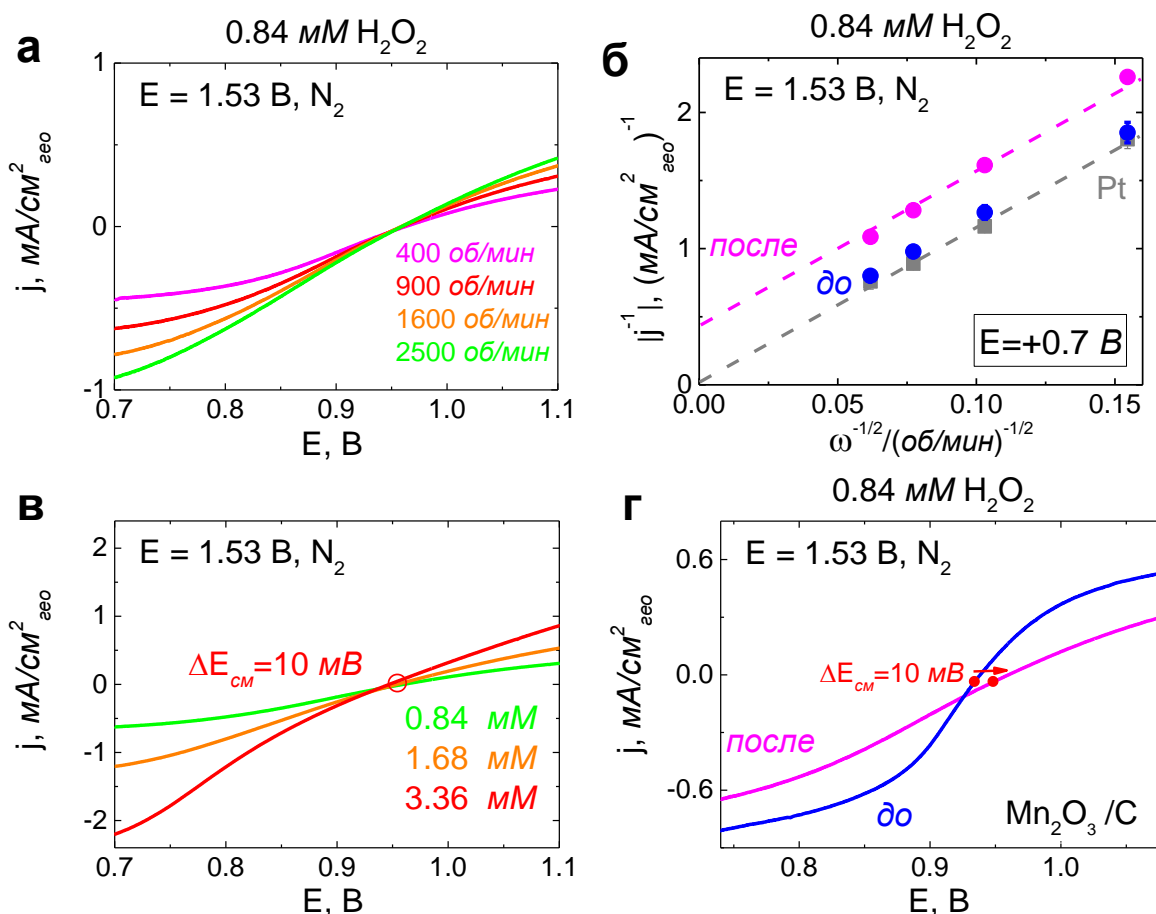


Рисунок 4.3.11 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоуглеродном электроде с нанесенными на $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{C}$ композициями в деаэрированном растворе 1 М $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (а, в, г) и соответствующие зависимости величины обратного тока восстановления пероксида ($1/|j|$) при потенциале 0.70 В от величины, обратной корню квадратному из скорости вращения (б). Загрузка: 91 $\text{мкг}/\text{см}^2$ С S-152(2), 91 $\text{мкг}/\text{см}^2$ $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. (а, в) после выдержки при потенциале 1.53 В в растворе фона, (б, г) до (синий) и после (фуксия) выдержки при потенциале 1.53 В в растворе фона. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин (в, г).

Независимо, возможным объяснением является изменение свойств углерода и их влияния на электрокатализ на оксид марганца/углеродной композиции. В разделе (4.2) было показано, что активность Mn_2O_3 зависит от типа углеродного связующего в $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ композиции, поэтому мы изучили влияние углерода на электрохимическое и электрокаталитическое поведение оксидов марганца в реакции восстановления кислорода при циклировании потенциала до 1.53 В в насыщенном кислородом растворе при скорости вращения 900 об/мин. Соответствующие ЦВА в растворе фона до (синий) и после (фуксия) приведены на рисунке (4.3.12).

Циклирование с высоким анодным пределом потенциала привело во всех случаях к увеличению полного заряда на 15-30%. Наименьшие изменения наблюдаются для $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{S-176}$ и $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{VU}$, а наибольшие для $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{AB}$ композиций. Для ряда $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ композиций редокс-переход Mn(IV)/Mn(III) при использовании анодной границы циклирования 1.15 В слабо выражен, и точное его положение определить не удалось. Циклирование потенциала до 1.53 В в кислород-содержащем растворе с последующим возвращением в раствор фона и регистрацией ЦВА в области потенциалов {0.65;1.15} В привело к тому, что редокс-пики Mn(IV)/Mn(III) стали более выраженными, при этом формальный потенциал редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) сместился в сторону менее положительных значений по сравнению с исходным $E_{\text{ф}}$ (для случаев, в которых возможно определить положение пиков). При этом для $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{S-176}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{AB}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CFC}$ и $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{KB}$ $E_{\text{ф}}$ сместился в область потенциалов, характерных для марганец-содержащих перовскитов и Mn_3O_4 . Предположение об образовании новой фазы оксида марганца выглядит для таких композиций более убедительным, чем предположение об улучшении доступности поверхности оксида для реакций переноса заряда, по следующей причине. С одной стороны, произошло увеличение заряда; ЦВА приведены после вычитания вклада углерода до и после его аналогичной анодной поляризации, соответственно, поэтому различие в полных зарядах не связано с изменением вклада углеродного связующего. С другой стороны, снизился формальный потенциал. Иначе обстоит дело для композиций, в которых обеспечивается наибольшая доля доступных центров на поверхности ($\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{S-152}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{VU}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{S-1519}$): формальный потенциал редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) остался в пределах значений, соответствующих Mn_2O_3 (см. Подраздел (4.1.1)). В этом случае, вероятно, существенны оба фактора: образование новой фазы и изменение свойств углерода.

Кривые восстановления кислорода для обсуждаемой серии приведены на рисунке (4.3.13). На всех $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$, кроме $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C(S-152)}$ (на котором

наблюдается наибольшая активность при потенциалах выше 0.85 В (см. Раздел (4.2), рис. (4.2.2г)), происходят изменения формы кривой и смещение потенциала восстановления кислорода в сторону более положительных значений. Это можно объяснить как изменениями свойств углеродного связующего и улучшением контакта между частицами, так и переосаждением на электрод новой фазы, которая дает дополнительный вклад в наблюдаемую суммарную активность. Наблюдаемое увеличение заряда не противоречит обоим предположениям. Сравнение кинетических токов (Рис. (4.3.14)) показывает, что на всех композициях, за исключением $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{S-152}$, также происходит рост тока от 10% ($\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{VU}$) до 45 % ($\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{AB}$).

По аналогии с рисунком (4.2.3) (см. Подраздел (4.2.2)) мы построили зависимость кинетических токов восстановления кислорода на $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{C}$ при разных потенциалах от величины заряда Q (см. Табл. (4.1.1)). В данном случае использовались результаты для потенциала катодной границы 0.65 В, с целью учесть весь возможный вклад от предположительного образования новой фазы (Рис. (4.3.15)). Ток нормирован только на геометрическую поверхность, так как в случае образования новой фазы истинная поверхность неизвестна. По той же причине не нормировали заряд, в том числе и на величину заряда монослоя на Mn_2O_3 . После поляризации в области высоких анодных потенциалов зависимость кинетических токов от доли доступных центров на оксиде марганца, несмотря на большой разброс, качественно сохраняется. Как и ранее, смещение потенциала в сторону менее положительных значений приводит к «выпадению» из общей корреляции точек для $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{C}$ композиций с углеродными связующими, имеющими собственную высокую активность в реакции восстановления кислорода (S-152, S-1519 и CFC). Также стоит отметить, что для $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{CNT}$ (композиция с наиболее гидрофобным углеродным связующим) в интервале потенциалов, близких к ~ 0.95 В, отличие кинетического тока от аналогичного для наиболее активного $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{S-152}$ уменьшилось на 30%. Таким образом, можно предположить, что как минимум для этой композиции

произошла «гидрофилизация» поверхности углерода, которая привела к оптимизации поверхности оксида. Это предположение относится по крайней мере к интервалу потенциалов, в котором основная роль углерода заключается в улучшении контакта между частицами. Следующим важным наблюдением является то, что, несмотря на увеличение активности всех $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{C}$ композиций, кроме $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{S-152}$, при потенциалах выше 0.85 В ни для одной из них не найдено превышения активности $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{S-152}$. Такой результат еще раз показывает, что, по-видимому, в углеродном материале S-152 сочетаются все необходимые для получения активных оксидных катодных композиций свойства (см. Подраздел (4.2.3)). Снижение же активности на всех $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{C}$ композициях наблюдается при потенциалах, близких к потенциалу начала восстановления кислорода на углеродных материалах (активность которых снижается после поляризации в области высоких анодных потенциалов).

Таким образом, поляризация в области высоких анодных потенциалов приводит к небольшому увеличению заряда (до 30%). При этом происходит смещение положения редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) в сторону менее положительных значений потенциала (в область, характерную для марганец-содержащих перовскитов и Mn_3O_4), что наиболее ярко выражено для $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{S-176}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{AB}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CFC}$ и $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{KB}$ композиций. Содержание кислородных групп C=O на этих углеродных материалах находится в пределах $5.1 \leq \text{C=O} \leq 6.3$ % (см. Табл. (3.5)). При этом на всех композициях, кроме $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{S-152}$, в области, близкой к началу восстановления кислорода, в которой роль углерода в основном состоит в оптимизации доступности поверхности оксида для переноса заряда, циклирование до высоких анодных потенциалов приводит к росту активности. Однако при потенциалах, при которых становится возможным вклад углерода в активность оксид/углеродной композиции, происходит снижение тока (на всех углеродных материалах кривая восстановления кислорода после развертки до высоких потенциалов смещена в сторону менее положительных

значений). Таким образом, вклад углерода в активность композиции уменьшается. При этом стоит отметить снижение активности в реакциях превращения пероксида на $Mn_2O_3(5)/S-152$ после длительной поляризации при высоком анодном потенциале, и также активности в реакции восстановления кислорода после циклирования до высоких анодных потенциалов для $Mn_2O_3(5)/S-152$.

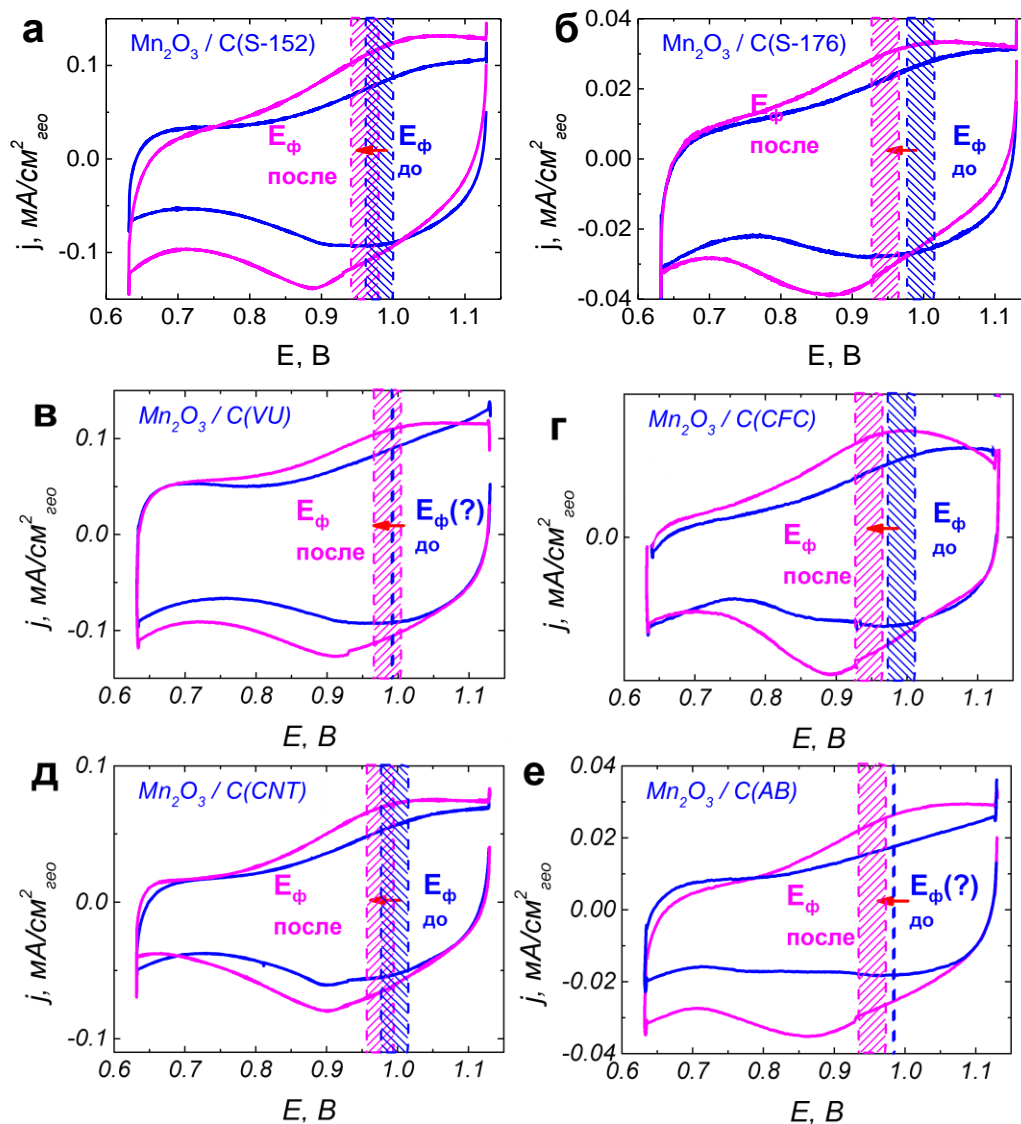


Рисунок 4.3.12 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенной $Mn_2O_3(5)/C$ композицией в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С, 91 мкг/см² $Mn_2O_3(5)$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания вклада углерода, зарегистрированного до и после аналогичной поляризации, соответственно. Цифрами указаны последовательные циклы. Ток нормирован на геометрическую площадь электрода. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

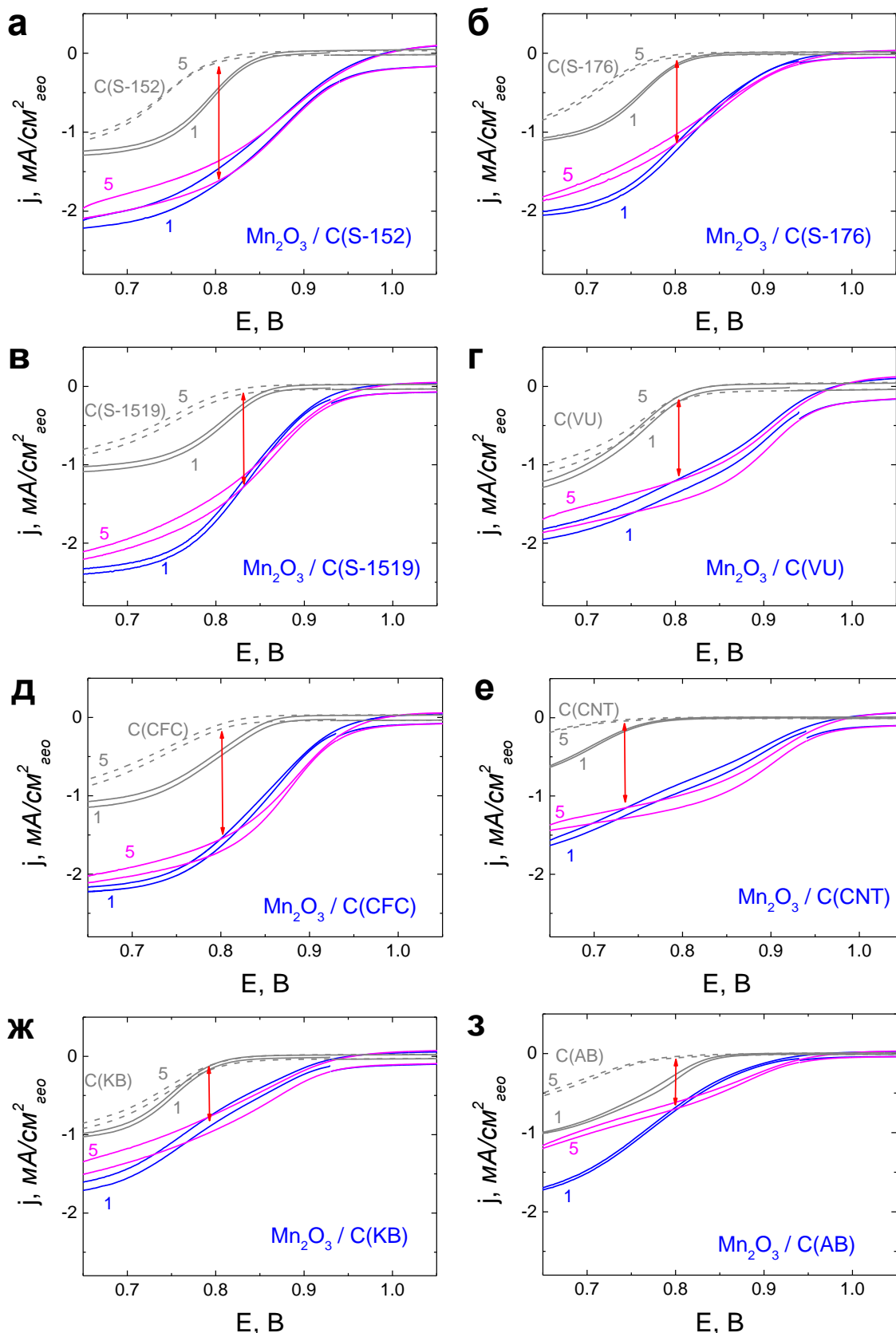


Рисунок 4.3.13 Поляризационные кривые стеклоуглеродного электрода с нанесенной $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)/\text{C}$ композицией в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см^2 C, 91 мкг/см^2 $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)$. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Цифрами указаны последовательные циклы. Кривые для углерода (линии серого цвета) приведены для сравнения.

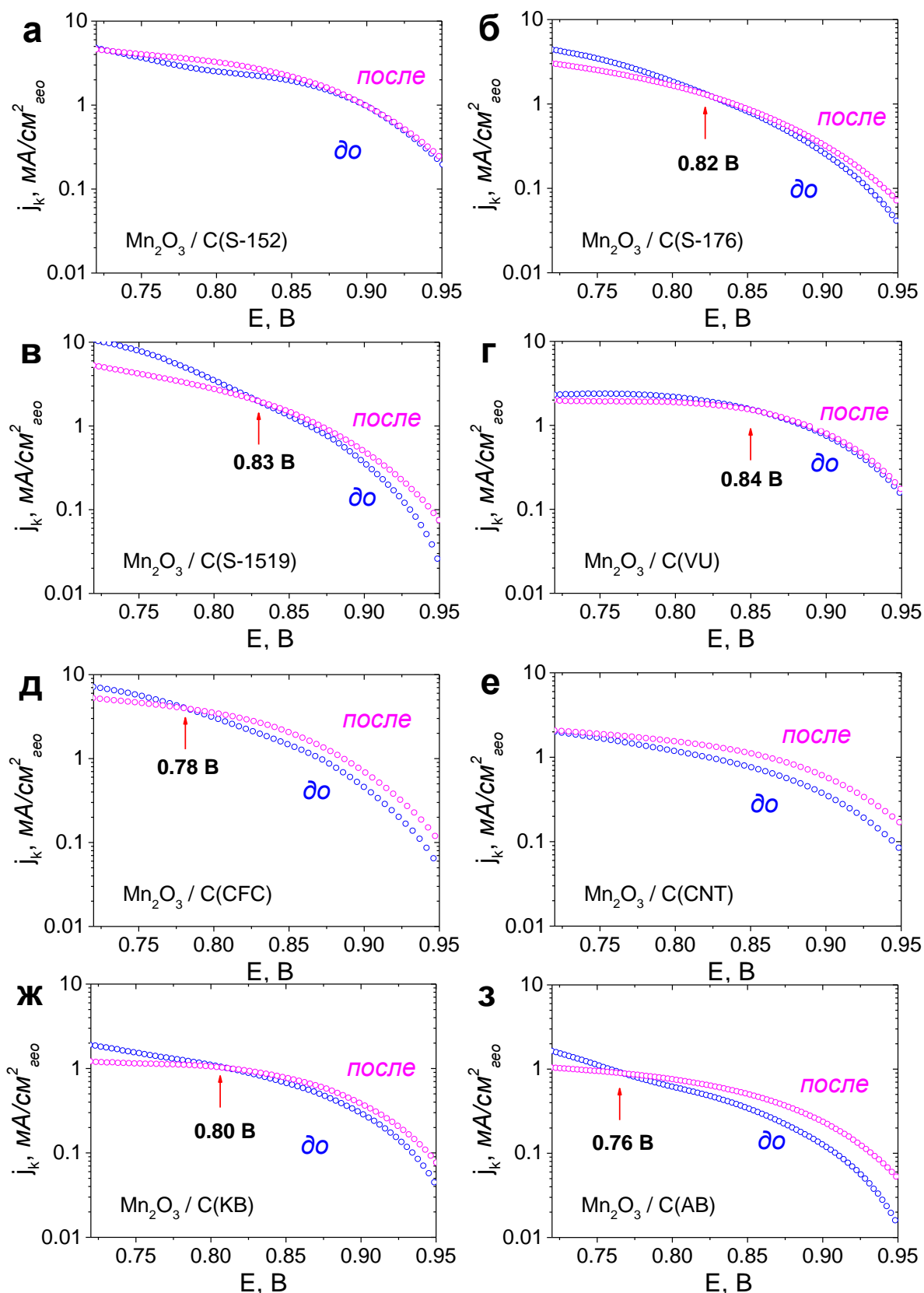


Рисунок 4.3.14 Тафелевские зависимости скорости восстановления кислорода на Mn₂O₃(5)/углеродных композициях в насыщенном кислородом растворе 0.1 М КОН. Загрузка: 91 мкг/см² С, 91 мкг/см² Mn₂O₃(5). Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода, после вычитания вклада углерода, зарегистрированного до и после аналогичной поляризации.

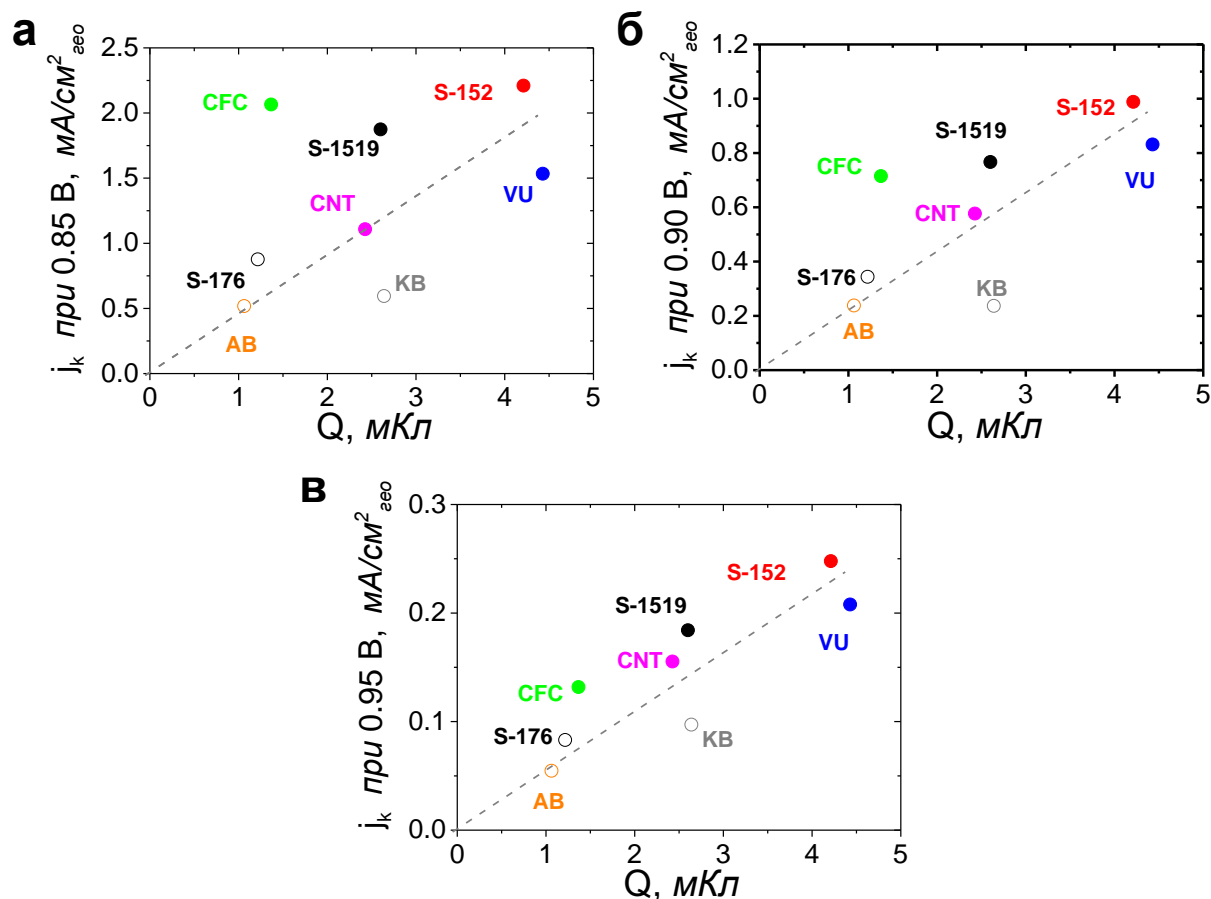


Рисунок 4.3.15 Зависимость кинетического тока j_k восстановления кислорода на оксид марганца/углеродных композициях от заряда, рассчитанного из ЦВА. (а), (б) и (в) соответствуют разным потенциалам.

Полученные на сегодня данные позволяют утверждать, что изменения электрокаталитического поведения оксид/углеродных композиций в результате поляризации при высоких анодных потенциалах не сводятся к изменениям свойств углерода. Безусловно, в дальнейшем требует выяснения вопрос о том, из каких именно «прекурсоров» возможно предполагаемое переосаждение новой фазы.

4.3.4 Изучение стабильности и электрохимического поведения в области функционирования оксидного катода на перовските марганца

В отличие от Mn_2O_3 , для перовскитов марганца выдержка в растворе фона при потенциале 0.78 В (потенциал полувольты) приводит к более значительным изменениям хода ЦВА (Рис. (4.3.6а)): происходит уменьшение токов на прямом и обратном ходе, редокс-пики становятся менее выраженными, происходит смещение поляризационной кривой

восстановления кислорода в сторону менее положительных значений потенциала (Рис. (4.3.16б)). Стоит отметить, что в отличие от Mn_2O_3 , у которого не происходит изменения ЦВА после поляризации в насыщенном кислородом или в пероксид-содержащем растворе 1 М NaOH, ЦВА $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ после такой поляризации изменяется аналогичным образом: редокс-пики становятся менее выраженными. Соотношения содержания элементов, полученные из данных РФЭ спектров (Рис. (4.3.17), Рис.(4.3.18)) до и после выдержки, приведены в таблицах (4.3.1), (4.3.2).

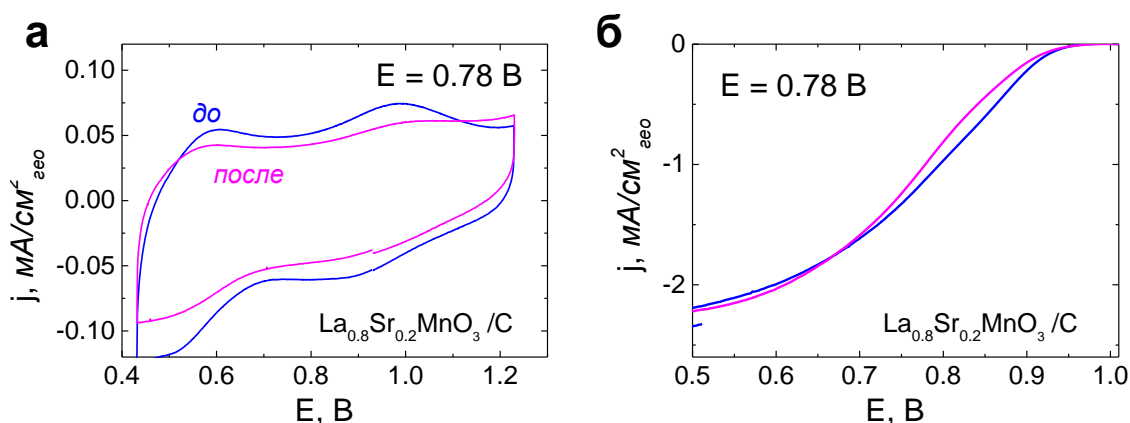


Рисунок 4.3.16 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными $91 \text{ мкг/см}^2 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3 + 37 \text{ мкг/см}^2 Carbon (S-152)$ в деаэрированном 1 М растворе(а) и в насыщенном кислородом при 900 об/мин (б). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Ток нормирован на геометрическую площадь электрода без вычитания вклада углерода (а), ток нормирован на геометрическую площадь электрода после вычитания кривой в растворе фона (б).

Таблица 4.3.1 Соотношения элементов по данным РФЭС для $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (рис. (4.3.17)).

| | Mn:C | Mn:O | Mn:Sr | Mn:La |
|-------|------|------|-------|-------|
| до | 0.07 | 0.16 | 2 | 0.93 |
| после | 0.03 | 0.13 | 2.5 | 0.88 |

Таблица 4.3.2 Соотношения анионов по данным РФЭС для $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (рис. (4.3.18)).

| | OH:Oxide | OH:Mn | OH:Sr | CO_3^{2-} :Oxide |
|-------|----------|-------|-------|--------------------|
| до | 0.8 | 2.4 | 4.76 | 0.3 |
| после | 0.9 | 1.4 | 7.48 | 0.5 |

Представленные данные показывают, что все исследуемые оксиды марганца стабильны в области потенциалов 0.7 – 1.1 В. При длительной катодной и анодной поляризации вне области устойчивости на поверхности оксида становится возможным переосаждение новой фазы.

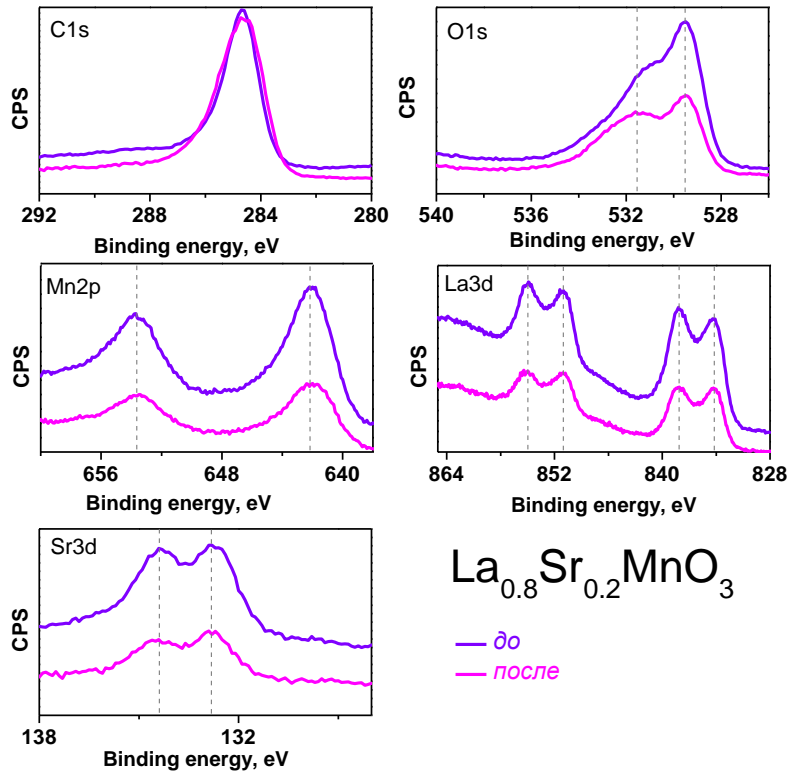


Рисунок 4.3.17 O1s, C1s, Mn2p, La3d, Sr3d РФЭ спектры $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ ($E=1486.6$ эВ) до и после поляризации в растворе 1 М NaOH при потенциале 0.78 В.

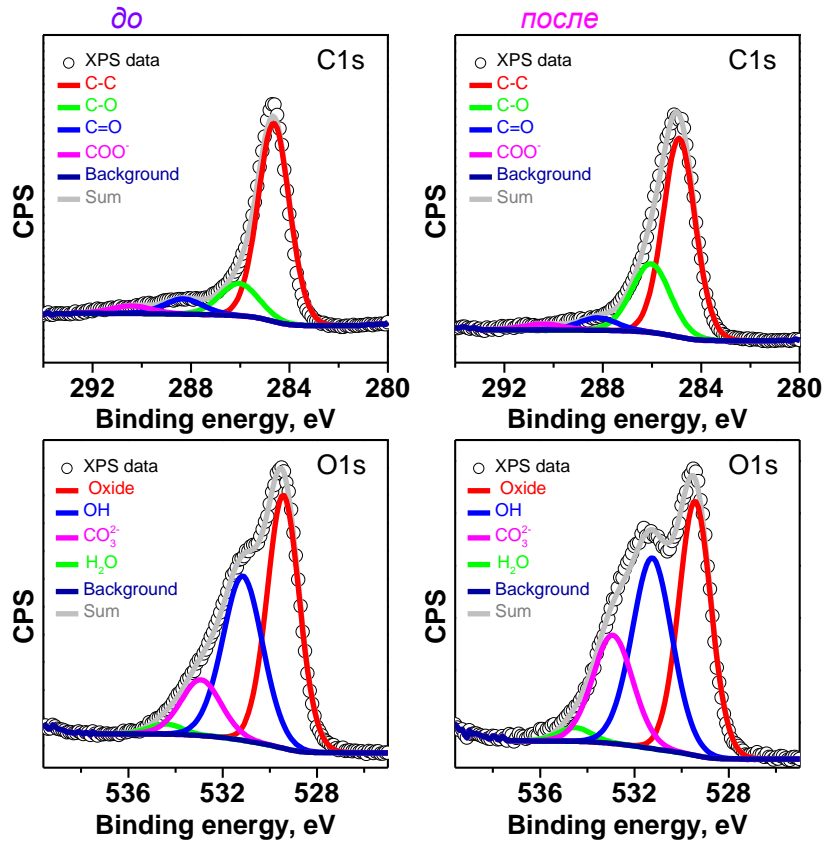


Рисунок 4.3.18 C1s (вверху) и O1s (внизу) РФЭ спектры ($E=1486.6$ эВ) до и после поляризации в растворе 1 М NaOH при потенциале 0.78 В..

4.4 Смешанные оксиды марганца

В разделе (4.1) было показано, что формальный потенциал редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) можно использовать в качестве параметра, коррелирующего с активностью [145,160,161]. Проверку сохранения этой корреляции для более широкого круга материалов со структурой биксбиита предполагалось осуществлять путем использования сложных оксидов, в которых часть катионов Mn^{3+} замещалась на катионы другого размера. В рамках корреляционных представлений химии твердого тела для стабилизации структуры биксбиита необходим большой катион ($r(Mn^{3+}) = 0.65 \text{ \AA}$), и окисление Mn(III) до Mn(IV) ($r(Mn^{4+}) = 0.54 \text{ \AA}$) неблагоприятно, чем может быть обусловлен более высокий потенциал редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) на поверхности по сравнению с аналогичным, например, для $MnO_2/MnOOH$.

Для сравнительного исследования были выбраны биксбииты с частичным замещением катионов марганца в Mn_2O_3 на равные по размеру Fe ($r(Fe^{3+}) = 0.65 \text{ \AA}$), более крупные Sc ($r(Sc^{3+}) = 0.73 \text{ \AA}$) или меньшие по размеру Al ($r(Al^{3+}) = 0.54 \text{ \AA}$) катионы [162].

Синтетические процедуры для получения замещенных материалов неизбежно приводили к отличиям в морфологии кристаллов от морфологии исследованных нами ранее оксидов. Поэтому в качестве одного из незамещенных Mn_2O_3 материалов для сравнения использовали $Mn_2O_3(6)$ (поверхность по БЭТ $10 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный по той же методике, что и частично замещенные оксиды. Сравнение проводили также с $Mn_2O_3(1)$ (поверхность по БЭТ $8 \text{ м}^2/\text{г}$), на котором редокс-переход Mn(III)/Mn(IV) отчетливо появляется при наименее низкой катодной границе потенциала, а активность немного выше ($\sim 38\%$, см. Подразделы (4.1.1), (4.1.2), чем у $Mn_2O_3(6)$). Для более корректного сопоставления с оксидами, замещенными железом, которые имеют удельную поверхность 3-4 $\text{м}^2/\text{г}$, использовали незамещенный оксид со сравнимой удельной поверхностью по БЭТ $Mn_2O_3(2)$ ($3 \text{ м}^2/\text{г}$).

4.4.1 Изучение редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) на поверхности замещенных биксбиитов

Для определения области потенциалов, в которой допированные оксиды марганца стабильны, катодный предел циклирования последовательно смещали в сторону более низких значений с шагом 50 мВ (Рис. (4.4.1)). Допирование Mn_2O_3 равными по размеру катионами Fe ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0.65 \text{ \AA}$) привело к получению материалов, для которых в типичном интервале стабильности биксбиита редокс-переход Mn(IV)/Mn(III) не регистрируется (Рис. (4.4.1б), (4.4.1в)). При уменьшении катодного предела потенциала до $\sim 0.45 \text{ В}$ для $\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ и до 0.5 В для $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$ происходит катодная деградация этих материалов. Регистрируются пики на анодном ходе кривой, отвечающие необратимому процессу. Аналогичное поведение характерно и для Mn_2O_3 при потенциалах ниже 0.5 В (Рис. (4.4.1а)). В случае $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$ (Рис. (4.4.1г)) при уменьшении катодного предела потенциала даже до $\sim 0.38 \text{ В}$ редокс-пики не регистрируются. Таким образом, даже небольшое замещение марганца железом приводит к изменениям состояния перезаряжающихся марганцевых центров на поверхности и уменьшению общей стабильности образцов. Низкая площадь поверхности также может являться причиной отсутствия наблюдаемых редокс-пигов в области устойчивости (из-за большого вклада углерода в заряд оксид марганца/углеродной композиции), как и в случае $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$ (см. Подраздел (4.1.1), рис. (4.1.2)), для которого пики редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) регистрируются только при более низком катодном пределе потенциала. Однако для $\text{Mn}_2\text{O}_3(6)$, несмотря на более высокую площадь поверхности, тоже не удалось наблюдать пиков редокс-перехода Mn(III)/Mn(IV) в области потенциалов $\{0.65; 1.15\} \text{ В}$.

Об изменении свойств Mn-центров при частичном замещении железом свидетельствуют и результаты EELS анализа (Табл. (3.3)): во-первых, степень окисления части атомов Mn отличается от (+3), во-вторых, из-за существующей неоднородности поверхности, по-видимому, на разных

участках одного и того же оксида степень окисления Mn может различаться. Наибольшие различия в степени окисления в разных точках поверхности найдены для $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$.

Как видно из таблицы (4.4.1), частичное замещение железом также привело и к увеличению значений полных зарядов. В случае $\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ и $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$ эти величины не превышают рассчитанных значений затрат заряда на перезарядку монослоя, но для $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$ полный заряд в 2.5 раза выше «монослойного», что говорит о возможном протекании процессов перезарядки не только на поверхности. Учитывая данные РФЭС анализа (Табл. (3.2)), можно заключить, что наименьшее значение заряда характерно для $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$, соотношение Mn:Fe в котором в наибольшей степени соответствует объемному. Для $\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$, поверхность которых обогащена железом на ~40% по сравнению с объемом, получены более высокие величины зарядов.

Влияние скорости развертки на ЦВА вне области стабильности показано на рисунке (4.4.2). При достаточно низких катодных границах потенциала редокс-переходы регистрируются как на $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$, так и на $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$ (Рис. (4.4.2б), (4.4.2г)). Несмотря на различия в ЦВА при низкой скорости развертки (5 мВ/с), в обоих случаях как на анодном, так и на катодном ходе кривых регистрируется широкий пред-пик (A1/C1), за которым следует более выраженный редокс-переход (A2/C2). В отличие от $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$ (см. Подраздел (4.1.1), Рис. (4.1.4)), на замещенных железом оксидах от скорости развертки потенциала (v) зависят токи как на катодном, так и анодном ходе. Величины тока в максимумах (A1/C1) увеличиваются линейно при увеличении $v^{0.5}$, что характерно для диффузионных ограничений, однако положения пиков смещаются со скоростью развертки потенциала. Наиболее существенные изменения претерпевает пик A1: происходит смещение в сторону менее положительных значений на 240 мВ ($\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$) и 150 мВ ($\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$) при снижении скорости развертки от 100 до 5 мВ/с.

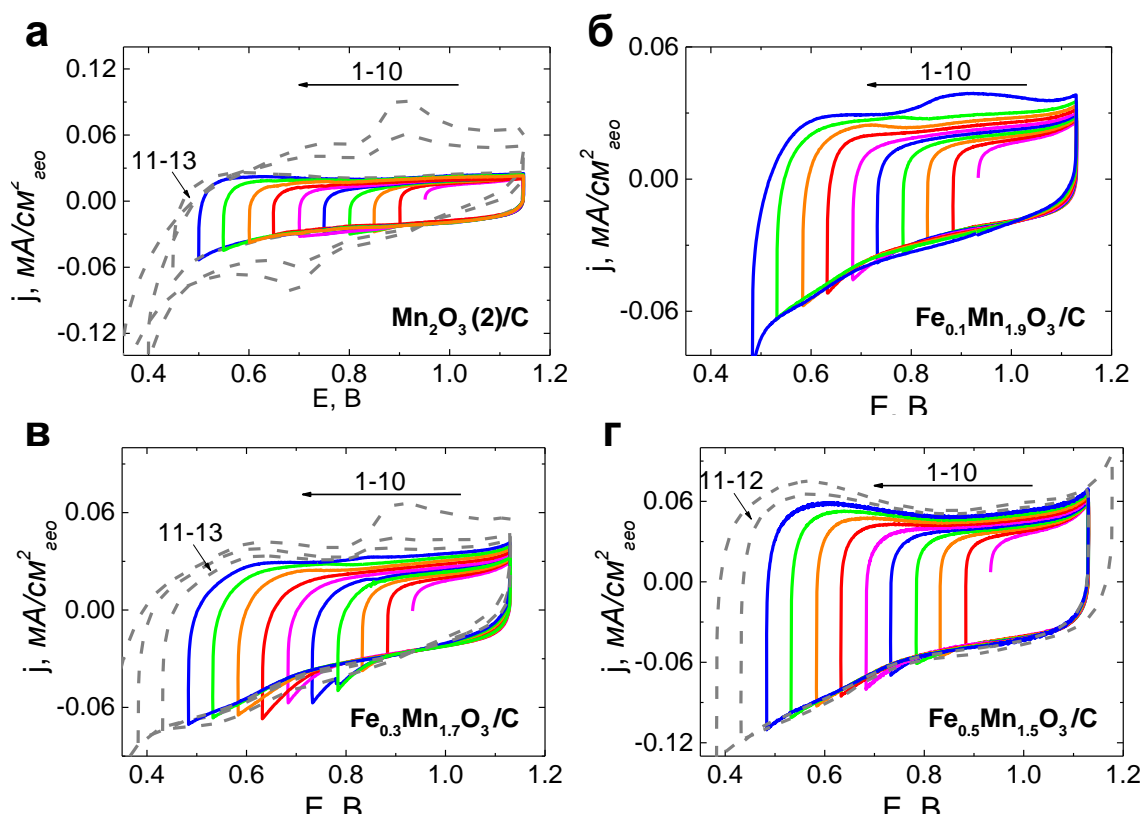


Рисунок 4.4.1 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3/\text{C}$ композициями в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. 10-10 – номера последовательных циклов с расширяющимся интервалом, катодная граница смещалась с шагом 50 мВ. Данные для $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$ приведены для сравнения.

Таблица 4.4.1 Значения полных зарядов в мКл/см²_{окс} и формальных потенциалов для замещенных оксидов марганца и незамещенных образцов сравнения. Значение затрат заряда на перезарядку монослоя для Mn_2O_3 , рассчитанные по данным таблицы (2.5), составляет 0.180 мКл/см²_{окс}.

| Материал | Средние значения зарядов ⁷ , рассчитанные для интервала потенциалов {0.65;1.15} В | E_f , В |
|--|--|-----------------|
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$ | 0.112 ± 0.006 | 0.99 ± 0.02 |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$ | 0.111 ± 0.009 | 0.96 ± 0.02 |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(6)$ | 0.096 ± 0.003 | 0.97 ± 0.02 |
| $\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ | 0.180 ± 0.010 | - |
| $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$ | 0.160 ± 0.010 | - |
| $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$ | 0.460 ± 0.020 | - |
| $\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ | 0.052 ± 0.003 | 0.98 ± 0.02 |
| $\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_3$ | 0.071 ± 0.002 | 0.97 ± 0.02 |
| $\text{Sc}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ | - ⁸ | 0.97 ± 0.02 |

⁷ Рассчитаны усреднением зарядов на катодном и анодном ходе вольтамперограммы и нормированы на поверхность по БЭТ.

⁸ К сожалению, полученного образца оказалось недостаточно для анализов исследования методами БЭТ и РФЭС, поэтому судить о влиянии допирования Sc на величину заряда можно только условно, предполагая, что он обладает невысокой площадью поверхности. В этом предположении его заряд близок к величине заряда перезарядки монослоя.

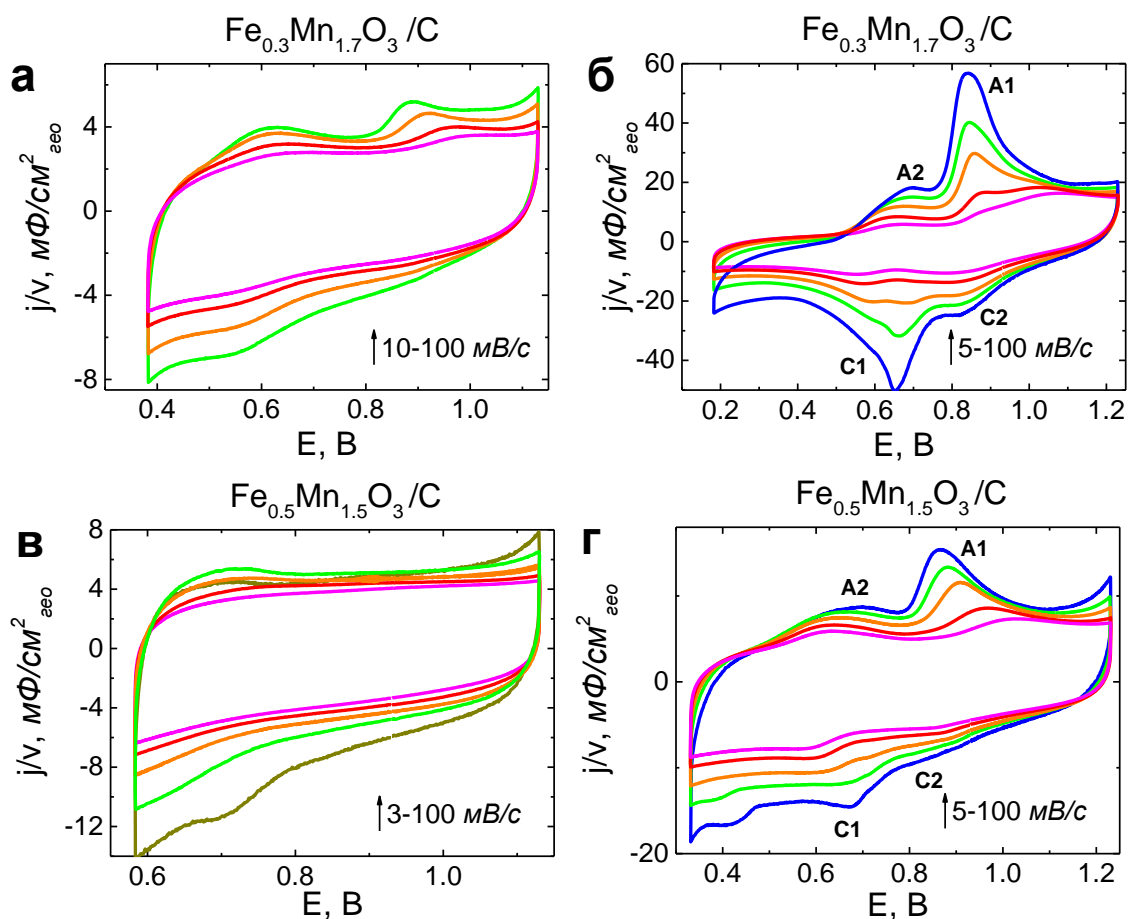


Рисунок 4.4.2 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3/\text{C}$ композициями в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см^2 C (S-152), 91 мкг/см^2 оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода и на скорость развертки потенциала, без вычитания вклада углерода.

Допированные алюминием и скандием оксиды проявляют схожее с Mn_2O_3 поведение: катодные и анодные пики отсутствуют при циклировании в узком интервале потенциалов и появляются только при смещении потенциала катодной границы до более низких значений (Рис. (4.4.3)). Необратимое поведение наблюдается для $\text{Sc}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ уже при 0.8 В, тогда как $\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ и $\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ более устойчивы в исследуемой области потенциалов. Для алюминий-содержащих образцов положение формального потенциала редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) можно определить при катодном пределе потенциала 0.54 В, в то время как для Sc-содержащего образца – только при 0.44 В (Рис. (4.4.2)), что уже соответствует ситуации явно необратимых изменений оксидных материалов. Как видно из таблицы (4.4.1), замещение редокс-неактивными катионами Al, Sc не привело к значимому (в

пределах достижимой точности ± 0.02 В) смещению формального потенциала. Однако такое замещение обуславливает уменьшение полных зарядов, что говорит об уменьшении числа редокс-активных центров. Стоит отметить, что поверхность как $\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$, так и $\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ обогащена марганцем по сравнению с объемом (Табл. (3.2)).

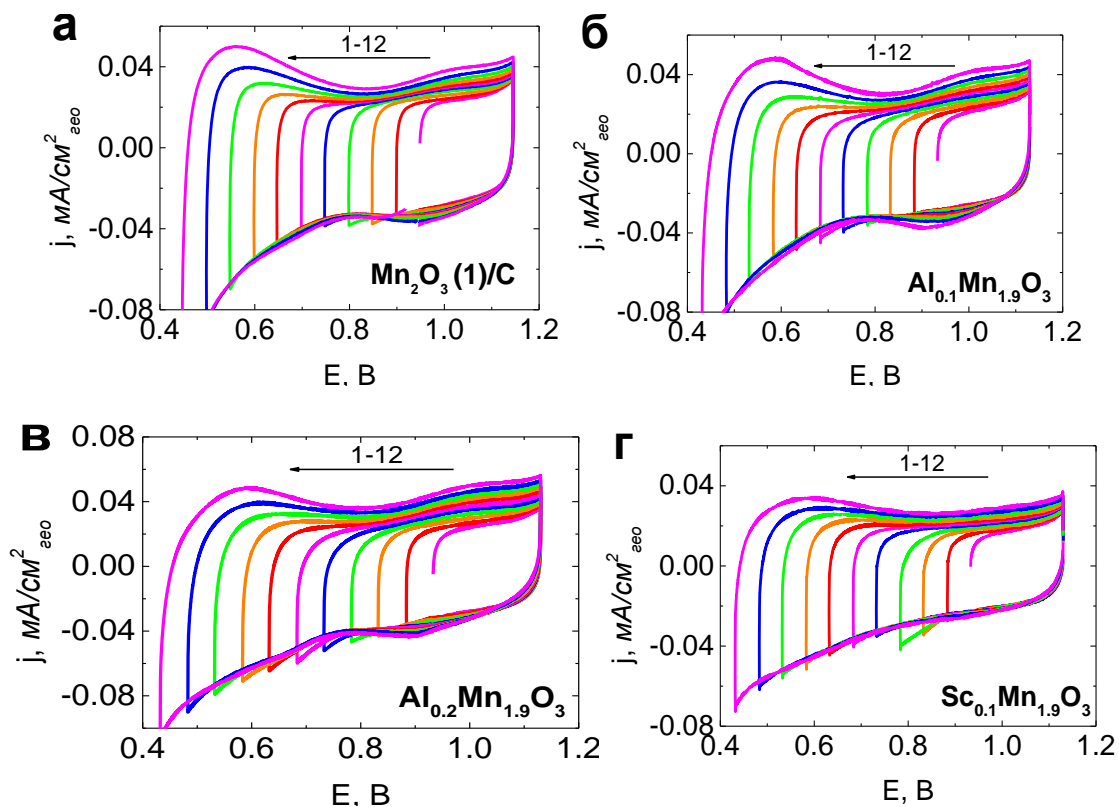


Рисунок 4.4.3 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3/\text{C}$ композициями в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. 10-12 – номера последовательных циклов с расширяющимся интервалом, катодная граница смещалась с шагом 50 мВ. Данные для $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$ приведены для сравнения.

Таким образом, формальный потенциал редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) на поверхности удалось корректно определить только для образцов, частично замещенных алюминием. Он соответствует характерным для Mn_2O_3 значениям, что может быть связано с небольшим количеством Al на поверхности (согласно данным РФЭС, оно в ~ 3 раза меньше, чем в объеме). Частичное замещение марганца привело к существенным изменениям в величинах полного заряда: замещение железом привело к их увеличению, а алюминием – к уменьшению. В первом случае, вероятно, при

тех же скоростях развертки потенциала оказались возможными процессы интеркаляции/деинтеркаляции, а в случае замещения меньшим по размеру катионом Al оказались редокс-неактивными некоторые Mn центры на поверхности оксида. Допирование большим по размеру катионом Sc привело к сужению области стабильности оксида до пределов, недостаточных для работы катода топливного элемента. Однако значение формального потенциала осталось в пределах, характерных для Mn_2O_3 .

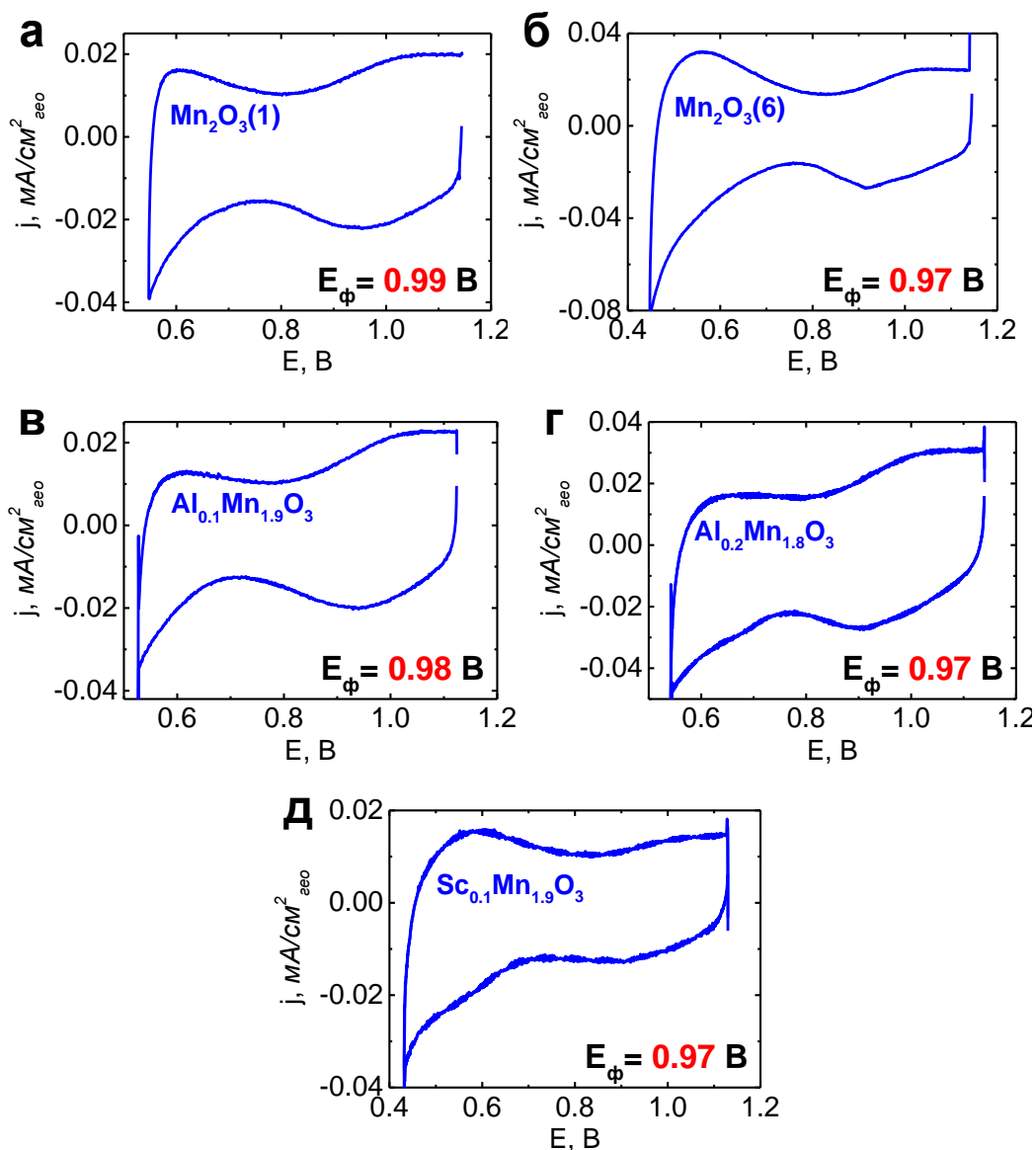


Рисунок 4.4.4 Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с нанесенными Mn_2O_3/C (а, б), $Al_xMn_{1-x}O_3/C$ (в, г), $Sc_{0.1}Mn_{1-x}O_3/C$ (д) композициями в деаэрированном растворе 1 М NaOH. Загрузка катализатора: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания вклада углерода. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. В случае $Mn_2O_3(6)$ использовался углерод Mn_2O_3/C -S152(2) с загрузкой 91 мкг/см².

4.4.2 Электрокаталитическая активность и выход HO_2^- в реакции восстановления кислорода

Кривые восстановления кислорода приведены на рисунках (4.4.5а), (4.4.5в). Анализ зависимости $1/j$ от $\omega^{-1/2}$ для Fe-содержащих оксидов марганца показывает (Рис. 4.4.6), что общее количество электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода, близко к 4 для $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$ и 3.5 для $\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$. Из-за низкой площади поверхности кинетические токи невелики (Рис. (4.4.5б)), и имеет смысл сравнивать их при потенциале 0.85 В: $\text{Mn}_2\text{O}_3(1) > \text{Mn}_2\text{O}_3(6) > \text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3 \simeq \text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3 > \text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$, при этом образцы $\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$ показывают активность в ~ 1.8 раза ниже, чем $\text{Mn}_2\text{O}_3(6)$, и в ~ 3 раза ниже, чем $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$, а $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_3$ в ~ 2.3 и 3.9 раз, соответственно. При потенциале 0.9 В различие более существенно – активность меньше на порядок для наиболее активного Fe-замещенного образца $\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$.

Кривые восстановления кислорода для образцов, допированных алюминием и скандием, приведены на рисунке (4.4.5в). Крайний случай наблюдается для $\text{Sc}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$, токи на котором вблизи области начала восстановления кислорода не превышают токов восстановления на чистом углероде, а по мере смещения потенциала в сторону меньших значений оказываются даже ниже. По-видимому, при замещении Sc число активных Mn центров уменьшилось так значительно, что оксид перестал быть активен в реакции восстановления кислорода. Более того, по-видимому, также происходит дезактивация центров на углеродном материале в оксид/углеродной композиции (например, их блокировка продуктами деградации).

Анализ зависимости $1/j$ от $\omega^{-1/2}$ для Al-содержащих оксидов марганца показывает (Рис. 4.4.6), что общее количество электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода, близко к 4. Кинетические токи (Рис. (4.4.5г)) при потенциале 0.9 В для алюминий-содержащих образцов в 2-3 раза ниже, чем для $\text{Mn}_2\text{O}_3(6)$, и в 3.5-4.5 раза ниже, чем для $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$. Таким

образом, замещение части Mn меньшим по размеру катионом Al в биксидите приводит к снижению активности до величин, типичных для марганец-содержащих перовскитов и Mn_3O_4 .

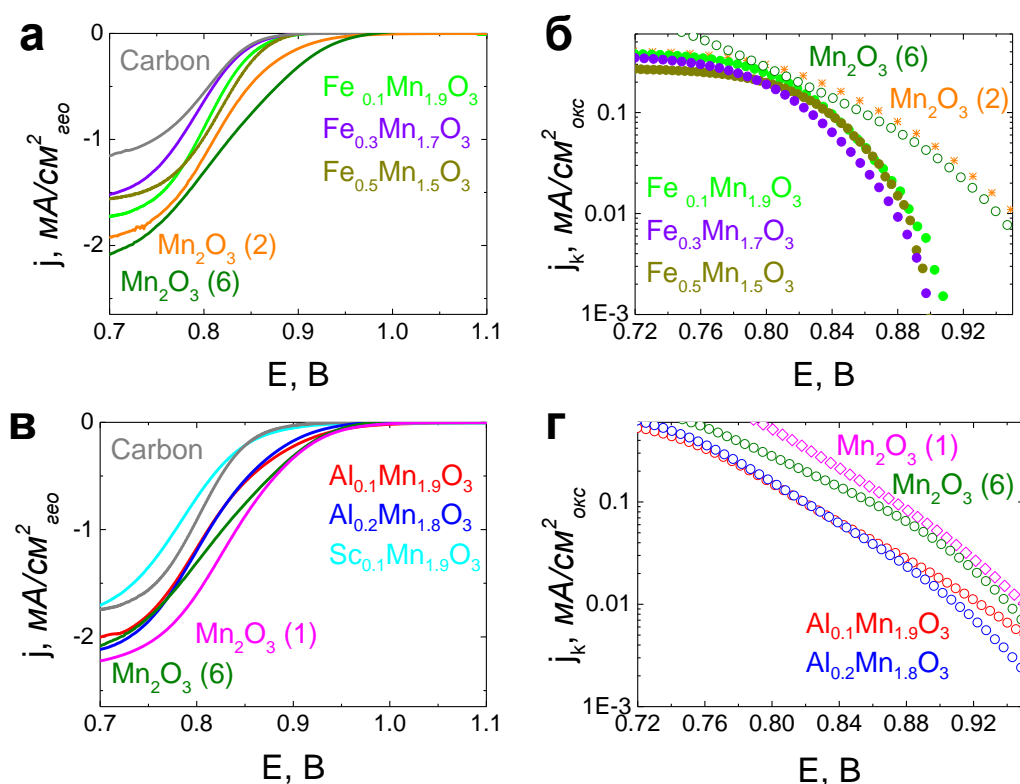


Рисунок 4.4.5 Поляризационные кривые восстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде с нанесенными оксид марганца/углеродными композициями в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH (а, в) и соответствующие тафельские зависимости скорости восстановления кислорода (б, г). Загрузка катализатора: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе (а) и на истинную поверхность оксида, определенную методом БЭТ (б). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. В случае $Mn_2O_3(6)$ использовался углерод С (S152(2)) с загрузкой 91 мкг/см².

Так как полный заряд характеризует количество активных центров, была предпринята попытка нормировать кинетические токи на заряд (табл. 4.4.1). Кинетический ток, рассчитанный таким образом для оксида с низкой удельной поверхностью $Mn_2O_3(2)$, оказался ниже, чем для $Mn_2O_3(6)$. Различия между активностями допированных железом оксидов марганца осталось незначительным (~30%). Наблюдаемый ряд активности $Mn_2O_3(6) > Fe_{0.1}Mn_{1.9}O_3 > Fe_{0.3}Mn_{1.7}O_3 > Fe_{0.5}Mn_{1.5}O_3$ (при 0.85 В) показывает, что увеличение содержания железа в оксиде марганца приводит к систематическому снижению его активности. Аналогичная ситуация

наблюдается для допированных алюминием оксидов марганца: $\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_3$ более активен, чем $\text{Al}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_3$. Также стоит отметить, что после нормирования активности на заряд токи на $\text{Mn}_2\text{O}_3(6)$ и $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$ с близкими площадями поверхности стали различаться менее чем на 10% при 0.9 В и всего на 5% при 0.85 В.

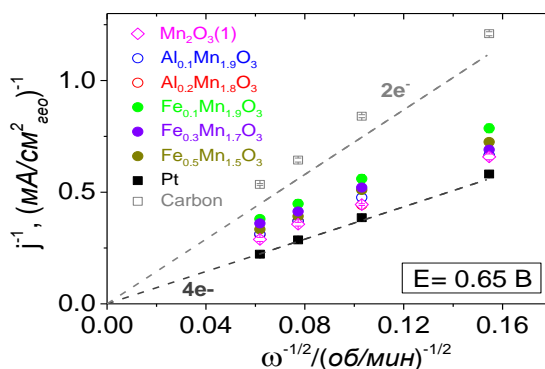


Рисунок 4.4.6 Зависимость величины обратного тока ($1/j$) восстановления кислорода при 0.65 В от величины, обратной корню квадратному из скорости вращения, на оксид марганца/углеродных композициях в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

В подразделе (4.1.2.2) было показано, что на Mn_2O_3 регистрируется низкий выход пероксида в реакции восстановления кислорода в изучаемой области потенциалов даже при снижении загрузки катализатора, т.е. при уменьшении числа активных центров. На рисунке (4.4.7) показаны данные, полученные методом вДЭ с кольцом, на оксидах марганца, частично замещенных железом и алюминием. Замещение части Mn равным по размеру катионом Fe в Mn_2O_3 приводит к увеличению выхода пероксида, при этом какой-либо корреляции между соотношением Mn:Fe и количеством фиксируемого на кольце пероксида не наблюдается. Стоит отметить, что на $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_3$ выход пероксида несколько увеличивается со смещением потенциала в сторону менее положительных значений, т.е. количество образующегося HO_2^- зависит от потенциала, в отличие от $\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_3$ и $\text{Fe}_{0,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_3$, для которых регистрируется «горизонтальная» площадка.

Замещение части Mn на меньшие по размеру катионы Al привело к небольшому увеличению выхода пероксида (~5% при 0.85 В), что

согласуется с предположением об уменьшении числа активных центров, которое приводит к росту тока на кольце, характерному для стадийного механизма (через образование HO_2^-).

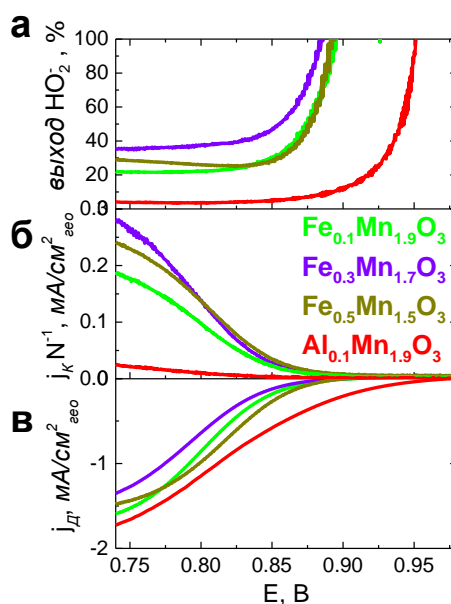


Рисунок 4.4.7 Поляризационные кривые восстановления кислорода на дисковом стеклогуглеродном электроде с нанесенными $\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_3/\text{C}$ и $\text{Fe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_3/\text{C}$ композициями (в) и на Pt кольце (б) в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH; соответствующие выходы пероксида (а). Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152) и 91 мкг/см² оксид марганца. Ток на диске нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе (в). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения 900 об/мин. Потенциал кольца +1.23 В (б).

На основании данных по величинам активности и выходам HO_2^- в реакции восстановления кислорода можно сказать, что катионное замещение влияет на кинетику восстановления кислорода на допированных Mn_2O_3 . Снижение активности при 0.85 В (нормированной на площадь поверхности по БЭТ) как в случае замещения равным по размеру катионом Fe, так и меньшим по размерам катионом Al не превышает 2.5 раз по сравнению с Mn_2O_3 (б). Более существенное различие наблюдается в данных, полученных методом вДЭ с кольцом: значительное увеличение выхода пероксида на образцах, замещенных Fe (до 46% при 0.85 В), и небольшое увеличение выхода на $\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_3$ (до 5% при 0.85 В), что согласуется с предположением об уменьшении количества активных Mn центров. Согласно стадийной схеме, предложенной в подразделе (4.1.2.4), на первой стадии восстановления кислорода происходит замещение $\text{OH}_{\text{адс}}$ молекулой

кислорода, которое возможно только на Mn(III) центрах, и уменьшение их количества может привести к замедлению реакций (4.1) и (4.2).

Вероятно, в случае $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ причиной более выраженного различия послужило обогащение поверхности железом и, как следствие, возникла возможность протекания медленных процессов перезарядки (не только на поверхности). Другим объяснением могло бы стать изменение степени окисления Mn в $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ (данные EELS, табл. (3.3)), вследствие которого состав поверхности отличается от Mn_2O_3 , что затрудняет протекание стадий (4.5).

Нормирование кинетического тока на величину полного заряда, характеризующего число активных центров, привело к тому, что различие в значениях сократилось (при этом величина кинетического тока на $\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_3$ превысила соответствующую на Mn_2O_3 на 10%, а на $\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_3$ – наоборот, стала на 10% ниже, чем на Mn_2O_3).

4.4.3 Электрокаталитическая активность в реакциях превращения H_2O_2

Одним из возможных объяснений увеличения выхода пероксида на допированных оксидах марганца является изменение каталитической активности в реакциях превращения пероксида. Эксперименты в H_2O_2 -содержащем растворе были проведены для получения информации о промежуточных стадиях восстановления кислорода на замещенных оксидах марганца, а также чтобы лучше понять природу наблюдаемых различий между $\text{A}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_3$ и Mn_2O_3 . Поэтому выбраны допированные железом $\text{Fe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_3$, которые обнаруживают наибольшее отличие от Mn_2O_3 .

Во-первых, как видно из рисунка (4.4.8), на замещенных образцах не достигается предельный диффузионный ток. Во-вторых, существенно уменьшается наклон кривой вблизи $E_{\text{см}}$, а смешанный потенциал смещается в сторону менее положительных значений на 30 мВ для обоих оксидов. Таким образом, допирование привело к замедлению как восстановления, так и окисления пероксида. В-третьих, наблюдается слабая зависимость от

скорости вращения, что характерно для медленной химической стадии. В четвертых, увеличение концентрации пероксида приводит, как и ранее, к росту тока и сдвигу смешанного потенциала в сторону менее положительных значений, то есть окисление и восстановление пероксида имеют разные медленные стадии. При этом зависимость катодного тока от концентрации пероксида отвечает порядку реакции близкому к первому, что соответствует предположению о диффузионных ограничениях.

Учитывая слабую зависимость от скорости вращения, порядок реакции по HO_2^- , близкий к первому, а также два наклона на катодной ветви кривой, которые могут быть признаком последовательных реакций в процессе восстановления пероксида, можно сделать предположение, что катионное замещение привело к замедлению химической (4.4) и электрохимической (4.5) реакций восстановления пероксида (см. Подраздел (4.1.2.4), стадийная схема). Так как после катодной деградации Mn_2O_3 происходили качественно схожие изменения в поведении оксида, то, возможно замещение железом привело к аналогичному изменению состояния поверхности.

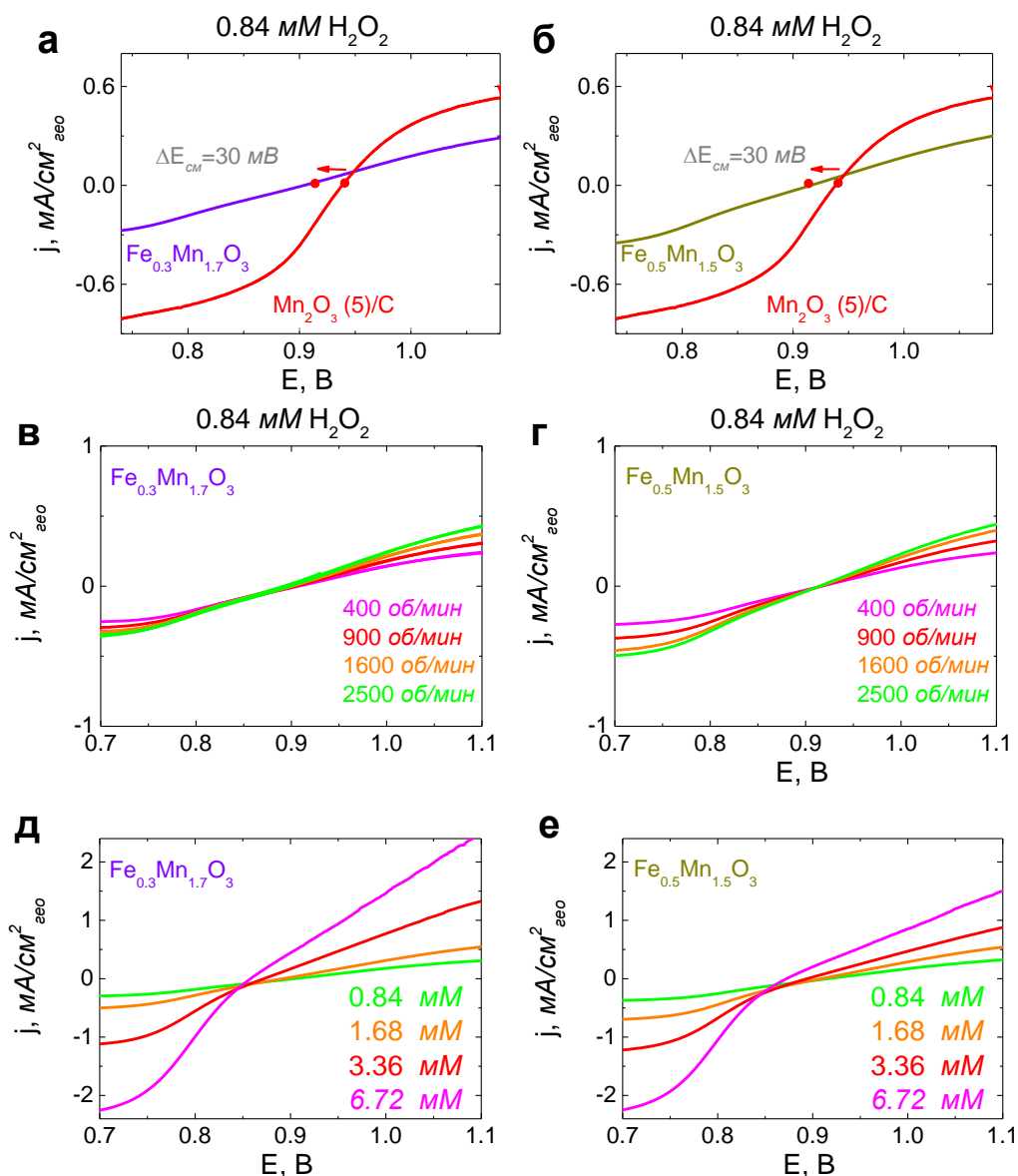


Рисунок 4.4.8 Поляризационные кривые превращения пероксида на стеклоглеродном электроде с нанесенными оксид/углеродными композициями в деаэрированном растворе 1 М NaOH + 0.84 мМ H₂O₂. Загрузка: 91 мкг/см² С (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода после вычитания отклика в фоновом растворе. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. На (ж), (з) – данные после выдержки потенциала в течение 30 минут в растворе фона при потенциалах, указанных на рисунке.

4.4.4 Окислительная деградация допированных образцов

На рисунке (4.4.9) представлены данные экспериментов на замещенных Al образцах для сравнения с аналогичными, проведенным на Mn₂O₃/C композициях (см. Подраздел (4.3.3.3)). Циклирование до высоких анодных потенциалов приводит, как и в случае Mn₂O₃/C композиций (за исключением Mn₂O₃/C S-152), к небольшому смещению начала восстановления кислорода

в сторону более положительных значений потенциала. Активность композиций $\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_3/\text{C}$ выше вплоть до потенциала, близкого к началу восстановления кислорода на «окисленном углероде». Таким образом, активность снижается как только начинает «работать» углерод. Следовательно, катионное замещение, которое привело к снижению числа активных центров Mn на поверхности, также привело к результатам, аналогичным для $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ композиций с углеродными связующими, для которых не достигается оптимальной утилизации поверхности оксида.

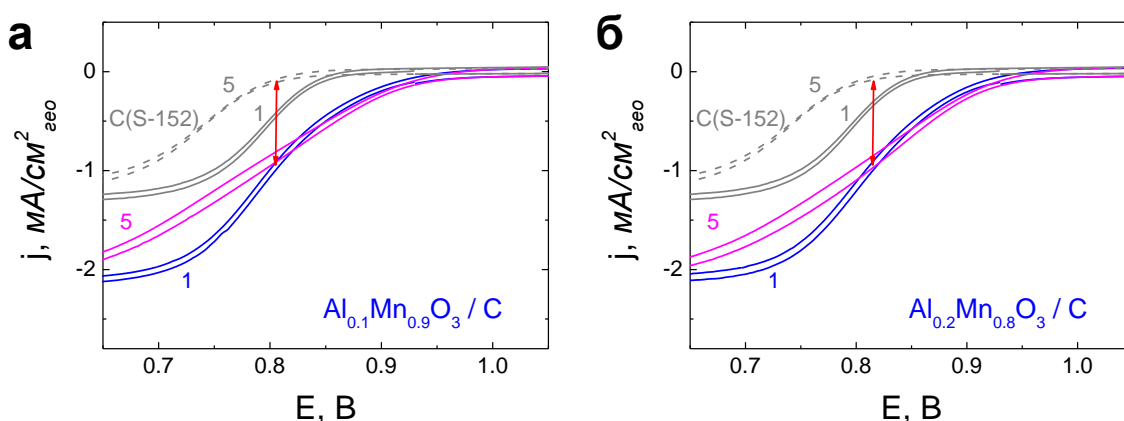


Рисунок 4.4.9 Поляризационные кривые стеклоуглеродного электрода с нанесенными $\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_3/\text{C}$ в насыщенном кислородом растворе 1 М растворе NaOH. Загрузка: 91 мкг/см² C (S-152), 91 мкг/см² оксид марганца. Ток нормирован на геометрическую поверхность электрода. Скорость развертки потенциала 10 мВ. Цифрами указаны последовательные циклы. Кривые для углерода (линии серого цвета) приведены для сравнения.

Сравнение поведения Mn_2O_3 и замещенных биксбиитов, представленное в этом подразделе, показывает, что наиболее выраженным эффектом катионного замещения является изменение числа активных марганцевых центров, которое ответственно за первую стадию восстановления кислорода. Наблюдаемое снижение активности в реакции восстановления кислорода сопровождалось увеличением выхода пероксида. При этом число переносимых электронов оставалось равным 3.5 – 4. Снижение активности в реакциях превращения пероксида при замещении продемонстрировано на примере Fe_xMnO_3 . Вероятнее всего катионное замещение способствовало замедлению как превращения O_2 в HO_2^- , так и дальнейшего восстановлению пероксида.

Обнаруженная в настоящей работе корреляция скорости восстановления кислорода с величиной формального потенциала редокс-перехода Mn(IV)/Mn(III) на поверхности изначально не претендует на универсальность (поскольку наряду с ней могут оказаться существенны и другие особенности строения поверхности). Однако данные для биксбиитов с частичным катионным замещением, в рамках проведенного выше анализа, не дают оснований говорить о существенных отклонениях от этой тенденции.

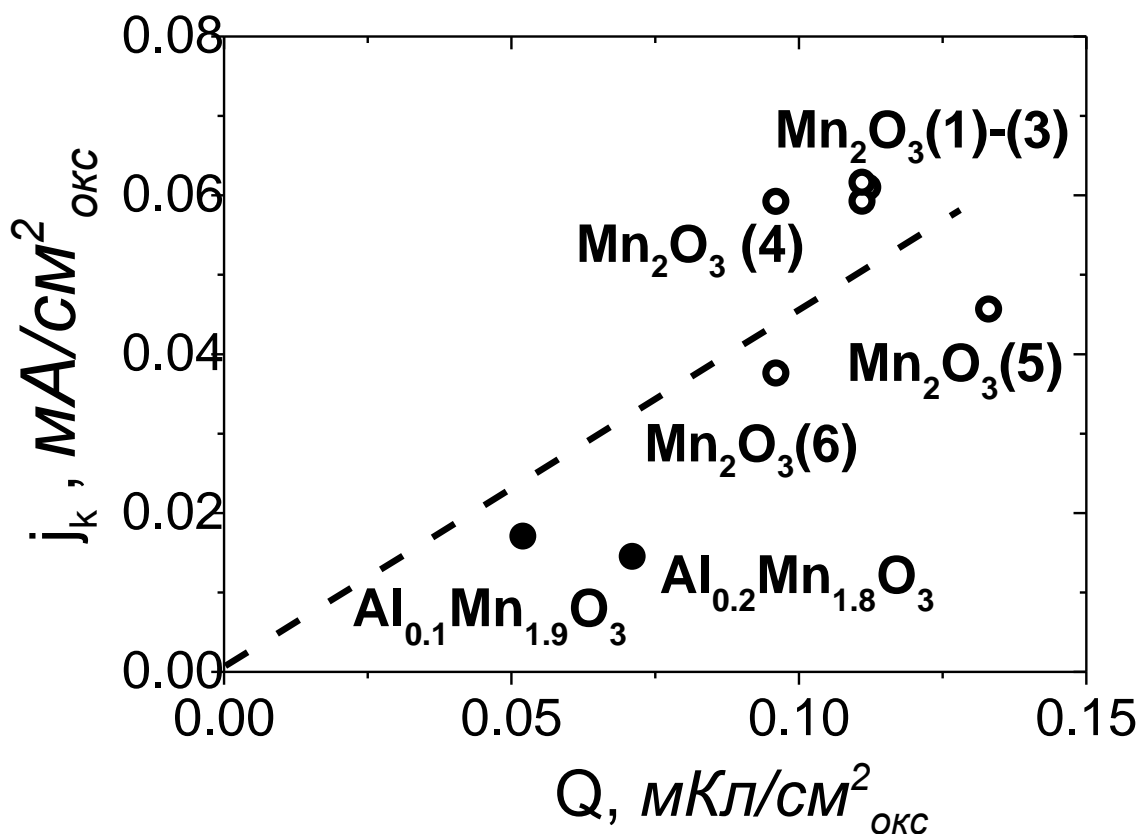


Рисунок 4.4.10 Зависимость кинетического тока восстановления кислорода j_k при 0.9 В в насыщенном кислородом растворе 1 М NaOH (10 мВ/с, 900 об/мин) от величины заряда Q для оксид марганца/углеродных композиций.

5. Основные результаты и выводы работы

1. Оксид марганца со **структурой биксбиита Mn_2O_3** обладает удельной электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода в щелочных растворах, значимо превышающей активности других простых и сложных оксидов марганца. По сравнению с активностью платины в той же среде, активность этого оксида при перенапряжении ~ 0.3 В ниже всего в 4 раза при расчете на истинную поверхность.

2. Для реализации высокой электрокаталитической активности Mn_2O_3 необходимо оптимизировать тип и содержание в электродной композиции углеродного со-катализатора, а также обеспечить режим, исключаящий 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 $Mn(IV/III)$** . Повышение формального потенциала редокс-перехода в указанной серии оксидов приводит к экспоненциальному росту электрокаталитической активности.

5. Кажущееся нарушение корреляция 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.

5. Список литературы

1. Бурштейн Р.Х., Вилинская В.С., Булавина Н.Г., Шепелев В.Я. Исследование электрохимических свойств окисных катализаторов в щелочных растворах. // Электрохимия. – 1978. – Т. 14. – № 6. – С. 907-910.
2. Stoerzinger K.A., Risch M., Han B., Shao-Horn Y. Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics. // ACS Catal. – 2015. – V. 5. – № 8. – P. 6021-6031.
3. 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.
4. Brenet J.P. Electrochemical Behaviour of Metallic Oxides. // J. Power Sources. – 1979. – V. 4. – № 3. – P.183 – 190.
5. Cong H.N., Chartier P., Brenet J. Reduction Electrocatalytique de l'oxygene Sur Electrodes Solides D'oxydes Mixtes Contenant des Ions Manganese. II. Role du Couple $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ en Sites Octaédriques. // J. Applied Electrochem. – 1977. – V. 7. – № 5. – P. 395-406.
6. Mao L.Q., Zhang D., Sotomura T., Nakatsu K., Koshiha 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.
7. 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.
8. Cheng, F., Su Y., Liang J., Tao Z., Chen J. MnO_2 -based nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen. // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. – № 3. – P. 898-905.
9. Garcia A.C., Herrera A.D., Ticianelli E.A., Chatenet M., Poinignon C. Evaluation of several carbon-supported nanostructured Ni-doped manganese oxide

Materials for the Electrochemical Reduction of Oxygen. // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158. – № 3. – P. B290-B296.

10. Tang Q.W., Jiang L.H., Liu J., Wang S.L., Sun G.Q. Effect of Surface Manganese Valence of Manganese Oxides on the Activity of the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. // *ACS Catalys.* – 2014. – V. 4. № 2. – P. 457-463.

11. Lima F.H.B., Calegario M.L., Ticianelli E.A. Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides Prepared by Thermal Decomposition for Oxygen Reduction. // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52. – № 11. – P. 3732-3738.

12. Roche I., Chainet E., Chatenet M., Vondrak J. Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations and ORR Mechanism. // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – № 3. – P. 1434-1443.

13. Chatenet M., Aurousseau M., Durand R. Electrochemical Measurement of the Oxygen Diffusivity and Solubility in Concentrated Alkaline Media on Rotation Ring-Disk and Disk Electrodes – Application to Industrial Chlorine-Soda Electrolyte. *Electrochim. Acta.* – 2000. – V. 45. – №17. – P. 2823-2827.

14. Valim R.B., Santos M.C., Lanza M.R.V., Machado S.A.S., Lima F.H.B., Calegario M.L. Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by Epsilon-MnO₂: Influence of the Crystalline Structure on the Reaction Mechanism. // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 85. – P. 423-431.

15. Inaba M., Yamada H., Tokunaga J., Tasaka A. Effect of Agglomeration of Pt/C Catalyst on Hydrogen Peroxide Formation. // *Electrochem. Solid State Letters.* – 2004. – V. 7. – № 12. – P. A474-A476.

16. Bonakdarpour A., Lefevre M., Yang R., Jaouen F., Dahn T., Dodelet J.-P., Dahn J. R. Impact of loading in RRDE Experiments on Fe-N-C Catalysts: Two- or Four-Electron Oxygen Reduction. // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2008. – V. 11. – №16. – P. B105-B108.

17. Kinumoto T., Inaba M., Nakayama Y., Ogata K., Umebayashi R., Tasaka A., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z. Durability of Perfluorinated Ionomer Membrane

- against Hydrogen Peroxide. // J. Power Sources. – 2006. – V. 158. – № 2. – P. 1222-1228.
18. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. // М.: Наука. – 1987. – 248 с.
19. Wroblowa H.S., Yen-Chi-Pan, Razumney G. Electroreduction of Oxygen. – New Mechanistic Criterion. // J. Electroanal. Chem. – 1976. – V. 69. – № 2. – P. 195-201.
20. Adzic R.R., Wang J.X. Configuration and Site of O₂ Adsorption on the Pt(111) Electrode Surface. // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – № 45. – P. 8988–8993.
21. Markovic N.M., Ross P.N. Surface Science Studies of Model Fuel Cell Electrocatalysts. // Surface Sci. Rep. – 2002. – V. 45. – № 4-6. – P. 121–229.
22. Damjanovic A., Genshaw M. A., Bockris J. O'M. The Role of Hydrogen Peroxide in Oxygen Reduction at Platinum in H₂SO₄ Solution. // J. Electrochem. Soc. – 1967. – V. 114. – № 1107. P. 466 - 472.
23. Sepa D.B., Vojnovik M.V., Damjanovic A. Different Views Regarding the Kinetics and Mechanisms of Oxygen Reduction at Pt and Pd Electrodes. // Electrochim. Acta. – 1987. – V. 32. – № 1. – P. 129 – 134.
24. Jalan V., Taylor E.J. Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid. // J. Electrochem. Soc. – 1983. – V. 130. – № 3. – P. 2299-2302.
25. Ruvinskiy P.S., Bonnefont A., Savinova E.R. Further Insight into the Oxygen Reduction Reaction on Pt Nanoparticles Supported on Spatially Structured Catalytic Layers. // Electrocatalysis. – 2011. – V. 2. – № 2. – P. 123-133.
26. Ruvinskiy P.S., Bonnefont A., Savinova E.R. Using Ordered Carbon Nanomaterials for Shedding Light on the Mechanism of the Cathodic Oxygen Reduction Reaction. // Langmuir. – 2011. – V. 27. – №14. – P. 9018-9027.
27. Тарасевич М.Р., Корчагин О. В. Электрокатализ и рН. // Электрохимия. 2013. – Т. 49. – С. 676 – 695.
28. E. Yeager. Dioxygen Electrocatalysis - Mechanisms in Relation to Catalyst Structure. // J. Mol. Catal. – 1986. – V. 38. – № 1-2. – P. 5-25.

29. Markovic S., Stamenkovic R. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces. // *Fuel Cells*. – 2001. – V. 1. – № 2. – P. 105-116.
30. Markovic N.M., Gasteiger H.A., Ross P.N. Oxygen Reduction on Platinum low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring disk Pt(hkl) Studies. // *J. Physical Chemistry*. – 1996. – V. 100. – № 16. – P. 6715-6721.
31. Schmidt T.J., Stamenkovic V., Ross P.N., Markovic N.M. Temperature Dependent Surface Electrochemistry on Pt Single Crystals in Alkaline Electrolyte. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – V. 5. – № 2. – P. 400-406.
32. Paliteiro C., Batista L. Electroreduction of Dioxygen on Polycrystalline Platinum in Alkaline Solution. I. Platinum Surface Pretreated by Potential Cycling Between 40 and 1450 mV. // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147. – P. 3436-3444.
33. Paliteiro C., Correia E. Electroreduction of Dioxygen on Polycrystalline Platinum in Alkaline Solution. II. Platinum Surface Modified by Hydrogen Evolution. // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147. – № 9. – P. 3445-3455.
34. Dobos D. *Electrochemical Data*. // Budapest: Akademiai Kiado. – 1978. – 340 p.
35. Sepa D.B., Vojnovic M.V., Damjanovic D.A. Kinetics and Mechanism of O₂ Reduction at Pt in Alkaline Solutions. // *Electrochim. Acta*. – 1980. – V. 25. – № 11. – P. 1491-1496.
36. Тарасевич М.Р. *Электрохимия углеродных материалов*. // М.: Наука. – 1984. – 253 с.
37. Zhu J., Holmen A., Chen D. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and Their Catalytic Consequences. // *ChemCatChem*. – 2013. – V. 5. – № 2. – P. 378-401.
38. Vikkisk M., Kruusenberg I., Joost U., Shulga E., Kink I., Tammeveski K. Electrocatalytic Oxygen Reduction on Nitrogen-Doped Graphene in Alkaline Media // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2014. – V. 147. – P. 369-376.
39. Pan F., Jin J., Fu X., Liu Q., Zhang J. Advanced Oxygen Reduction Electrocatalyst Based on Nitrogen-Doped Graphene Derived from Edible Sugar

- and Urea. // *Applied Materials and Interfaces*. – 2013. – V. 5. – № 21. – P. 11108-11114.
40. 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.
41. Serp P., Figueiredo J. L. *Carbon Materials for Catalysis*. // Hoboken. New Jersey: Wiley. – 2009. – 579 p.
42. K. Kinoshita. *Carbon – Electrochemical and Physicochemical Properties*. // New York: Wiley. – 1988. – 533 p.
43. Wang H. Bo X., Luhana C., Guo L. Nitrogen Doped Large Mesoporous Carbon for Oxygen Reduction Electrocatalyst Using DNA as Carbon and Nitrogen Precursor. // *Electrochem. Commun.* – 2012. – V. 21. – P. 5-8.
44. Liu Y., Li K., Ge B., Pu L., Liu Z. Influence of Microporous and Mesoporous in Activated Carbon air Cathode Catalyst on Oxygen Reaction Reaction in Microbioal Fuel Cell. // *Electrochim. Acta*. – 2016. – V. 214. – P. 110-118.
45. M. Inagaki, H. Konno, Tanaike O. Carbon materials for electrochemical capacitors. // *J. Power Sources*. – 2010. – V.195. – № 24. – P. 7880-7903.
46. Simon P., Gogotsi Y. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon Electrolyte Systems. // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – V. 46. – № 5. – P. 1094-1103.
47. Tammeveski K., Kontturi K., Nichols R.J., Potter R.J., Schiffrin D.J. Surface Redox Catalysis for O₂ Reduction on Quinone-Modified Glassy Carbon Electrodes. // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 515. – № 11-12. – P. 101-112.
48. Sang Y., Fu A., Li H., Zhang J., Li Z., Li H., Zhao X.S., Guo P. Experimental and Theoretical Studies on the Effect of Functional Groups on Carbon Nanotubes to Its Oxygen Reduction Reaction Activity. // *Colloids and Surfaces A*. – 2016. – V. 506. – P. 476-484.
49. McCreery R.L. *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry*. // *Chem. Rev.* 2008. – V. 108. – № 7. – P. 2646-2687.

50. Gara M., Compton R.G. Activity of Carbon Electrodes towards Oxygen Reduction in Acid: a Comparative Study. // *New J. Chem.* – 2011. – V. 35. – № 11. – P. 2647-2652.
51. Yuan W., Zhou Y., Li Y., Li C., Peng H., Zhang J., Liu Z., Dai L., Shi G. The Edge- and Basal-Plane-Specific Electrochemistry of a Single-Layer Graphene Sheet. // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – Article number: 2248.
52. Kéranguéven G., Faye J., Royer S., Pronkin S. N. Electrochemical Properties and Capacitance of Hausmannite Mn_3O_4 –Carbon Composite Synthesized by in situ Autocombustion Method.// *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 222. – P. 755–764.
53. 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. – V. 135. – № 23. – P. 8525–853.
54. Ubeda M., Mishima H., Demishima B. The Electrochemical Response of Manganese Hydroxide Oxide-Films in Slightly Alkaline-Solutions - I. The Redox Couple. // *Electrochim. Acta.* – 1991. – V. 36. – № 5-6. – P. 1013-1018.
55. Cordoba de Torresi S.I., Gorenstein A. Electrochromic Behaviour of Manganese Dioxide Electrodes in Slightly Alkaline Solutions. // *Electrochim. Acta.* – 1992. – V. 37. – № 11. – P. 2015-2019.
56. Ferreira B.M., Melo Jorge M.E., Lopes M.E., Nunes M.R., da Silva Pereir M.I. Properties of $Ca_{1-x}Ho_xMnO_3$ Perovskite-Type Electrodes. // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. – № 24. – P. 5902-5908.
57. Queiroz A.C., Lima F.H.B. Electrocatalytic Activity and Stability of Co and Mn-Based Oxides for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Electrolyte. // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – V. 707. – P. 142–150.
58. Feng J., Liang Y., Wang H., Li Y., Zhang B., Zhou J., Wang J., Regier T., Dai H. Engineering Manganese Oxide/Nanocarbon Hybrid Materials for Oxygen Reduction Electrocatalysis. // *Nano Res.* – 2012. – V. 5. – № 10. – P. 718-725.

59. Gorlin Y., Chung C.-J., Nordlund D., Clemens B.M, Jaramillo T.F. Mn_3O_4 Supported on Glassy Carbon: an Active Non-Precious Metal Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. – № 12. – P. 2687–2694.
60. Bickarolla S.K., Yu F., Zhou W., Zhou W., Joseph P., Cumpson P., Papakonstantinou P.A Three-Dimensional Mn_3O_4 Network Supported on a Nitrogenated Graphene Electrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – № 35. – P. 14493-14501.
61. Sun W., Hsu A., Chen R. Carbon-Supported Tetragonal $MnOOH$ Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196. – № 2. – P. 627-635.
62. Oshaka T., Mao L., Arihara K., Sotomura T. Bifunctional Catalytic Activity of Manganese Oxide Toward O_2 Reduction: Novel Insight into the Mechanism of Alkaline Air Electrode. // *Electrochem. Commun.* 2004. – V. 6. – № 3. – P. 273°277.
63. Ohno N., Akeboshi Y., Saito M., Kuwano J., Shiroishi H., Okumura T., Uchimoto Y. Oxygen Reduction Electrode Properties of Manganese Oxide Nanosheet-Based Materials. // *Top. Catal.* – 2009. –V. 52. – № 6. – P. 903-911.
64. Shi C., Zang G.-L., Zhang Z., Sheng G.-P. , Huang Y.-X., Zhao G.-X., Wang X.-K., Yu H.-Q. Synthesis of Layered MnO_2 Nanosheets for Enhanced Oxygen Reduction Reaction Catalytic Activity. // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 132. – P. 239-243.
65. 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.
66. Gorlin Y., Jaramillo T.F. Investigation of surface oxidation processes on manganese oxide electrocatalysts using electrochemical methods and ex situ x-ray photoelectron spectroscopy. // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – V. 159. – № 10. – P. H782-H786.

67. Pickmarn K.L., Park S.W., Gorlin Y., Lee H.-B.-R., Jaramillo T.F., Bent S.F. Active MnO_x Electrocatalysts Prepared by Atomic Layer Deposition for Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reactions. // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – V. 2. – № 10. – P.1269-1277.
68. Wang W., Geng J., Kuai L., Li M., Geng B. Porous Mn₂O₃: A Low-Cost Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media with Comparable Activity to Pt/C. // *Chemistry-A Eur. J.* – 2016. – V. 22. – № 29. – P. 9909-9913.
69. Kéranguéven G., Royer S., Savinova E. Synthesis of Efficient Vulcan-LaMnO₃ Perovskite Nanocomposite for the Oxygen Reduction Reaction. // *Electrochem. Comm.* – 2015. – V. 50. – P. 28-31.
70. <http://www.crystallography.net/cod/>
71. Ardizzone S., Fregonara G., Trasatti S. “Inner” and “Outer” Active Surface of RuO₂ Electrodes. // *Electrochim. Acta.* – 1990. – V. 35. – № 1. – P. 263-267.
72. Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi N., Nakanishi H., Goodenough J.B., Shao-Horn Y. Design Principles for Oxygen-Reduction Activity on Perovskite Oxide Catalysts for Fuel Cells and Metal-Air Batteries. // *Nature Chem.* – 2011. – V. 3. – № 8. – P. 546-550.
73. Cheng F., Shen J., Ji W., Tao Z., Chen J. Selective Synthesis of Manganese Oxide Nanostructures for Electrocatalytic Oxygen Reduction// *ACS Appl. Mater.* – 2009. – V.1. – № 2. – P. 460-466.
74. Xiao W., Wang D., Lou X.W. Shape-Controlled Synthesis of MnO₂ Nanostructures with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V 114. – № 3. – P. 1694-1700.
75. Lee J.-S., Park G.S., Lee H.I., Kim S.T., Cao R., Liu M., Cho J. Ketjenblack Carbon Supported Amorphous Manganese Oxides Nanowires as Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solutions. // *Nano letters.* 2011. – V. 11. – № 12. – P. 5362-5366.
76. Jiang L., Tang Q., Liu J., Sun G. Elucidation of Oxygen Reduction Reaction Pathway. // *Chinese J. Catal.* – 2015. – V. 36. – № 2. – P. 175-180.

77. Yang Z., Zhou X., Nie H., Yao Z., Huang S. Facile Construction of Manganese Oxide Doped Carbon Nanotube Catalysts with High Activity for Oxygen Reduction Reaction and Investigations into the Origin of Their Activity Enhancement // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2011. – V. 3. – № 7. – P. 2601-2606.
78. Fabbri E., Mohamed R., Levecque P., Conrad O., Koetz R., Schmidt T. J. Composite Electrode Boosts the Activity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\text{delta}}$ Perovskite and Carbon toward Oxygen Reduction in Alkaline Media. // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – № 4. – P. 1061-1070.
79. Malkhandi S., Trinh P., Manohar A.K., Jayachandrababu K.C., Kindler A., Prakash G.K.S., Narayanan S.R. Electrocatalytic Activity of Transition Metal Oxide-Carbon Composites for Oxygen Reduction in Alkaline Batteries and Fuel Cells. // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – V. 160. – № 9. – P. F943-F952.
80. Grimmer C., Grandi M., Zacharias R., Weinberger S., Schenk A., Aksamija E., Mautner F.-A., Bitschnau B., Hacker V. Carbon Supported Nanocrystalline Manganese Oxide: Surpassing Platinum as Oxygen Reduction Catalyst in Direct Borohydride Fuel Cells. // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – V. 163. – № 8. – P. F885-F890.
81. Li T., Liu J., Jin X., Wang F., Song Y. Composition-Dependent Electrocatalytic Activities of Covalent Carbon-LaMnO₃ Hybrids as Synergistic Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 198. – P. 115–126.
82. Liu X., Amiin I.S., Liu S., Cheng K., Mu S. Transition Metal/Nitrogen Dual-Doped Mesoporous Graphene-Like Carbon Nanosheets for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions. // *Nanoscale.* – 2016. – V. 8. – P. 13311–13320.
83. Pendashteh A., Palma J., Anderson M., Marcilla R., NiCoMnO₄ nanoparticles on N-doped Graphene: Highly Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction/Evolution Reactions. // *Appl. Catalys. B: Environmental.* – 2017. – V. 201. – P. 241–252.
84. Wang Y., Ding X., Wang F., Li J., Song S., Zhang H. Nanoconfined Nitrogen-Doped Carbon-Coated MnO Nanoparticles in Graphene Enabling High

Performance for Lithium-Ion Batteries and Oxygen Reduction Reaction. // Chem. Sci. – 2016. – V. 7. – № 7. – P. 4284-4290.

85. Liang Y., Wang H., Zhou J., Li Y., Wang, J., Regier T., Dai H. Covalent Hybrid of Spinel Manganese-Cobalt Oxide and Graphene as Advanced Oxygen Reduction Electrocatalysts. // J. Amer. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – № 7. – P. 3517-3523.

86. Kéranguéven G., Ulhaq-Bouillet C., Papaefthimiou V., Royer S., Savinova E. Perovskite-Carbon Composites Synthesized through in situ Autocombustion For The Oxygen Reduction Reaction: the Carbon Effect. // Electrochim. Acta. – 2017. – V. 245. – P. 148-156.

87. Nishio K., Molla S., Okugaki T., Nakanishi S., Nitta I., Kotani Y. Effects of Carbon on Oxygen Reduction and Evolution Reactions of Gasdiffusion air Electrodes Based on Perovskite-Type Oxides. // J. Power Sources. 2015. – V. 298. – P. 236-240.

88. Li X., Qu W., Zhang J, Wang H. Electrocatalytic activities of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Carbon Composites toward the Oxygen Reduction Reaction in Concentrated Alkaline Electrolytes. // J. Electrochem. Soc. – 2011. –V. 158. – № 5. – P. A597-A604.

89. Poux T., Bonnefont A., Kéranguéven G., Tsirlina G.A., Savinova E.R, Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction on Perovskite Oxides: Series versus Direct Pathway. // Chem. Phys. Chem. – 2014. – V. 15. – № 10. – P. 2108-2120.

90. Wu K.-H., Zeng Q., Zhang B., Leng X., Su D.-S., Gentle I.R., Wang D.-W. Structural origin of the activity in Mn_3O_4 -graphene oxide hybrid electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. // ChemSusChem. 2015. V. 8. № 19. P. 3331 – 3339.

91. Thiele D., Zuttel A. Electrochemical Characterisation of air Electrodes Based on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ and Carbon Nanotubes. // J. Power Sources. – 2008. – V. 183. – № 2. – P. 590-594.

92. Fabbri E., Nachttegaal M., Cheng X., Schmidt T.J. Superior Bifunctional Electrocatalytic Activity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Carbon Composite Electrodes:

- Insight into the Local Electronic Structure. // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – V. 5. – № 15. 1402033.
93. Wang H., Dai H. Strongly Coupled Inorganic–Nano-Carbon Hybrid Materials for Energy Storage. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – № 7. – P. 3088-3113.
94. Xu Y., Tsou A., Fu Y., Wang J., Tian J.-H., Yang R. Carbon-Coated Perovskite BaMnO₃ Porous Nanorods with Enhanced Electrocatalytic Properties for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution. // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 174. – P. 551–556.
95. Wu Q., Jiang L., Tang Q., Liu J., Wang S., Sun G. Activity and stability of the Ni(OH)₂-MnO_x/C Composite for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 91. – P. 314-322.
96. Roche I., Chañet E., Chatenet M., Vondrák J. Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations and ORR Mechanism // *J. Phys. Chem. C* 2007. – V. 111. – № 3. – P. 1434-1443.
97. Cheng F., Su Y., Liang J., Tao Z., Chen J. MnO₂-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media. // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 898.
98. Sunarso J., Torriero A.J., Zhou W., Howlett P.C., Forsyth M. Oxygen reduction Reaction Activity of La-Based Perovskite Oxides in Alkaline Medium: a Thin-Film Rotating Ring-Disk Electrode Study. // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 5827-5834.
99. Konishi T., Kawai H., Saito M., Kuwano J., Shiroishi H., Okumura T., Uchimoto Y. Electrocatalytic Activity of Pyrochlores Ln₂M₂O_{7-δ} (Ln=lanthanoids) for Oxygen Reduction Reaction. // *Top. Catal.* – 2009. – V. 52. – P. 896-902.
100. Jaouen F. O₂ Reduction Mechanism on Non-Noble Metal Catalysts for PEM Fuel Cells. Part II: a Porous-Electrode Model to Predict the Quantity of H₂O₂ Detected by Rotating Ring-Disk Electrode. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – № 34. – P. 15433-15443.

101. Lousada C.M., Johansson A.J., Brinck T., Jonsson M. Mechanism of H₂O₂ Decomposition on Transition Metal Oxide Surfaces. // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – № 17. – P. 9533-9543.
102. Lin S.-S., Gurol M.D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – V. 32. – № 10. – P. 1417-1423.
103. Venkatachalapathy R., Davila G.P., Prakash J. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide in Alkaline Solutions. // *Electrochem. Commun.* – 1999. – V. 1. – № 12. – P. 614-617.
104. Fu D., Keech P.G., Shoosmith D.W., Wren J.C. An electrochemical study of H₂O₂ Decomposition on Single-Phase Gamma-FeOOH Films. // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – № 11. – P. 3787-3796.
105. Lima F.H.B., Calegario M.L., Ticianelli E. A. Investigations of the Catalytic Properties of Manganese Oxides for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – V. 590. – № 2. – P. 152–160.
106. Cao Y.L., Yang H.X., Ai X., Xiao L. The mechanism of oxygen reduction on MnO₂-Catalyzed Air Cathode in Alkaline Solution // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – V. 557. – P. 127-134.
107. Ruetschi P., Delahay P. Influence of Electrode Material on Oxygen Overvoltage - a Theoretical Analysis. // *J. Chem. Phys.* – 1955. – V. 23. – P. 556-560.
108. Bockris J.O'M., Otagawa T. Mechanism of Oxygen Evolution On Perovskites. // *J. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87. – № 15. – P. 2960-2971.
109. Goodenough J.B., Cushing B.L. in *Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications.* / (eds. Vielstich W., Gasteiger H.A., Yokokawa H.). // Chichester. England: Wiley. – 2003. – V. 2. – P. 520–533.
110. Hong W.T., Wesley T. Hong, Risch M., Stoerzinger K.A., Grimaud A., Suntivich J., Shao-Horn Y. Toward the Rational Design of Non-Precious Transition Metal Oxides for Oxygen Electrocatalysis. // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – V.8. – P. 1404-1427.

111. Tseung A.C.C., Jasem S. Oxygen Evolution on Semiconducting Oxides. // *J. Electrochim. Acta.* – 1977. – V. 22. – № 1. – P. 31-34.
112. Deren J., Haber J., Podgorecka A., Burzyk J. Physicochemical and Catalytic Properties of the System Chromium Oxides-Oxygen-Water. // *J. Catal.* – 1963. – V. 2. – № 3. – P. 161-175.
113. Minami T., Ravindranathan P., Patil K.C. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Fine Particle Ferrites and Cobaltites. // *Proc. Indian Acad. Sci.* – 1987. – V. 99. – № 4. – P. 209-215.
114. Ariafard A., Aghabozorg H.R., Salehirad F. Hydrogen Peroxide Decomposition over $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ Perovskites. // *Catal. Commun.* – 2003. – V. 4. – № 11. P. 561-566.
115. Falcon H., Carbonio R.E. Study of the Heterogeneous Decomposition of Hydrogen Peroxide: Its Application to the Development of Catalysts for Carbon-Based Oxygen Cathodes. // *J. Electroanal. Chem.* – 1992. – V. 339. – № 1-2. – P. 69-83.
116. Falcon H., Carbonio R.E., Fierro J.L.G. Correlation of Oxidation States in $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ Oxides with Catalytic Activity for H_2O_2 Decomposition. // *J. Catal.* – 2001. – V. 203. – № 2. – P. 264-272.
117. Kanungo S.B., Parida K.M., Sant B.R. Studies on MnO_2 -III. The kinetics and the Mechanism for the Catalytic Decomposition of H_2O_2 over Different Crystalline Modifications of MnO_2 . // *Electrochim. Acta.* – 1981. – V. 26. – № 8. – P. 1157-1167.
118. Moura F.C.C., Araujo M.H., Ardisson J.D., Macedo W.A.A., Albuquerque A.S., Lago R.M. Investigation of the Solid State Reaction of LaMnO_3 with Fe and Its Effect on the Catalytic Reactions with H_2O_2 . // *J. Brazil. Chem. Soc.* – 2007. – V. 18. – № 2. – 322-329.
119. Lee Y.N., Lago R.M., Fierro J.L.G., Gonzalez J. Hydrogen Peroxide Decomposition over $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln=La or Nd and A=K or Sr) Perovskites. // *Applied Catalysis A: General.* – 2001. – V. 215. – № 1. – P. 245-256.

120. Yang J.S., Xu J.J. Nanoporous Amorphous Manganese Oxide as Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Alkaline Solutions. // *Electrochem. Commun.* – 2003. – V. 5 № 4. – P. 306-311.
121. Основы аналитической химии. Практическое руководство. / (Под ред. Ю.А. Золотова). // М.: Высш.шк. – 2001. – 463 с.
122. Douy A. Polyacrilamide gel: an Efficient Tool for Easy Synthesis of Multicomponent Oxide Precursors of Ceramics and Glasses. // *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. – V. 3. – № 7. – P. 699-707.
123. Diodati S., Nodari L., Natile M. M., Russo U., Tondello E., Lutterotti L., Gross S. Highly Crystalline Strontium Ferrites $\text{SrFeO}_{3-\delta}$: an Easy and Effective Wet-Chemistry Synthesis. // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – № 18. P. 5517-5525.
124. Ju S.H., Kim D.Y., Koo H.Y., Hong S.K., Jo E.B., Kang Y.C. The Characteristics of Nano-Sized Manganese Oxide Particles Prepared by Spray Pyrolysis. // *J. Alloys Comp.* – 2006. – V. 425. – № 1-2. – P. 411-415.
125. Cao X., Wang N., Wang L., Mo C., Xu Y., Cai X., Guo L. A Novel Non-Enzymatic Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Ultralong Manganite MnOOH Nanowires. // *Sens. Actuat. B.* – 2010. – V. 147. – № 2. – P. 730-734.
126. Crisostomo V.M.B., Ngala J.K, Alia S., Doble A., Morein C., Chen C.-H., Shen X., Suib S.L. New Synthetic Route, Characterization, and Electrocatalytic Activity of Nanosized Manganite. // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – № 7. – P. 1832-1839.
127. Ranganathan T., MacKean B.E., Muan A. The System Manganese Oxide–Alumina in Air. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1962. – V. 45. – № 6. – P. 279-281.
128. Комиссарова Л.Н., Покровский Б.И., Шаплыгин И.С. Исследование взаимодействия окислов марганца и скандия на воздухе. // *Изв. АН СССР, Неорг. мат.* – 1966. – V. 2. – P. 275-280
129. Muan A., Somiya S. The System Iron Oxide-Manganese Oxide in Air. // *Amer. J. Sci.* – 1962. – V. 260. – № 3. – P. 230-240.
130. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Pushkarev V.V., Cherepanova S.V., Chuvilin A.L., Likholobov V.A. // *Catalytic Filamentous*

Carbon. Structural and Textural Properties. // Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 1605-1615.

131. Kuznetsov V.L., Elumeeva K.V., Ishchenko A.V., Beylina N. Yu., Stepashkin A.A., Moseenkov S.I., Plyasova L.M., Molina I.Yu., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Tkachev E.N. Multi-Walled Carbon Nanotubes with Ppm Level of Impurities. // Phys. Status Solidi B. – 2010. – V. 247. – № 11-12. – P. 2695–2699.

132. Cherstiouk O.V., Kuznetsov V.L., Simonov A.N., Mazov I.N., Elumeeva K.V., Moseva N.S. Electrocorrosion Properties of Multiwall Carbon Nanotubes. // Phys. Status Solidi B. – 2010. – V. 247. – №. 11-12. – P. 2738 - 2742.

133. Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Likholobov V.A., Tiunova I.J. Porous Carbonaceous Material. // U.S. patent 4,978,649. – 1990.

134. Fukuta K. (Tokuyama Corporation). Electrolyte Material for AMFCs and AMFC performance. // AMFC Workshop. Arlington. Virginia. – 2011.

135. Tan H., Verbeeck J., Abakumov A., Van T. Oxidation State and Chemical shift Investigation in Transition Metal Oxides by EELS. // Ultramicroscopy. – 2012. – V. 116. – P. 24-33.

136. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications. // Phoenix, USA: Wiley. – 2001. – 850 p.

137. Shih Y.-H., Sagar G.V., Lin S.D. Effect of Electrode Pt Loading on the Oxygen Reduction Reaction Evaluated by Rotating Disk Electrode and Its Implication on the Reaction Kinetics. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 123-130.

138. Jaouen F., Dodelet J.-P. O₂ Reduction Mechanism on Non-Noble Metal Catalysts for PEM Fuel Cells. Part I: Experimental Rates of O₂ Electroreduction, H₂O₂ Electroreduction, and H₂O₂ Disproportionation. // J. Physic. Chem. C. – 2009. – V. 113. – № 34. – P. 15422-15432.

139. Prabhu V.G., Zarpakar L.R., Dhaneshwar R.G. Electrochemical Studies of Hydrogen Peroxide at a Platinum Disc Electrode. // Electrochim. Acta. – 1981. – V. 26. – P. 725–729.

140. Katsounaros I., Schneider W.B., Meier J.C., Benedikt U., Biedermann P.U., Auer A.A., Mayrhofer J.J. Hydrogen Peroxide Electrochemistry on Platinum: towards Understanding the Oxygen Reduction Reaction Mechanism. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 7384–7391.
141. Gomez-Marin A.M., Schouten K.J. P., Koper M.T.M., Feliu J.M. Interaction of Hydrogen Peroxide with a Pt(111) Electrode. // *Electrochem. Commun.* – 2012. – V. 22. – P. 153–156.
142. Strbac S. The effect of pH on oxygen and hydrogen peroxide reduction on polycrystalline Pt electrode. // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56. – P. 1597–1604.
143. Wang G., Bao Y., Tian Y., Xia J., Cao D. Electrocatalytic Activity of Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ towards Hydrogen Peroxide Reduction in Alkaline Medium. // *J. Power Sources.* 2010. V. 195. P.6463-6467.
144. 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.
145. 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.
146. 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.
147. Masa J., Ozoemena K., Schuhmann W., Zagal J.H. Oxygen Reduction Reaction Using N4-Metallomacrocyclic Catalysts: Fundamentals on Rational Catalyst Design. // *J. Porph. Phthal.* – 2012. – V. 16. – P. 761-784.

148. Wang Y., Cheng H.P. Oxygen Reduction Activity on Perovskite Oxide Surfaces: a Comparative First-Principles Study of LaMnO₃, LaFeO₃ and LaCrO₃. // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – № 5. P. 2106–2112.
149. Groszek A.J. Graphitic and Polar Surface Sites in Carbonaceous Solids. // *Carbon.* – 1987. – V. 25. – № 6. – P. 717-722.
150. Simonov P.A., Filimonova S.V., Kyukova G.N., Moroz E.M., Likholobov V.A., Kuretzky T., Boehm H.P. 129Xe NMR Study of Carbonaceous Materials: Effects of Surface Chemistry and Nanotexture. // *Carbon.* – 1999. – V. 37. – № 4. – P. 591-600.
151. Kelemen S.R., Freund H., Mims C.A. The Dependence of H₂O Adsorption and Reaction on the Structure of the Carbon Substrate. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1984. – V.2. – № 2. – P. 987-990.
152. Kelemen S.R., Freund H. O₂ Oxidation Studies of The Edge Surface of Graphite. // *Carbon.* – 1985. – V. 23. – № 6. – P. 619-625.
153. Chen S.G., Yang R.T., Titration for Basal Plane versus Edge Plane Surface on Graphitic Carbons by Adsorption. // *Langmuir.* – 1993. – V.9. – № 11. – P. 3259-3263.
154. Rice R. J., McCreery R. L. Quantitative Relationship between Electron Transfer Rate and Surface Microstructure of Laser-Modified Graphite Electrodes. // *Anal. Chem.* – 1989. – V. 61. – № 15. – P. 1637-1641.
155. Radovic L.R. Active Sites in Graphene and the Mechanism of CO₂ Formation in Carbon Oxidation. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – № 47. – P. 17166-17175.
156. Ruvinskiy P.S., Bonnefont A., Savinova E.R. 3D-Ordered Layers of Vertically Aligned Carbon Nanofilaments as a Model Approach to Study Electrocatalysis on Nanomaterials. // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 84. – P. 174-186.
157. 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.
158. 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.
159. 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.
160. 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.
161. 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.
162. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // *Acta Cryst. A.* – 1976. – V. 32. – № SEP 1. – P. 751-767.

Résumé détaillé

1. Introduction

Aujourd'hui, l'homme s'investit non seulement dans les nouvelles technologies, mais aussi et surtout dans leur impact écologique. L'urgence du développement de source d'énergie alternative ne peut donc pas être remise en question.

Parmi les systèmes de conversions d'énergie, les piles à combustibles sont de très bonnes candidates et attirent de plus en plus l'attention de la communauté. D'une part, la pile à combustible, avec l'eau comme seul produit, est moins polluante que les combustibles fossiles. D'autre part, les piles à combustible alcalines (AFC) peuvent fonctionner avec des catalyseurs peu onéreux, nécessaires dans les électrodes pour atteindre une cinétique rapide des réactions. En particulier, les oxydes de métaux de transition (TMO) présentent un grand intérêt en raison de leur activité catalytique pour l'ORR (la réaction de réduction de l'oxygène) en milieu alcalin et peuvent être utilisés comme matériaux sans métaux nobles pour la cathode dans les piles à combustible. Les oxydes de manganèse se distinguent des autres oxydes de métaux de transition, car ils combinent, d'une part, une activité catalytique élevée et une stabilité vis-à-vis de l'ORR en milieu alcalin, et, d'autre part, un prix peu élevé, faisant d'eux des candidats prometteurs pour de nombreuses applications. En outre, les oxydes de manganèse sont des matériaux verts largement disponibles dans la nature. Malgré de nombreuses études [1-4], les relations structure-activité et le mécanisme de l'ORR sur les oxydes de manganèse ne sont pas encore totalement élucidés. De plus, les oxydes de manganèse sont des semi-conducteurs, d'où la nécessité d'ajouter des liants conducteurs, généralement à base de carbone, pour un fonctionnement efficace dans les AFC. Malgré un certain nombre de publications consacrées à l'effet du carbone, l'influence du type de carbone sur l'activité ORR des composites oxyde/carbone n'est pas encore totalement élucidée. Pourtant, la compréhension de l'influence du carbone dans les composites oxyde/carbone sur l'électrocatalyse de l'oxygène est importante à la fois du point de vue fondamental et de l'application. Une autre complication consiste en une dégradation électrochimique des oxydes de manganèse à des potentiels

d'électrode excessivement élevés ou faibles. Malheureusement, cette dégradation est souvent ignorée, ce qui complique la compréhension des relations structure-fonction. Par conséquent, il est également important d'étudier la stabilité des composites des oxydes de manganèse/carbone dans les conditions d'électrocatalyse de l'ORR.

Cette thèse vise à résoudre ces problèmes et à identifier les principaux facteurs structuraux et de composition déterminant l'activité électrocatalytique des oxydes de manganèse. **Les principaux objectifs** de la thèse sont donc les suivants:

- ✓ Définir la fenêtre de stabilité électrochimique des oxydes de manganèse avec différentes structures cristallines
- ✓ Identifier le lien entre la structure et l'activité électrocatalytique dans l'ORR et dans les réactions de réduction et d'oxydation du peroxyde d'hydrogène (HPRR et HPOR)
- ✓ Comprendre le mécanisme ORR sur les composés d'oxyde de manganèse / carbone
- ✓ Comprendre l'influence du type de liant carbone dans les matériaux composites oxyde / carbone sur leur activité ORR
- ✓ Comprendre l'influence de la substitution cationique dans Mn_2O_3 sur l'ORR
- ✓ Etudier la dégradation des oxydes de manganèse simples et complexes.

La thèse est divisée en six chapitres. **L'introduction générale** est présentée au **chapitre 1**. **Le chapitre 2** présente une revue de la littérature sur les catalyseurs ORR en général, et sur les oxydes de manganèse et le carbone en particulier. Les matériaux, leurs caractérisations et les méthodes utilisées dans ce travail pour étudier les catalyseurs d'oxyde et de carbone sont décrits au **chapitre 3**. **Le chapitre 4** contient 4 sections. **La section 4.1** est consacrée à l'étude de l'effet de la structure cristalline des oxydes de manganèse sur leur activité électrocatalytique dans l'ORR et le HPRR / HPOR. Dans ce chapitre, le schéma expérimental de l'ORR sur les composites oxyde de manganèse / carbone est également discuté. **La**

section 4.2 porte sur le rôle du carbone dans les composites oxyde de manganèse / carbone dans l'électrocatalyse de l'oxygène. Les stabilités chimique et électrochimique des oxydes de manganèse dans diverses conditions sont discutées dans **la section 4.3**. **La section 4.4** est consacrée à la compréhension du rôle des cations Mn dans Mn_2O_3 vis-à-vis de l'électrocatalyse de l'ORR. Pour cela, des oxydes de manganèse en structure bixbyite, partiellement remplacés par des cations Fe, Sc, Al, sont étudiés. **Les conclusions générales** et les perspectives sont données au **chapitre 5**. Les références se trouvent dans le **chapitre 6**.

2. Résultats et discussions

Les oxydes de manganèse avec différentes structures cristallines (bixbyite Mn_2O_3 , manganite $MnOOH$, spinelle Mn_3O_4 , pyrolusite MnO_2 , les pérovskites $LaMnO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$, $PrMnO_3$ ainsi que Mn_2O_3 dopées de Sc, Al, Fe) ont été fabriqués en utilisant différentes méthodes chimiques par nos partenaires du MSU (Université d'Etat de Moscou Lomonossov). Les matériaux de carbone ont été fournis par nos partenaires de l'Institut Boreskov de catalyse de l'Académie des sciences de Russie. Pour utiliser la surface des catalyseurs d'oxyde au maximum, nous avons étudié des compositions d'électrodes oxyde/carbone. Une procédure optimisée pour fabriquer des compositions hautement homogènes a été élaborée. Pour le catalyseur Mn_2O_3 le plus actif et le liant carbone Sibunit le plus efficace, l'optimisation du rapport oxyde:carbone a abouti à un rapport 1: 1, et la majorité des données sont présentées pour ce ratio.

Tous les échantillons ont été caractérisés avant les expériences. Tout d'abord, tous les matériaux bruts (oxydes synthétiques Mn et matériaux carbonés) ont été caractérisés par analyse DRX (Diffractométrie de Rayons X), MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et MET (Microscopie Electronique en Transmission) pour déterminer les propriétés structurales et morphologiques (Fig. 1, 2). L'analyse par adsorption de gaz (BET) et l'analyse XPS (Spectrométrie Photoélectronique X) ont permis de déterminer les surfaces spécifiques et la nature des espèces sur la surface des matériaux, respectivement. Les matériaux carbonés

et les composites oxyde / carbone ont également été caractérisés par des mesures d'angle de contact pour obtenir des informations relatives à leurs propriétés hydrophiles / hydrophobes (Tab. 1). La composition de surface des matériaux carbonés a été quantifiée en fonction des groupes fonctionnels «organiques» (Tab. 2).

Cette partie de la thèse a été réalisée avec l'aide de nos collègues de l'UdS, du MSU, de l'UA (Université d'Anvers) et de l'Institut de Catalyse Boreskov.

La caractérisation électrochimique a été réalisée à l'aide d'électrode à disque tournant (RDE) et d'électrode tournante à disque-anneau (RRDE) en milieu alcalin liquide saturé en l'oxygène. La stabilité électrochimique des oxydes de manganèse a quant à elle été déterminée à partir des exigences des systèmes réels des piles à combustibles. Les oxydes stables ont été sélectionnés à l'aide de la voltamétrie cyclique (CV) en électrolyte alcalin liquide pour déterminer leur fenêtre de stabilité. La dégradation des oxydes de manganèse obtenus a été en outre étudiée par spectroscopie UV pour estimer la quantité de produits de dissolution.

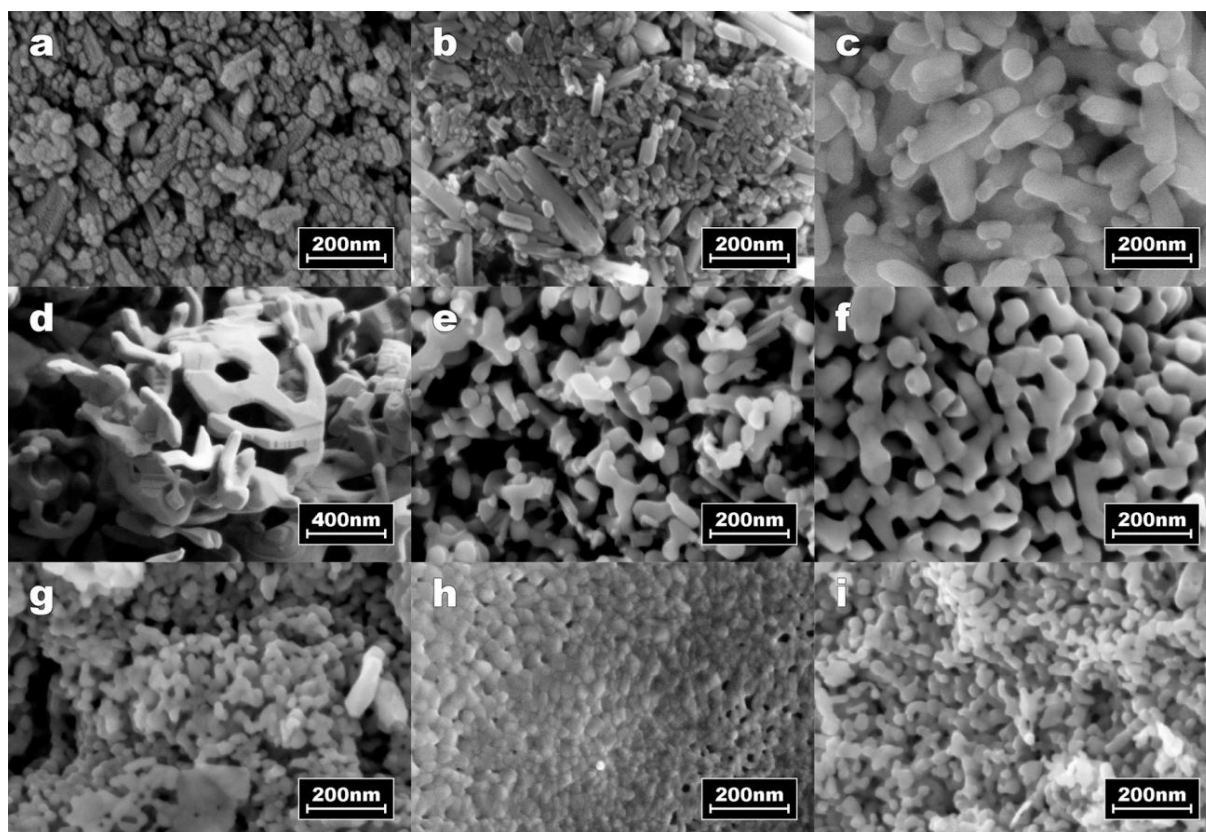


Figure 1. Images MEB des oxydes de manganèse: (a) $MnOOH$; (b) MnO_2 ; (c) Mn_3O_4 , (d) $Mn_2O_3(2)$; (e) $Mn_2O_3(3)$; (f) $Mn_2O_3(1)$; (g) $LaMnO_3$; (h) $PrMnO_3$; (i) $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$.

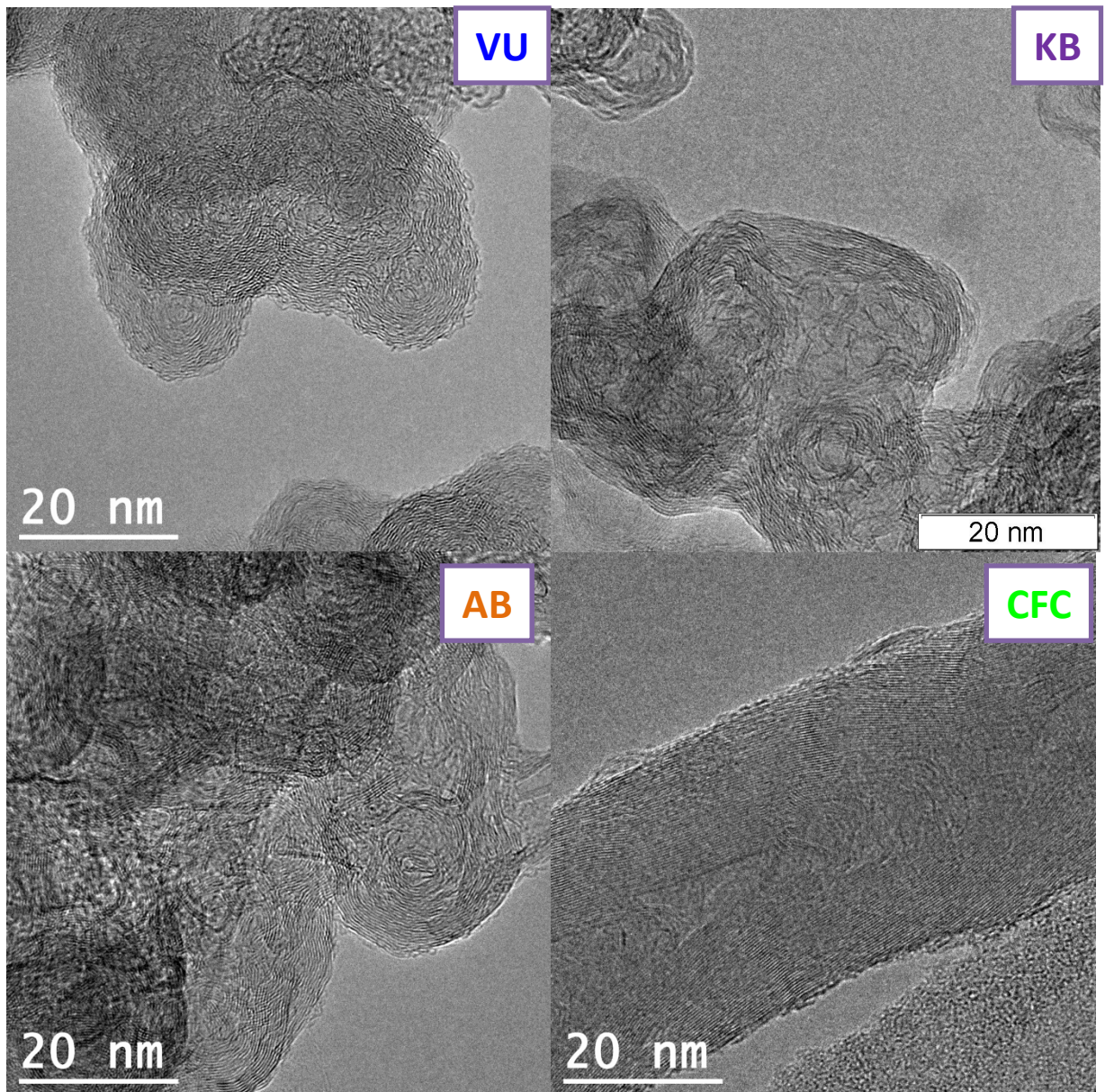


Figure 2. Images MET de matériaux carbonés.

Tableau 1. Caractéristiques des matériaux carbonés.

| Matériaux de carbone | Abréviation | S_{BET} , $m^2 g^{-1}$ | S_{BJH} , $m^2 g^{-1}$ | D_{BJH} , Å | Angle de contact ° | | C_{BET} , $\mu F cm^{-2}$ | C_{BJH} , $\mu F cm^{-2}$ | plan de base θ | L_a Å | L_c Å | d_{002} Å |
|----------------------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------|------------|----------------|
| | | | | | Carbone | Mn_2O_3 / C | | | | | | |
| Sibunit 176 | S-176 | 6 | 4 | 160 | 60 | 38 | 238 | 354 | - | 2.3 | 2.4 | 0.355 |
| Sibunit 152 | S-152 | 65 | 52 | 275 | 50 | 31 | 22 | 27 | 0.62 | 2.7 | 2.5 | 0.355 |
| Sibunit 1519 | S-1519 | 272 | 117 | 111 | 56 | 34 | 9.3 | 22 | 0.71 | 2.8 | 3.3 | 0.353 |
| Acetylene black | AB | 64 | 47 | 161 | 140 | 115 | 12 | 16 | 0.79 | 2.9 | 3.0 | 0.352 |
| Vulcan XC-72 | VU | 221 | 50 | 219 | 85 | 0 | 8.4 | 37 | 0.48 | 2.3 | 1.9 | 0.364 |
| Ketjenblack 300J | KB | 858 | 262 | 115 | 58 | 46 | 2.4 | 7.8 | 0.91 | 2.3 | 1.4 | 0.364 |
| Multiwall carbon nanotubes | CNT | 98 | 67 | 142 | 150 | 135 | 7.8 | 11 | 0.86 | 2.0 | 6.6 | 0.344 |
| CFC-1 | CFC | 175 | 66 | 131 | 0 | 0 | 12 | 31 | 0.57 | 3.6 | 4.7 | 0.345 |

Tableau 2. Ratios atomiques (AR) des composants contribuant au pic de C1s XP

| Matériaux de carbone | C-C (BE=284.4 eV) | C-O (BE=286.0 eV) | C=O (BE=288.5 eV) | C-OO (BE=290.4 eV) |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| S-176 | 74.2 | 16.2 | 6.3 | 3.3 |
| S-152 | 79.7 | 12.6 | 4.7 | 3.0 |
| AB | 74.7 | 16.7 | 5.1 | 3.5 |
| CNT | 77.8 | 14.9 | 2.8 | 4.5 |
| VU | 71.7 | 17.4 | 7.9 | 3.0 |
| CFC | 78.3 | 13.5 | 5.5 | 2.7 |
| S-1519 | 71.7 | 19.7 | 5.9 | 2.7 |
| KB | 71.2 | 19.8 | 5.8 | 3.2 |

Lien entre les propriétés interfaciales et l'activité vis-à-vis de l'ORR

Le but de cette partie de la thèse était de comprendre l'influence de l'ajustement de la structure des oxydes de manganèse sur leurs transitions red-ox et, leur influence sur la cinétique et le mécanisme de réduction de l'oxygène. La voltampérométrie cyclique a été utilisée pour étudier les transitions red-ox des oxydes de manganèse (Fig. 3).

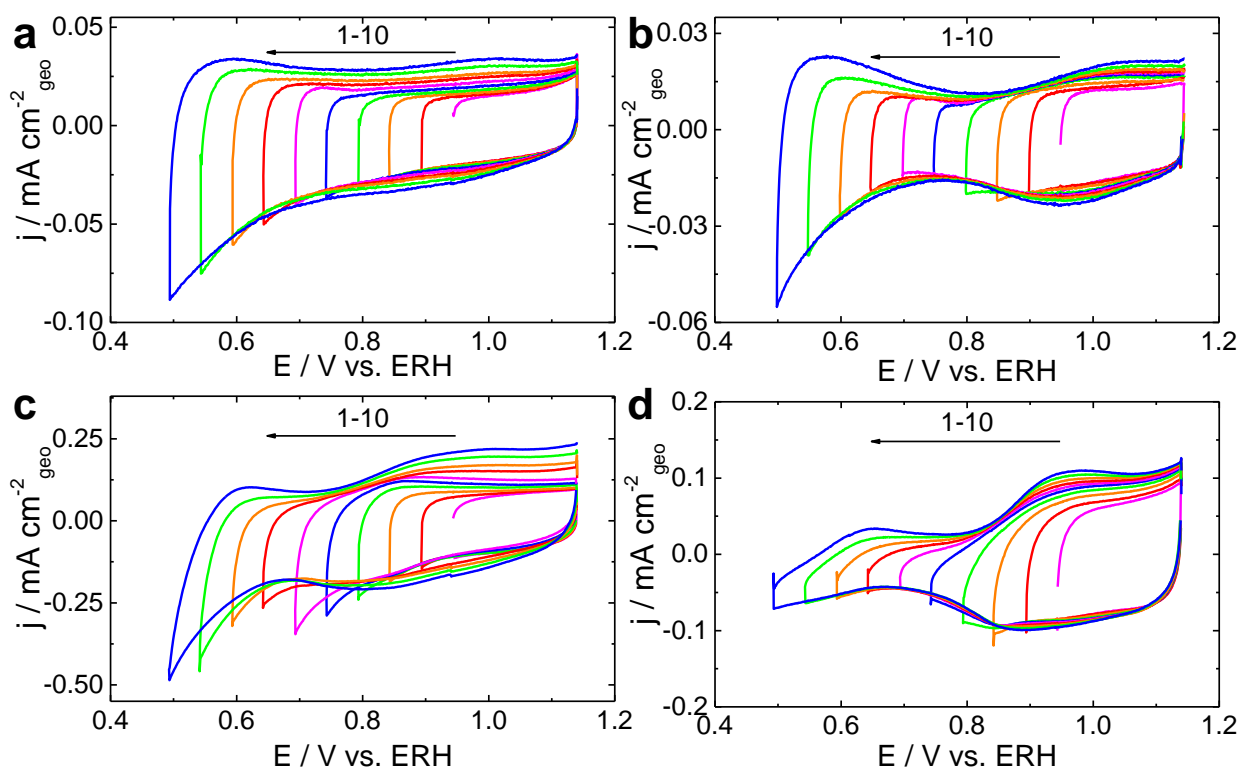


Figure 3. Voltamétrie cyclique (CV) avec limite de potentiel cathodique décroissante des composites oxyde / carbone déposés sur un support de carbone vitreux dans 1M NaOH désaéré à 10 mV/s pour LaMnO₃ (a), Mn₂O₃ (1) (b), MnO₂ (c) et MnOOH (d). Les électrodes contiennent 91 μg/cm² d'oxyde et 91 μg/cm² de carbone Sibunit S-152. Les courants sont normalisés par la surface géométrique de l'électrode et corrigés par soustraction des CV du carbone correspondant. A noter que la forme des CV pour MnO₂ change avec le décalage négatif de la limite de potentiel cathodique, ce qui suggère que la surface de l'échantillon se dégrade à faibles potentiels.

Il a été observé que, dans la série étudiée d'oxydes de manganèse, le potentiel formel E_f de transition du couple redox Mn(IV)/Mn(III) de surface (calculé comme une demi-somme des potentiels de pic anodique et cathodique (Tab. 3, Fig. 4)) passe de 0.88 à 1.01 V vs. ERH (électrode réversible à hydrogène), avec les valeurs les plus positives pour les échantillons de Mn₂O₃. Ainsi, les changements de structure conduisent à des changements du potentiel du couple red-ox Mn(III)/Mn(IV) de surface.

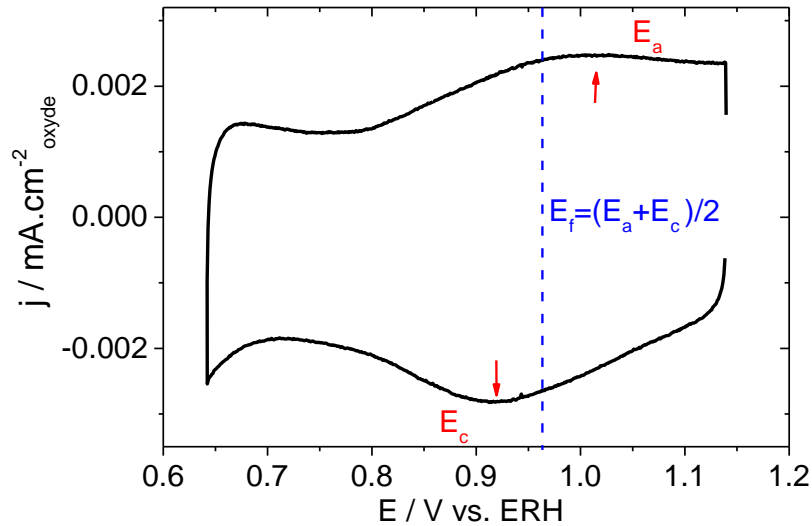


Figure 4. CV de composite Mn_2O_3 (3) / carbone déposés sur un support de carbone vitreux dans 1 M NaOH désaéré à 10 mV/ s. Les électrodes contiennent 91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'oxyde et 91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de carbone Sibunit S-152. Les courants sont normalisés par la surface BET et corrigés par soustraction des CV du carbone.

Tableau 3. Caractéristiques structurales et électrochimiques des oxydes de Mn.

| Catalyseur | Type de structure | $S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $Q^*, \text{mC}/\text{cm}^2_{\text{oxyde}}$ | $Q_{1}^{**}, \text{mC}/\text{cm}^2_{\text{oxyde}}$ | $E_f \pm 0.02, \text{V}$ |
|----------------------------|-------------------------|--|---|--|--------------------------|
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(1)$ | Mn_2O_3 | 8 | 0.112 ± 0.006 | 0.180 | 0.99 |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(2)$ | Mn_2O_3 | 3 | 0.111 ± 0.009 | 0.180 | 0.96 |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(3)$ | Mn_2O_3 | 27 | 0.111 ± 0.001 | 0.180 | 0.96 |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(4)$ | Mn_2O_3 | 25 | 0.096 ± 0.001 | 0.180 | 1.01 |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(5)$ | Mn_2O_3 | 24 | 0.133 ± 0.001 | 0.180 | 1.01 |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3(6)$ | Mn_2O_3 | 10 | 0.096 ± 0.003 | 0.180 | 0.97 |
| MnO_2 | MnO_2 | 48 | 0.135 ± 0.001 | 0.174 | 0.88 |
| Mn_3O_4 | Mn_3O_4 | 13 | 0.290 ± 0.002 | 0.180 | 0.95 |
| MnOOH | MnOOH | 55 | 0.081 ± 0.001 | 0.153 | 0.90 |
| LaMnO_3 | LaMnO_3 | 10 | 0.080 ± 0.002 | 0.103 | 0.93 |
| PrMnO_3 | PrMnO_3 | 18 | 0.084 ± 0.002 | 0.103 | 0.92 |

*Les valeurs moyennes de charge calculées pour l'intervalle de potentiel {0.65; 1.15} V vs. ERH

**Les valeurs de charge pour recharger une monocouche, calculées à partir des valeurs de Q et la densité des atoms de surface

L'activité ORR des oxydes de manganèse a ensuite été étudiée en milieu alcalin en utilisant la technique RDE. Tout d'abord, il a été montré que l'activité catalytique dépend de la structure des oxydes de manganèse: le courant cinétique à 0.9 V vs. ERH passe de 1.6 μA (MnOOH) à 60 μA (Mn_2O_3) (Fig. 5). Ce résultat souligne le rôle important de la structure cristalline vis-à-vis de l'ORR. Pour un ensemble d'oxydes de Mn, l'activité ORR augmente avec le potentiel formel du

couple red-ox de Mn(IV)/Mn(III) de surface (Fig. 6). Deuxièmement, l'activité de Mn_2O_3 est très élevée, inférieure seulement d'un facteur 4 à celui de Pt. Troisièmement, Mn_2O_3 a une meilleure activité catalytique que l'activité rapportée dans la littérature de l'oxyde avec la même structure. Ceci peut s'expliquer par une optimisation de la composition et de la procédure de préparation de l'électrode oxyde / carbone et par la réalisation d'études dans le domaine de stabilité de l'oxyde. Il a également été montré que le nombre effectif d'électrons échangés (n_{eff}) est proche de 4 pour les échantillons de Mn_2O_3 ainsi que pour les oxydes à structure pérovskite, et de 3 pour MnO_2 et MnOOH (Tab. 4, Fig. 7), suggérant que la moitié de l' O_2 est réduite en H_2O , tandis que l'autre moitié est transformée en H_2O_2 .

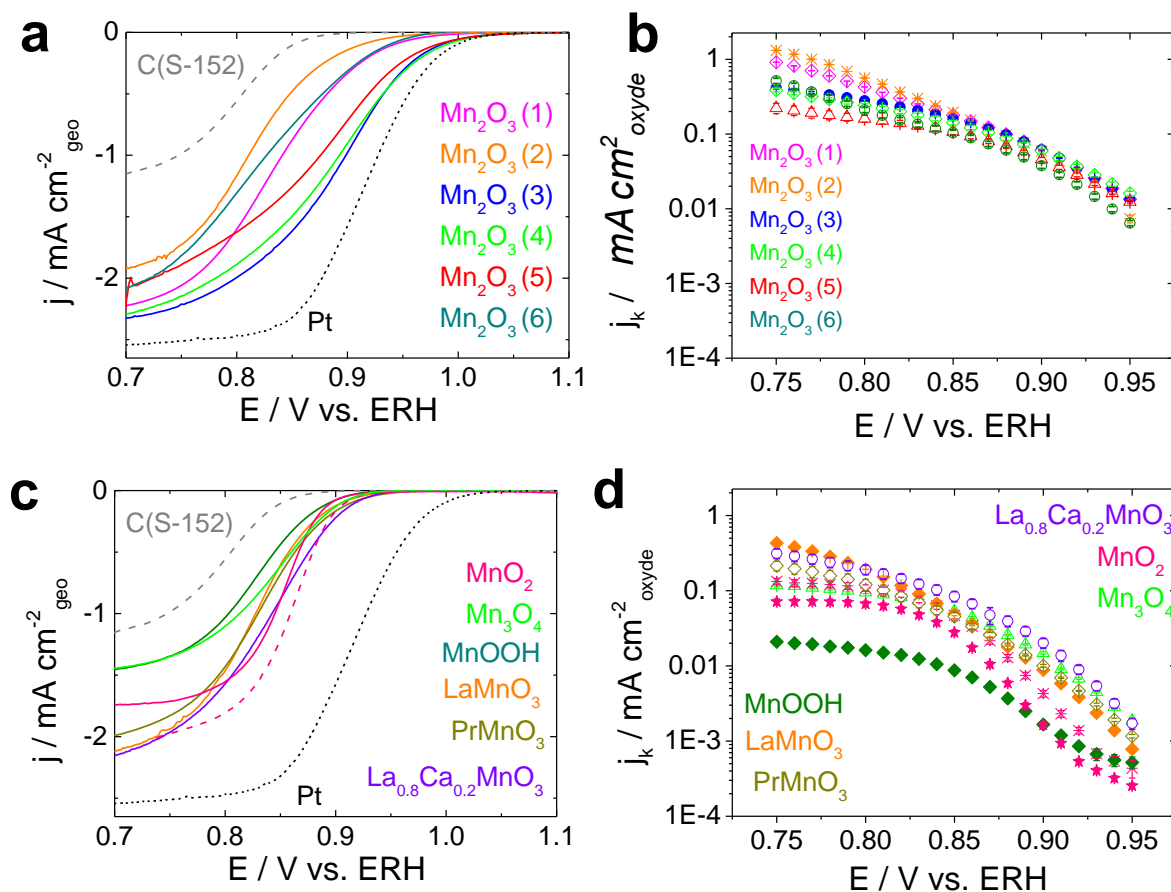


Figure 5. Courbes RDE (électrode à disque tournant) des composites oxyde/carbone déposés sur un support de carbone vitreux dans 1M NaOH saturé en oxygène à 900 tr/min (tours/min) et à 10 mV/s (a, c) et courbes de Tafel correspondantes (b, d). Les électrodes contiennent 91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'oxyde et 91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de carbone Sibunit S-152. Les courants sont normalisés par la surface géométrique de l'électrode et corrigés par les courants obtenus en l'absence d' O_2 (a, c) et par la surface BET (b, d).

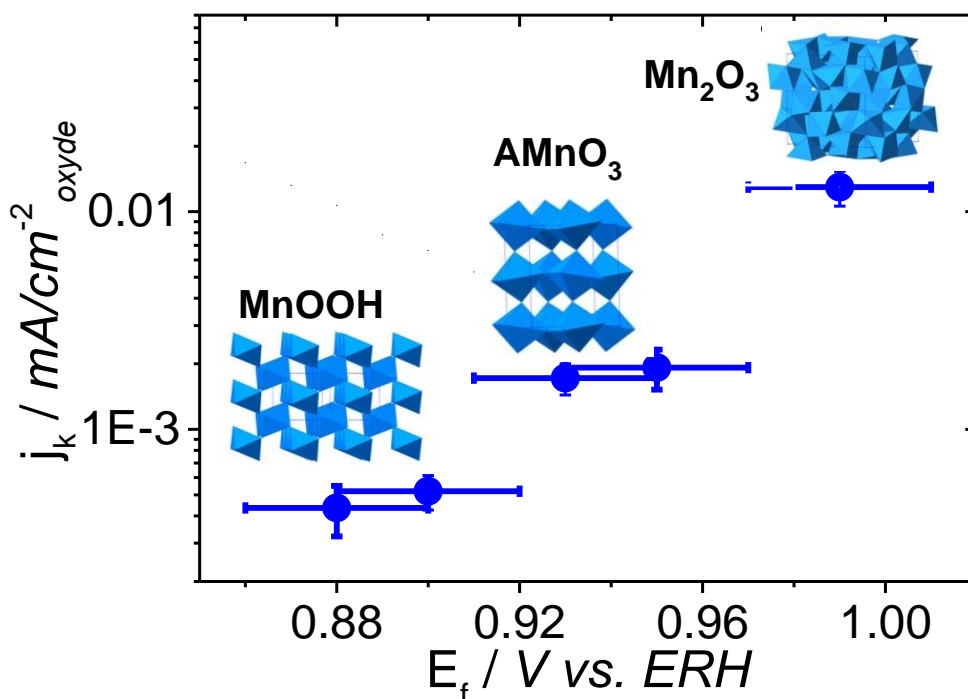


Figure 6. L'influence du potentiel formel (E_f) de couple red-ox Mn(IV)/Mn(III) de surfacesur le courant cinétique de l'ORR à 0.90 V vs. ERH Les barres d'erreur représentent l'écart-type d'au moins deux mesures répétées indépendantes.

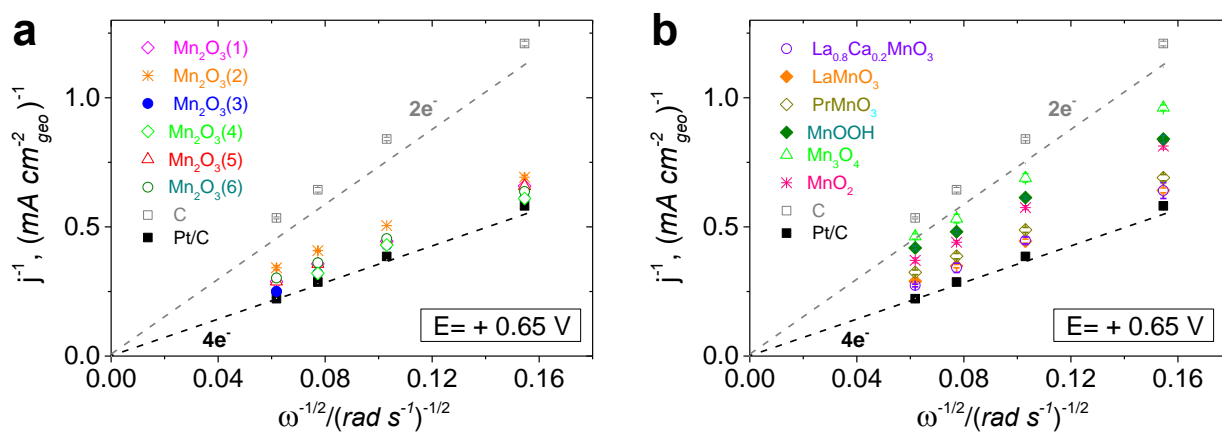


Figure 7. Courbes de Koutecky-Levich (KL) de courant à 0.65 V vs. ERH construites à partir des voltammogrammes RDE des compositions oxyde / carbone déposés sur un support de carbone vitreux dans 1M NaOH saturé en oxygène à 10 mV/s. Les électrodes contiennent 91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'oxyde et 91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de carbone Sibunit S-152. Les courants sont normalisés par la surface géométrique de l'électrode. Les lignes pointillées indiquent les pentes calculées pour un mécanisme en 4 électrons (noir) et un mécanisme en 2 électrons ORR (gris). Les données pour Pt/C et C sont présentées de comparaison.

Tableau 4. Le nombre effectif d'électrons transférés dans l'ORR (n_{eff}) calculé à partir de la pente des courbes de Koutecky-Levich de courant à 0.65 V vs. EHR.

| | Pt | Mn ₂ O ₃ (1) | Mn ₂ O ₃ (2) | Mn ₂ O ₃ (3) | Mn ₂ O ₃ (4) | Mn ₂ O ₃ (5) | Mn ₂ O ₃ (6) | LaMnO ₃ | PrMO ₃ | La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ | MnO ₂ | MnOOH | Mn ₃ O ₄ |
|------------------|----|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------|--|------------------|-------|--------------------------------|
| n_{eff} | 4 | 3.8 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 3.8 | 4.0 | 3.9 | 3.8 | 3.8 | 3.1 | 3.2 | 2.7 |

Afin d'identifier le mécanisme de l'ORR sur les compositions oxyde de manganèse/carbone, des mesures de RRDE, permettant de quantifier la formation de peroxyde d'hydrogène (HO_2^- en 1 M NaOH) pendant l'ORR, ont été réalisées. Nous avons observé que la quantité d' HO_2^- augmente selon la série $\text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{MnO}_2 < \text{Mn}_3\text{O}_4 < \text{MnOOH}$ (Fig. 8). Nous avons également montré que la diminution de la charge de catalyseur entraîne une augmentation du rendement HO_2^- qui confirme que l'ORR se produit dans une voie "en série" via la formation de H_2O_2 sur tous les oxydes étudiés à l'exception du Mn_2O_3 . La voie "directe" ne peut pas être rejetée pour Mn_2O_3 puisque Mn_2O_3 présente le rendement le plus faible d' HO_2^- pour toutes les charges de catalyseur, la quantité d' HO_2^- ne dépassant pas 2.5%. La différence de quantité d' HO_2^- dans l'ORR montre que le mécanisme de l'ORR est sensible à la structure cristalline des oxydes de manganèse.

Pour mieux comprendre le mécanisme de réaction, la HPRR (réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène) et la HPOR (réaction d'oxydation du peroxyde d'hydrogène) ont été étudiées sur le même ensemble d'oxydes de Mn en utilisant l'électrode à disque tournant (RDE). Cette étude a révélé qu'il existe une différence notable entre les oxydes de manganèse: alors que les courants limites cathodiques sont proportionnels à $\omega^{1/2}$ (c'est-à-dire correspondent à une réaction de réduction de 2-e contrôlée par le transport de masse) pour les oxydes de Mn à structure pérovskite et Mn_2O_3 , ils sont pratiquement indépendants de la vitesse de rotation ω (ce qui indique la limitation de la réaction par une étape chimique lente) pour Mn_3O_4 et MnOOH (Figs. 9, 10). Il a également été montré que l'augmentation de la concentration en HO_2^- conduit à une augmentation du courant et à un déplacement d' E_{mix} (potentiel mixte correspondant à l'égalité des vitesses

d'oxydation et de réduction) (Fig. 11). Ce résultat indique une différence dans la nature des étapes lentes de la réduction et de l'oxydation de HO_2^- .

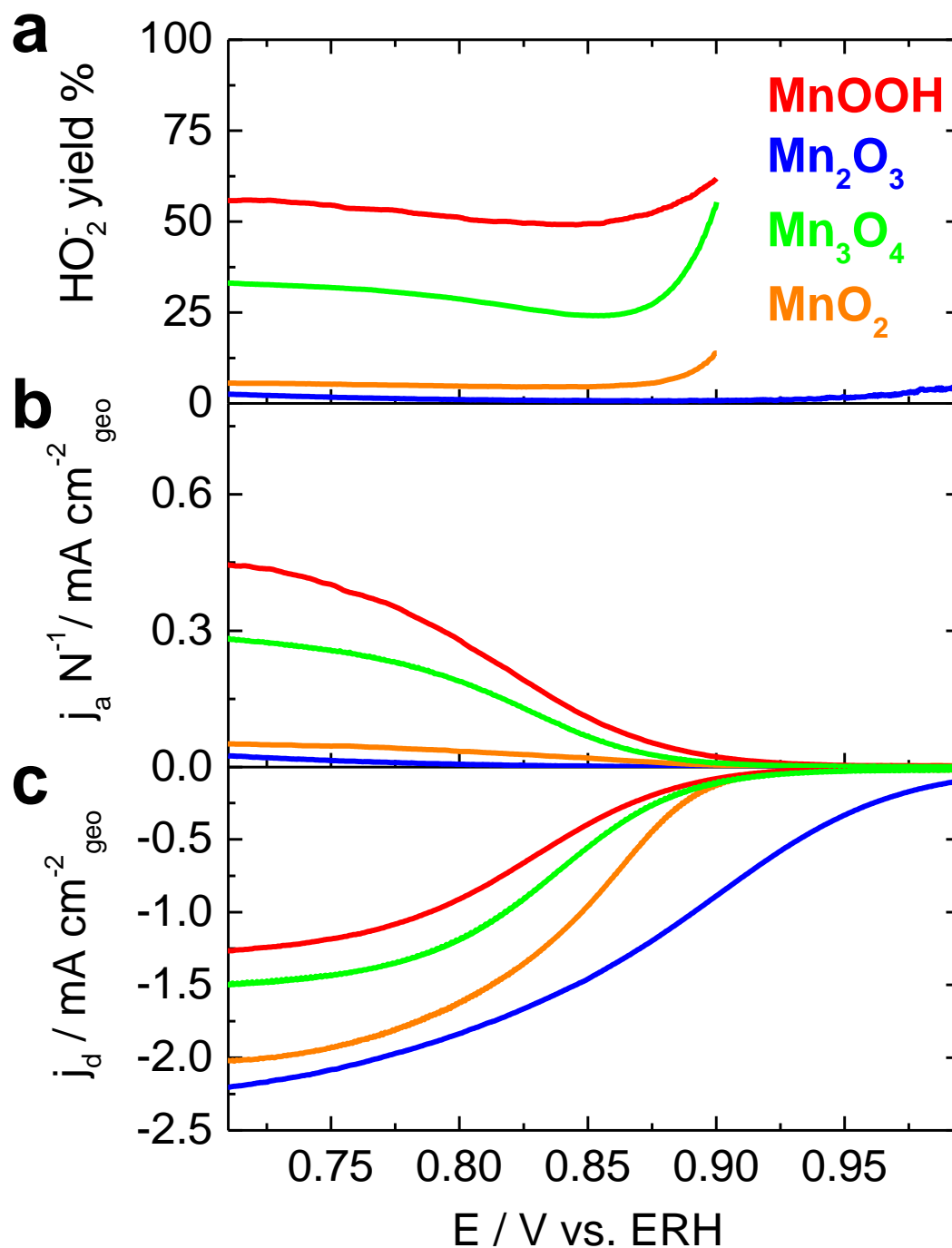


Figure 8. Courbes RRDE (électrode tournante à disque-anneau) de composites oxyde / carbone déposés sur un support de carbone vitreux dans 1M NaOH saturé en oxygène à 900 tr/min et à 10mV/s: (a) pourcentage d' HO_2^- formé, (b) courant mesuré à l'anneau, polarisé à 1.23V vs. ERH, (c) courant au disque. Les électrodes contiennent 91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'oxyde et 91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de carbone Sibunit S-152. Les courants du disque sont normalisés par la surface géométrique du disque et corrigés par les courants obtenus en l'absence d' O_2 . Les courants de l'anneau sont normalisés par la surface géométrique du disque et le facteur de collection.

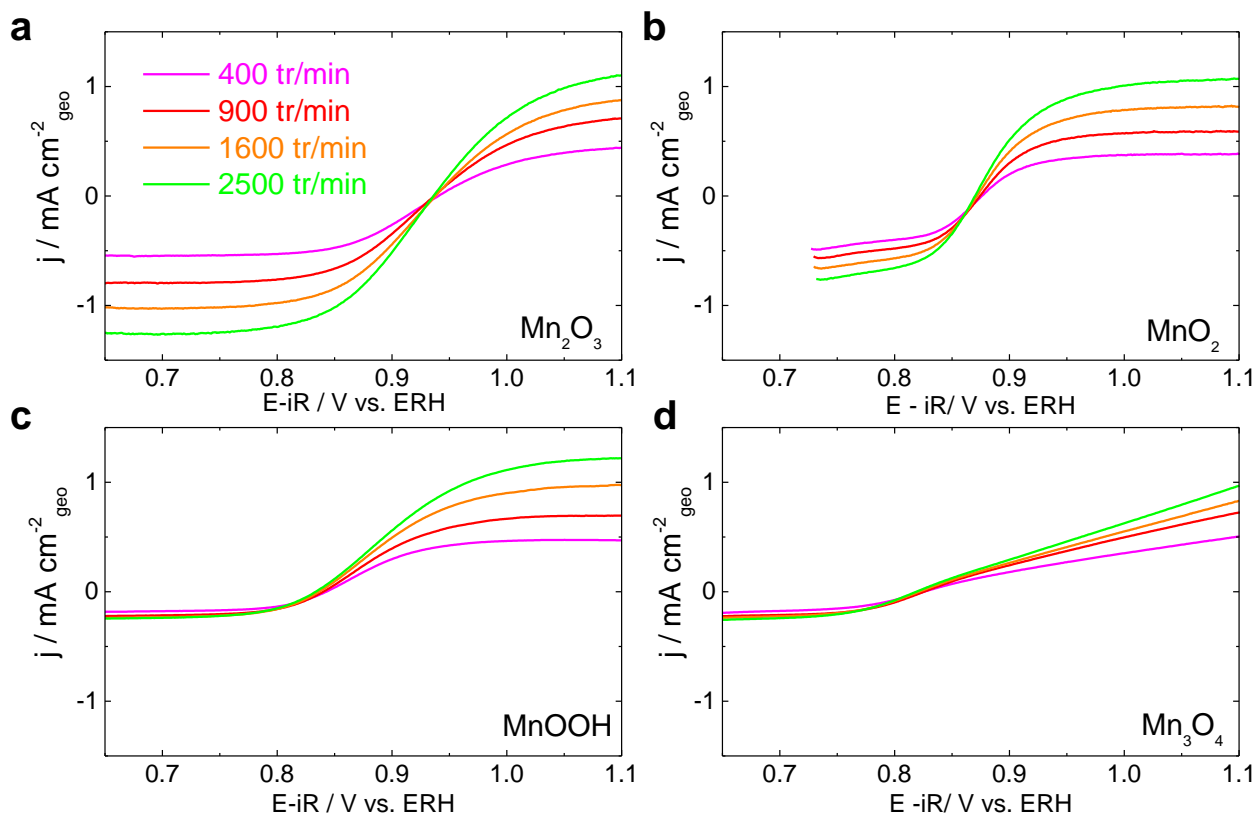


Figure 9. Courbes RDE de composites oxyde/carbone déposés sur un support de carbone vitreux dans 1M NaOH désaéré avec 0.84 mM H₂O₂ à 10 mV.s⁻¹. Les électrodes contiennent 91 μg.cm⁻²_{geo} d'oxyde et 91 μg/cm² de carbone Sibunit S-152. Code couleur des vitesses de rotation : 400 (magenta), 900 (rouge), 1600 (orange), 2500 tr/min (vert). Les courants sont normalisés par la surface géométrique de l'électrode et corrigés par les courants obtenus en l'absence d'H₂O₂.

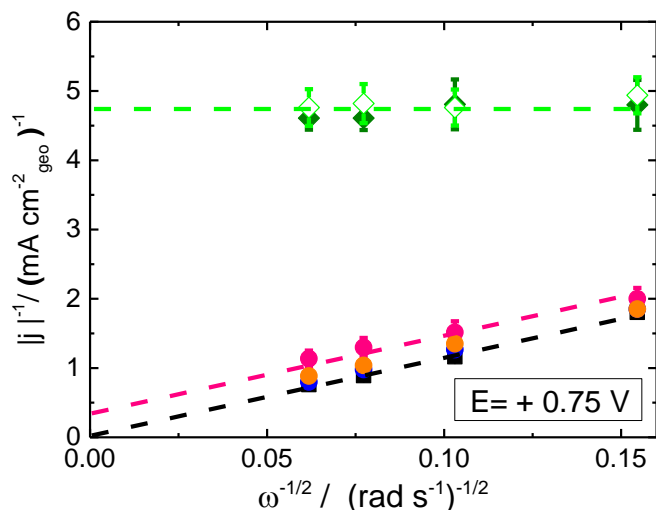


Figure 10. Courbes de KL à 0.75 V vs. ERH construites à partir des voltamogrammes RDE des composites oxyde / carbone déposés sur un support de carbone vitreux dans 1M NaOH désaéré avec 0.84 mM H₂O₂ et à 10 mV/s pour LaMnO₃ / C (orange), La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (magenta), Mn₂O₃ (3) / C (bleu), MnO₂ / C (rose), MnOOH / C (kaki), Mn₃O₄ / C (vert). Limite cathodique : 0.75 V vs EHR pour éviter la dégradation de l'électrode. Les données pour Pt / C (noir) sont présentées à titre de comparaison.

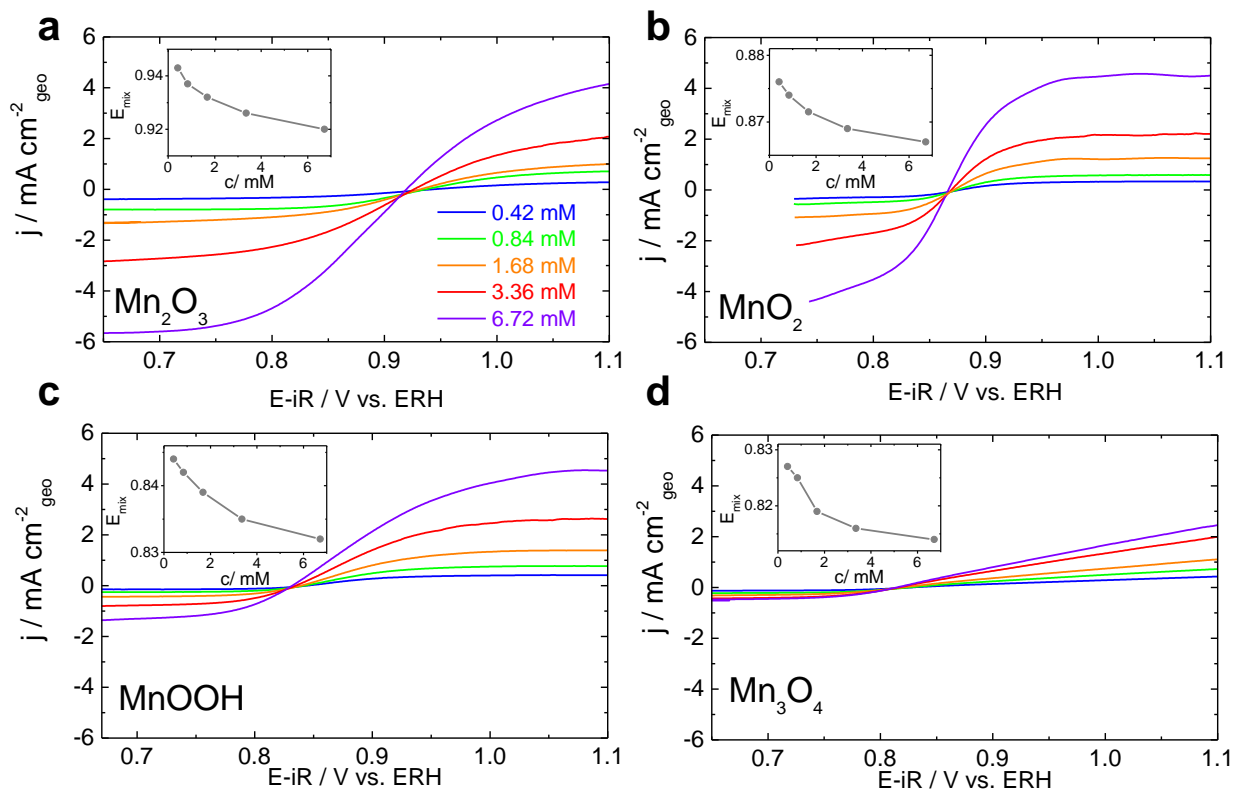
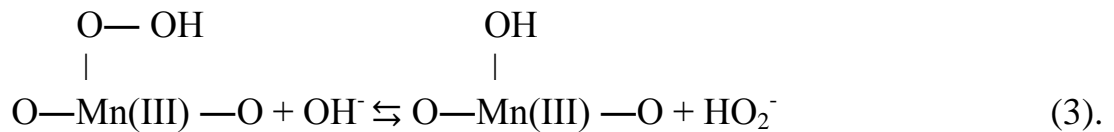
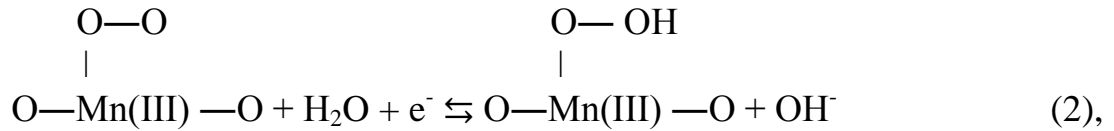
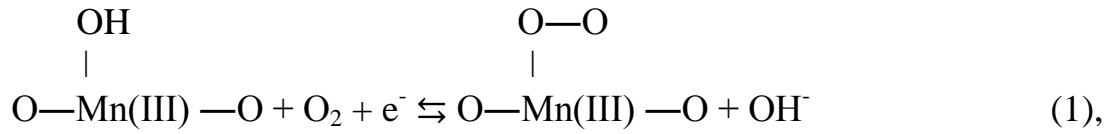


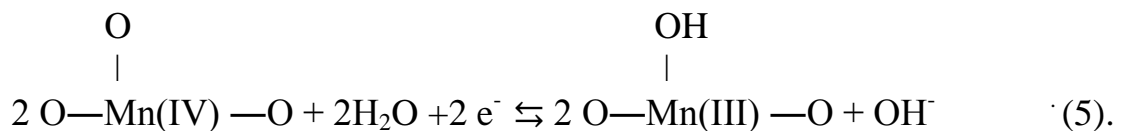
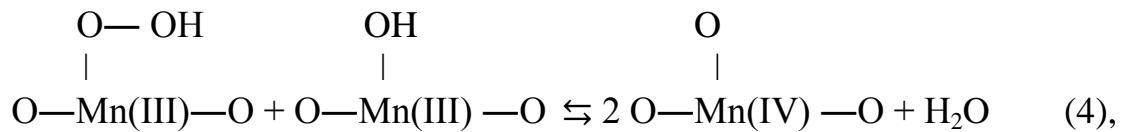
Figure 11. Courbes RDE des composites oxyde/carbone déposés sur un support de carbone vitreux dans 1M NaOH désaéré avec différentes concentration de H₂O₂ à 10 mV/s¹ et 900 tr/min. Mn₂O₃ (3) / C (a), MnO₂ / C (b), MnOOH / C (c), Mn₃O₄ / C (d). Les électrodes contiennent 91 μg/cm² d'oxyde et 91 μg/cm² de carbone Sibunit S-152. Les courants sont normalisés par la surface géométrique de l'électrode et corrigés par les courants obtenus en l'absence d'H₂O₂. Encarts: E_{mix} (V vs. EHR) en fonction de la concentration en H₂O₂.

Un mécanisme provisoire de l'ORR, qui diffère de ce qui a été accepté dans la littérature à l'heure actuelle [5,6], a été proposé [7-10]. Ce mécanisme a permis d'expliquer toutes les particularités observées expérimentalement, comme l'effet du potentiel redox sur l'activité catalytique des oxydes, l'indépendance des courants cathodiques limitants du peroxyde d'hydrogène vis-à-vis de la vitesse de rotation pour certains oxydes de Mn (MnOOH, Mn₃O₄), l'effet de la concentration en HO₂⁻ sur le potentiel mixte, etc. Il inclut : l'étape d'adsorption d'O₂ sur la surface d'oxyde (possible uniquement sur les sites Mn(III)), qui se produit par le déplacement d'espèces adsorbées OH_{ads} accompagnées d'un transfert d'électrons (réaction 1), l'étape de la réduction des molécules d'oxygène adsorbées pour former du

peroxyde d'hydrogène (réaction 2), et la désorption subséquente de HO₂⁻ dans la réaction (3):



Ensuite, il est suggéré que HO_{2,ad} est réduit dans une séquence d'une étape chimique (4) et électrochimique (5):



A noter que la transition red-ox Mn(IV)/Mn(III) se produit à l'étape 5 et est caractérisée par le potentiel formel E_f.

L'influence du type de carbone dans les composites oxyde de manganèse / carbone sur l'électrocatalyse de l'oxygène

Dans cette partie de la thèse, divers matériaux carbonés ont été utilisés comme liants conducteurs et leur influence sur l'activité ORR dans les composites oxyde / carbone Mn₂O₃ a été étudiée. Le choix de Mn₂O₃ est justifié par son activité exceptionnelle vis-à-vis de l'ORR. Un certain nombre de matériaux carbonés (Vulcan XC-72, carbones pyrolytiques de la famille Sibunit, noir

d'acétylène, carbone filamenteux et nanotubes de carbone) avec différentes microstructures, propriétés de surface et surfaces spécifiques ont été testés.

En premier lieu, nous nous sommes concentrés sur les propriétés électrochimiques et l'activité ORR des matériaux carbonés seuls (Fig. 12 a,c). En accord avec les données de la littérature (voir, par exemple, réf. [11]), les résultats expérimentaux confirment que les matériaux carbonés catalysent la réduction de l'oxygène en 2 électrons en milieu alcalin (voir Levich-Koutecky, LK, graphiques de la figure 13a). L'activité électrocatalytique spécifique des matériaux carbonés vis-à-vis de l'ORR dépend de la densité des plans de bord et basaux à la surface. Cette activité augmente avec la proportion des plans de bord, ce qui est en accord avec la littérature [12-15] et peut être attribuée à une plus forte adsorption d'oxygène sur le bord par rapport aux plans de base de carbone (Fig.13b). Cependant, l'activité électrocatalytique de l'ORR décroît lorsque le taux de recouvrement de surface des plans de bord ($1-\theta$) devient excessivement élevé. Ceci pourrait être expliqué soit par la passivation de surface (blocage de sites actifs) une fois que le taux de recouvrement de surface avec les plans de bord devient excessivement élevé, soit par l'implication des plans de bord et basaux dans l'électrocatalyse des réactions de l'ORR [16].

Ensuite, il a été montré que l'activité des composites oxyde/carbone dépend fortement du type de carbone, ce qui confirme le rôle clé de ce dernier. L'analyse des courbes KL (Fig. 13a) suggère que l'ORR sur les composites oxyde/carbone se produit dans un processus apparent de 4e, confirmant que le carbone agit comme un co-catalyseur accélérant la réduction de O_2 en H_2O_2 , qui réagit ensuite à la surface de l'oxyde. Il est important de noter qu'il n'y a pas de corrélation directe entre l'activité ORR des liants carbonés et des composites oxyde/carbone, ni à leurs caractéristiques physico-chimiques. Cependant, il a été constaté que le type de carbone affecte fortement le nombre de sites actifs accessibles à la surface de Mn_2O_3 . Le double rôle du carbone dans les catalyseurs l'ORR composites oxyde/carbone proposé dans Ref. [17] a été confirmé, et sur la base de données

expérimentales, il a été suggéré qu'il existe une compétition entre les sites actifs de l'oxyde et du carbone pour l'adsorption d'O₂.

Afin d'identifier les propriétés responsables de l'activité ORR, tous les matériaux carbonés ont été caractérisés au moyen des méthodes suivantes: DRX, MEB, MET, XPS, BET, adsorption/désorption BJH et mesures d'angle de contact. Enfin, quelques règles empiriques pour choisir le carbone ont été proposées afin d'obtenir des composites oxyde/carbone efficaces pour l'électrocatalyse de l'ORR [18].

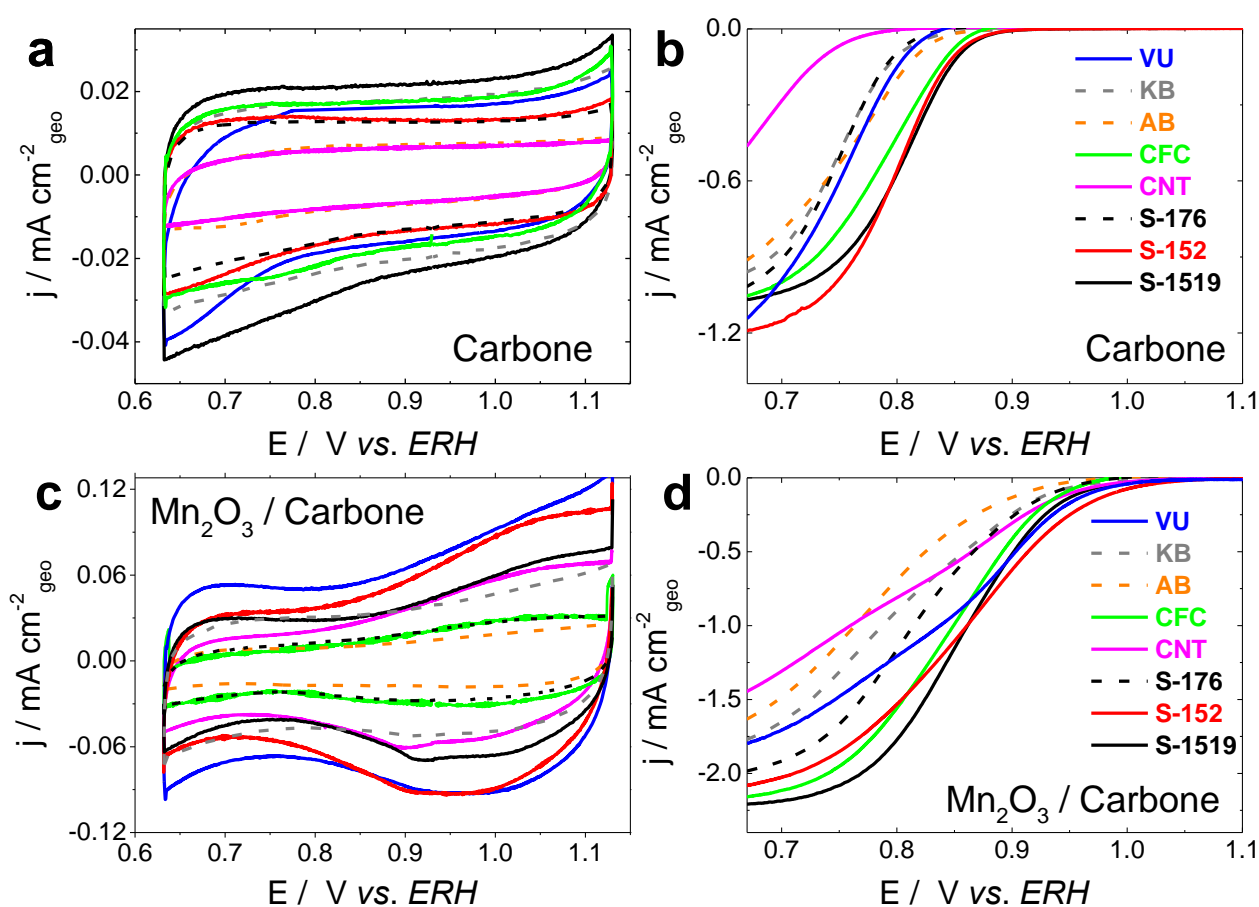


Figure 12. CV dans 1 M NaOH désaéré (a,c) et courbes RDE à 900 tr/min dans 1 M NaOH saturé en oxygène (b, d) à 10 mV/s de carbone (a,b) et composites oxyde/ carbone (c,d) déposés sur un support de carbone vitreux à 10mV/s. Les électrodes contiennent 91µg/cm² d'oxyde et 91µg/cm² de carbone. Les courants des CV sont normalisés par la surface géométrique de l'électrode (a,c) et corrigés par soustraction des CV du carbone (c). Les courants des courbes RDE sont normalisés par la surface géométrique de l'électrode et corrigés par les courants obtenus en l'absence d'O₂ (b, d). Codes de couleur pour les courbes: VU (bleu, solide), KB (gris, pointillé), AB (orange, pointillé), CFC (vert, solide), CNT (magenta, solide), S-176 (noir, pointillé), S-152 (rouge, solide), S-1519 (noir, solide).

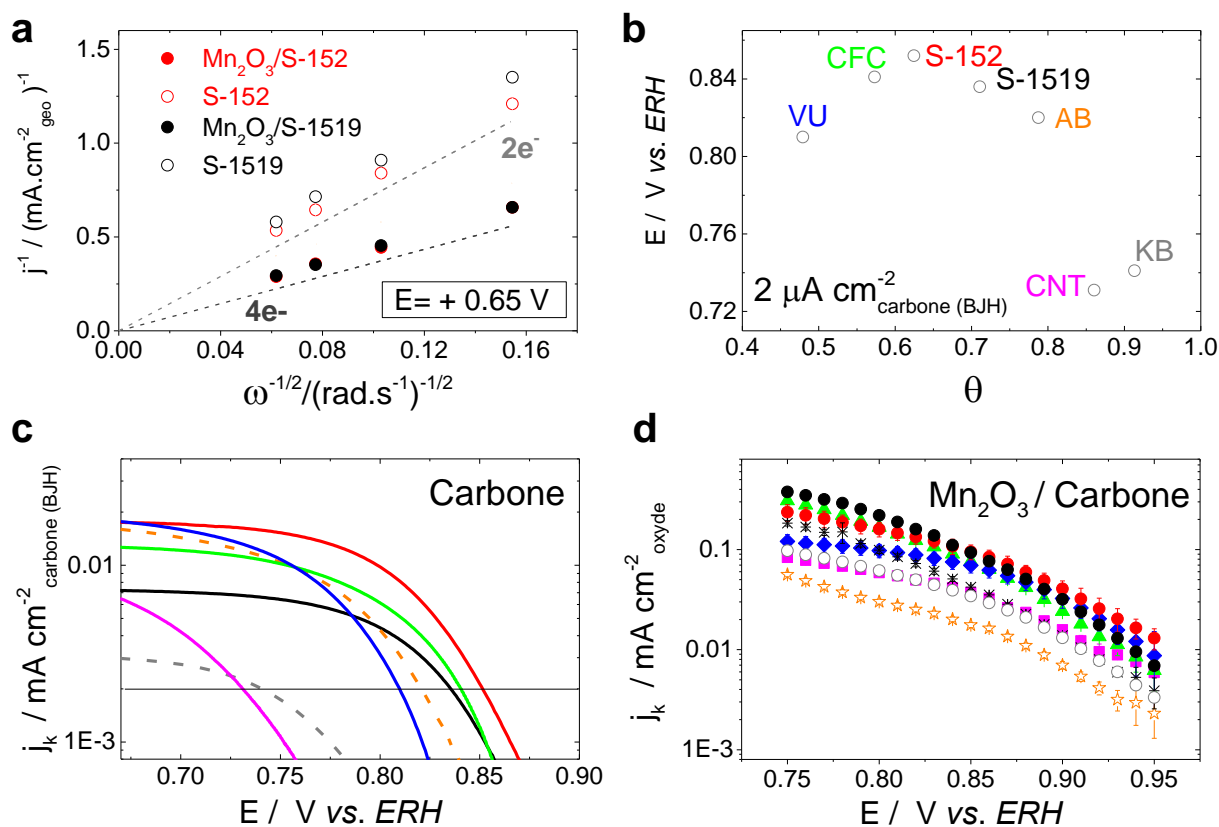


Figure 13. (a) Courbes de KL à 0,65 V vs. EHR construits à partir de voltamogrammes RDE de matériaux carbonés sélectionnés (symboles ouverts) et de composites Mn_2O_3 /carbone (symboles pleins) à différentes vitesses de rotation. (b) Corrélation entre le début de l'ORR sur les électrodes de carbone (déterminé comme potentiel correspondant à la densité de courant $2 \mu\text{A cm}^{-2}$ et calculé en utilisant la surface de BJH) et la fraction de plan de base θ . Courbes de Tafel construits à partir de voltamogrammes RDE des carbone (c) et composites oxyde / carbone (d) déposés sur un support de carbone vitreux dans 1M NaOH saturé en oxygène à 900 tr/min et à 10 mV/s. Les électrodes contiennent $91 \mu\text{g/cm}^2$ d'oxyde et $91 \mu\text{g/cm}^2$ de carbone. Les courants sont normalisés par la surface géométrique de l'électrode (a), la surface de BJH des carbones (b, c) et la surface de BET de Mn_2O_3 (d). La ligne fine continue du panneau (c) marque la densité de courant $2 \mu\text{A/cm}^2$. Codes couleur et symbole pour (c, d): VU (ligne continue bleue, symbole carré), KB (ligne pointillée grise, symbole cercle ouvert), AB (ligne pointillée orange, symbole étoile), CFC (ligne continue verte, symbole triangle), CNT (ligne continue magenta, symbole carré), S-152 (ligne continue rouge, symbole disque), S-1519 (ligne continue noire, symbole disque).

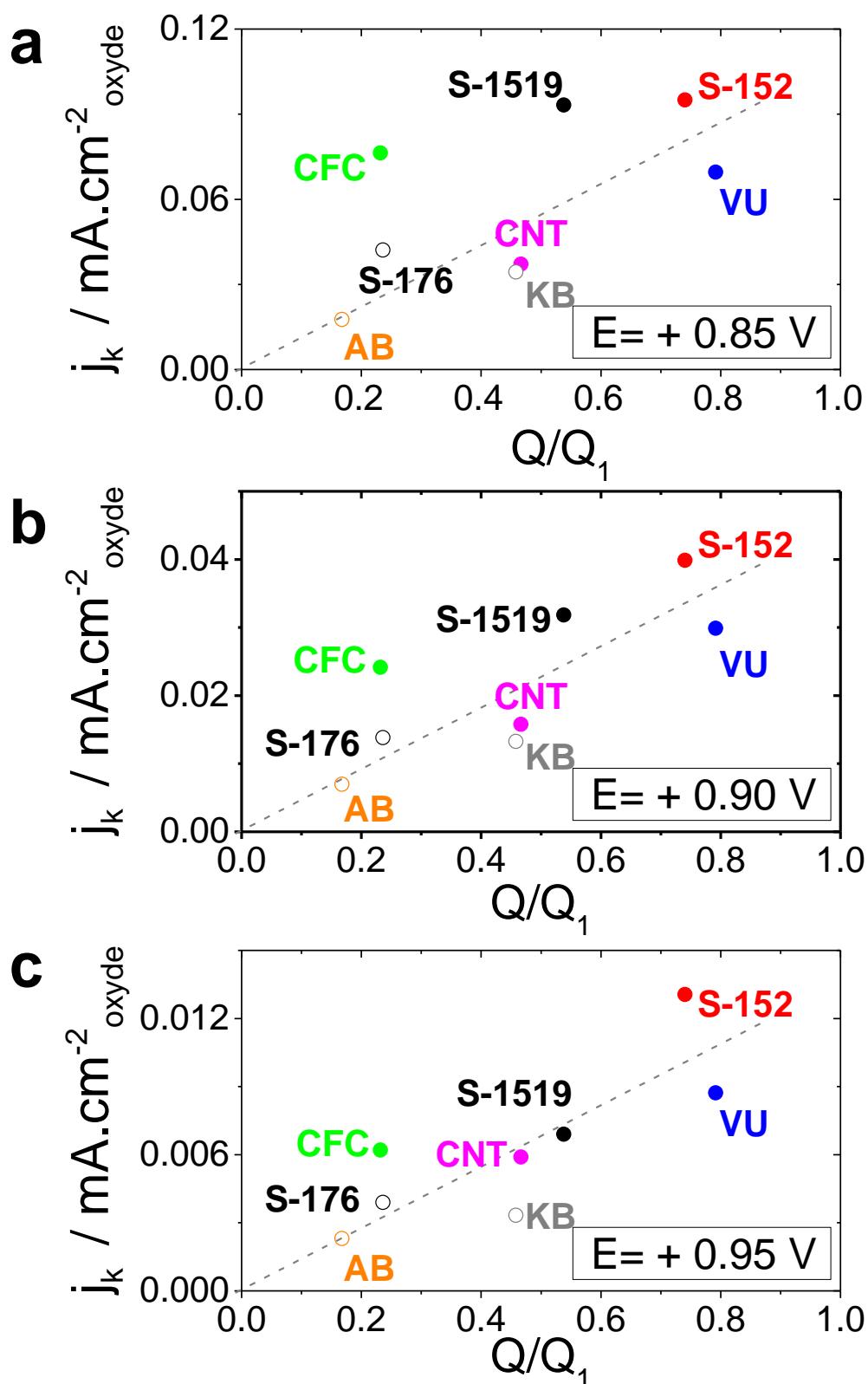


Figure 14. Courants cinétique de l'ORR des composites Mn_2O_3 / carbone déterminés à partir des courbes Tafel correspondantes (Figure 13d) à différents potentiels vs. la charge calculée à partir des CV de la Figure 12c et normalisées à la charge monocouche (Q_1). Les couleurs sont les mêmes que sur les Figures 12 et 13. Les lignes constituent une aide à la lecture des données.

Etude de la dégradation des oxydes de manganèse simples et complexes

La dégradation des oxydes de Mn dans différentes conditions a été étudiée afin d'évaluer la faisabilité de leur application en piles alcalines. Tout d'abord, les données MET sur les oxydes avant et après 72 heures d'exposition à 1M NaOH dans des conditions ambiantes ont été comparées et il a été observé que tous les oxydes de manganèse étudiés sont stables dans le temps en milieu alcalin (Fig. 15).

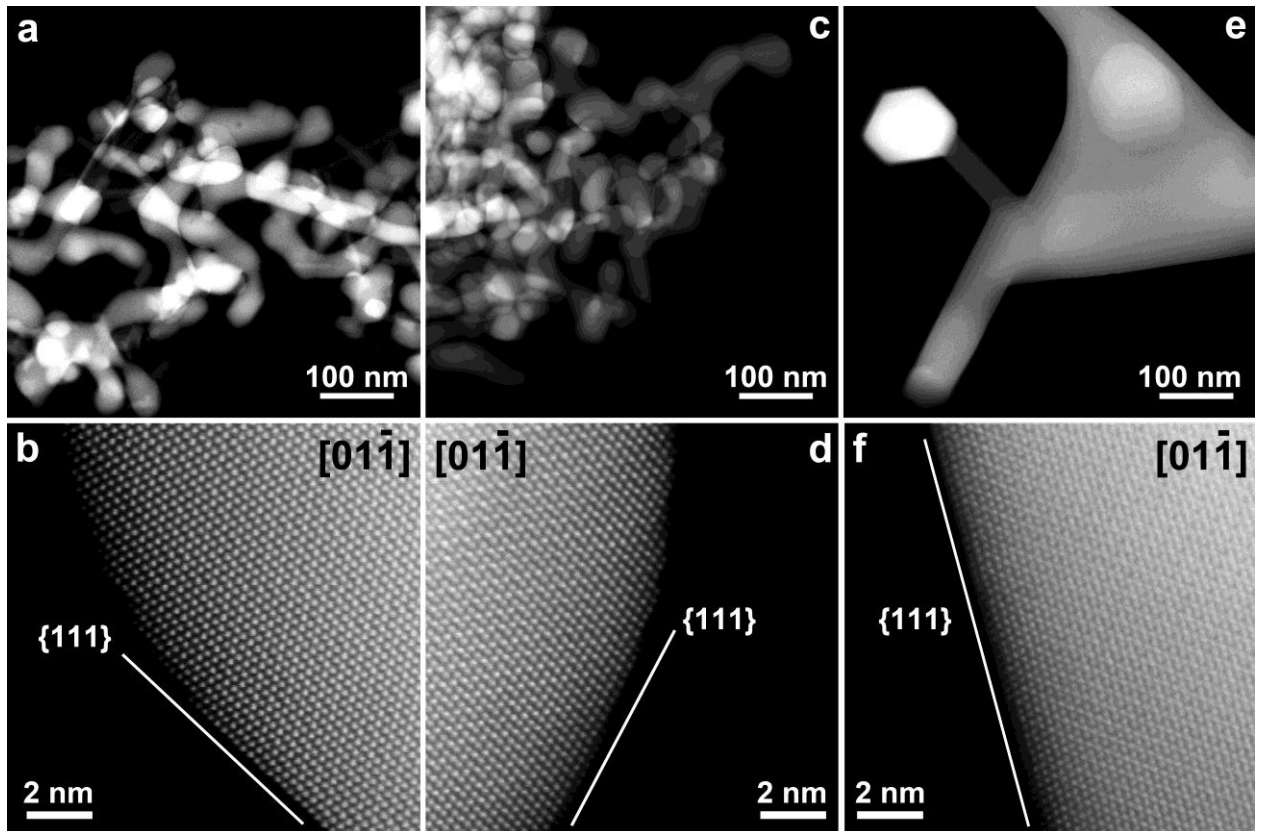


Figure 15. Images HAADF-STEM de l'échantillon $Mn_2O_3(3)$ initial (a), de l'échantillon $Mn_2O_3(3)$ après 72 heures d'exposition à 1M NaOH dans des conditions ambiantes (c) et d'un échantillon $Mn_2O_3(2)$ (e). Images HAADF-STEM haute résolution de $[01\bar{1}]$ montrant la surface en terrasses des particules avec des plans cristallins $\{111\}$ dominants (b, d, f: la même séquence d'échantillons).

Ensuite, le potentiel a été étendu au-delà de la fenêtre de stabilité des oxydes et il a été constaté que leur activité diminuait (Fig. 16). Il a été suggéré que la dégradation cathodique conduit à la précipitation d'une phase hautement dispersée d'un oxyde de manganèse, qui est moins actif (par rapport à Mn_2O_3) soit vis-à-vis de l'ORR, soit vis-à-vis de l'HPRR. On suppose que lors de la polarisation anodique de Mn_2O_3 , une nouvelle phase d'oxyde de manganèse est précipitée, sur laquelle se produit une conversion rapide de O_2 en HO_2^- , suivie d'une lente

réduction du peroxyde d'hydrogène. Une autre hypothèse peut être le blocage d'une partie des sites actifs responsables de la réduction du HO_2^- (si les sites actifs pour la réduction de O_2 et H_2O_2 sont différents).

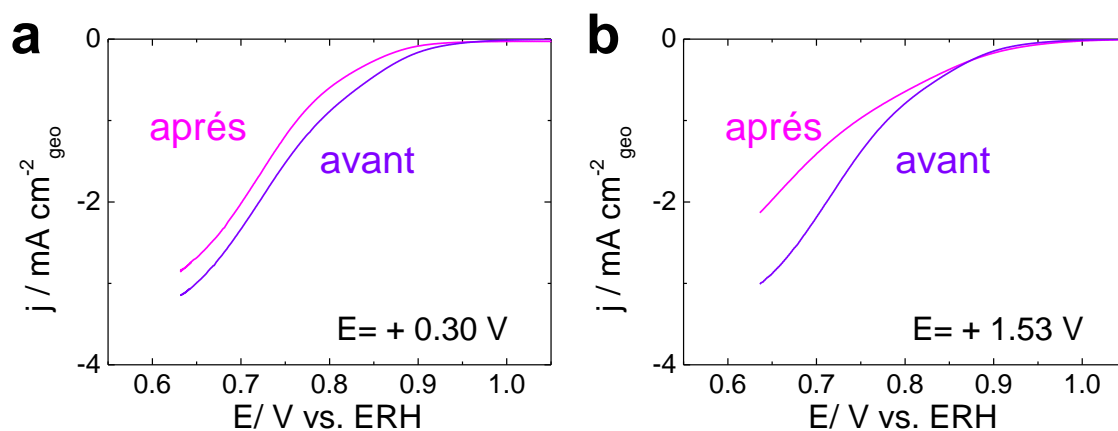


Figure 16. Courbes RDE des composites oxyde/carbone déposés sur un support de carbone vitreux dans 1M NaOH saturé en oxygène à 900 tr/min et à 10 mV/s avant et après chronoampérométrie à différents potentiels. Les électrodes contiennent $91 \mu\text{g/cm}^2$ de oxyde et $91 \mu\text{g/cm}^2$ de carbone Sibunit S-176. Les courants sont normalisés par la surface géométrique de l'électrode et corrigés par les courants obtenus en l'absence d' O_2 .

Oxydes de manganèse mixtes: comprendre le rôle des cations Mn dans Mn_2O_3 vis-à-vis de l'ORR

Mn dans la structure bixbyite a été partiellement remplacé par des cations Fe, Sc, ou Al afin de déplacer le potentiel de la transition redox Mn (IV)/Mn(III) de surface et confirmer la corrélation observée entre le courant cinétique de l'ORR et le potentiel formel. Il a été constaté que cette substitution conduit à un changement significatif du nombre de sites actifs de manganèse, responsable des premières étapes de l'ORR. Il a également été montré que le courant cinétique est en corrélation avec le nombre de sites actifs (Fig. 17).

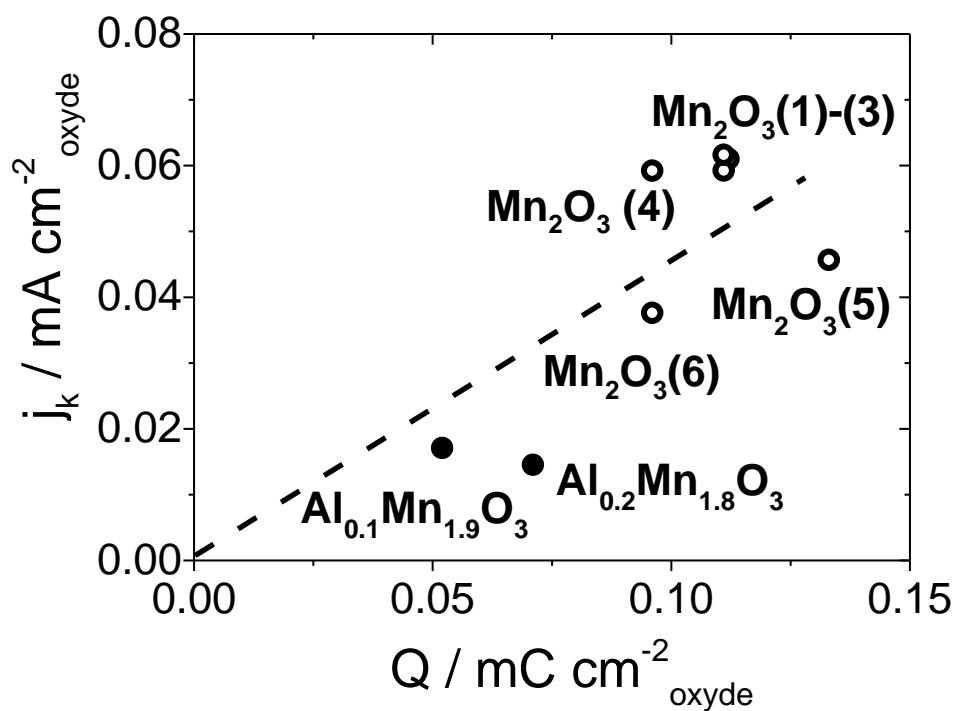


Figure 17. Courants cinétiques de l'ORR à 0.9 V vs. ERH des composites manganèse oxyde/carbonate déterminés à partir des courbes Tafel correspondantes en fonction de la charge calculée à partir des CV.

3. Conclusion générale et perspectives

1. L'activité ORR des oxydes de manganèse Mn_2O_3 avec la structure de bixbyite dépasse de manière significative l'activité d'autres oxydes de manganèse simples et complexes. L'activité spécifique de Mn_2O_3 est seulement 4 fois inférieure à celle de Pt à une surtension de 0.3 V.

2. Pour assurer l'activité électrocatalytique élevée de Mn_2O_3 , il est nécessaire d'ajouter du carbone à la composition d'électrode, ainsi que de garder un potentiel supérieur à 0,7 V (ERH). Dans ces conditions, qui sont facilement compatibles avec les exigences de la cathode d'une AFC, une réduction de l'ORR à **4 électrons** et une quantité d' HO_2^- **<2.5%** peuvent être fournis.

3. Des différences dans le comportement électrocatalytique des pérovskites de manganèse et des oxydes de manganèse simples avec différentes structures cristallines apparaissent à la fois dans la réduction de l'oxygène en peroxyde et dans la réduction du peroxyde en eau. Pour la réduction du peroxyde en eau, les différences structurelles conduisent à un changement qualitatif du comportement: pour les oxydes les moins actifs, elle est limitée par une étape chimique lente conduisant à un courant de limitation cathodique indépendant à la vitesse de rotation.

4. Une transition du couple redox Mn(IV)/Mn(III) de surface est observée pour une série d'oxydes de manganèse simples et des oxydes de Mn à structure pérovskite dans la gamme de potentiel correspondant au courant de réduction d'oxygène. L'activité ORR spécifique augmente de façon exponentielle avec le potentiel de transition du couple redox Mn(IV)/Mn(III) de surface.

5. L'apparente perturbation de la corrélation de l'activité et du potentiel formel avec la substitution partielle de Mn dans la structure de bixbyite par d'autres cations est associée à une diminution de la stabilité de la bixbyite lors de la polarisation cathodique. Pour les oxydes dopés stables, le dopage conduit à une modification de la charge spécifique totale de la surface, qui est corrélée à une diminution de l'activité dans les réactions de réduction de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène et caractérise le nombre de sites Mn actifs. La corrélation est

respectée si l'activité est normalisée non pas par la surface BET, mais par la charge totale déterminée expérimentalement.

Sur la base des données obtenues, nous prévoyons de prédire, fabriquer et étudier des catalyseurs peu coûteux et très actifs avec une performance et une durabilité élevées dans la réaction de réduction de l'oxygène dans les milieux alcalins.

4. Références

1. Stoerzinger K.A., Risch M., Han B., Shao-Horn Y. Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics. // ACS Catal. – 2015. – V. 5. – № 8. – P. 6021-6031.
2. 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.
3. Brenet J.P. Electrochemical Behaviour of Metallic Oxides. // J. Power Sources. – 1979. – V. 4. – № 3. – P.183 – 190.
4. Cong H.N., Chartier P., Brenet J. Reduction Electrocatalytique de l'oxygene Sur Electrodes Solides D'oxydes Mixtes Contenant des Ions Manganese. II. Role du Couple $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ en Sites Octaédriques. // J. Applied Electrochem. – 1977. – V. 7. – № 5. – P. 395-406.
5. Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi N., Nakanishi H., Goodenough J.B., Shao-Horn Y. Design Principles for Oxygen-Reduction Activity on Perovskite Oxide Catalysts for Fuel Cells and Metal-Air Batteries. // Nature Chem. – 2011. – V. 3. – № 8. – P. 546-550.
6. Wang Y., Cheng H.P. Oxygen Reduction Activity on Perovskite Oxide Surfaces: a Comparative First-Principles Study of $LaMnO_3$, $LaFeO_3$.
7. 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.
8. 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.

9. Poux T., Bonnefont A., Kéranguéven G., Tsirlina G.A., Savinova E.R., Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction on Perovskite Oxides: Series versus Direct Pathway. // *Chem. Phys. Chem.* – 2014. – V. 15. – № 10. – P. 2108-2120.
10. 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.
11. K. Kinoshita. Carbon – Electrochemical and Physicochemical Properties. // New York: Wiley. – 1988. – 533 p.
12. M. Inagaki, H. Konno, Tanaike O. Carbon materials for electrochemical capacitors. // *J. Power Sources.* – 2010. – V.195. – № 24. – P. 7880-7903.
13. McCreery R.L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. // *Chem. Rev.* 2008. – V. 108. – № 7. – P. 2646-2687.
14. Simonov P.A., Filimonova S.V., Kyukova G.N., Moroz E.M., Likholobov V.A., Kuretzky T., Boehm H.P. ¹²⁹Xe NMR Study of Carbonaceous Materials: Effects of Surface Chemistry and Nanotexture. // *Carbon.* – 1999. – V. 37. – № 4. – P. 591-600.
15. Kelemen S.R., Freund H., Mims C.A. The Dependence of H₂O Adsorption and Reaction on the Structure of the Carbon Substrate. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1984. – V.2. – № 2. – P. 987-990.
16. Radovic L.R. Active Sites in Graphene and the Mechanism of CO₂ Formation in Carbon Oxidation. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – № 47. – P. 17166-17175.
17. 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.
18. 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.

Anna RYABOVA

Électrocatalyse de la réduction de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène sur les oxydes de manganèse

Résumé

Les oxydes de manganèse présentent un grand intérêt en raison de leur activité catalytique pour l'ORR (la réaction de réduction de l'oxygène) en milieu alcalin et peuvent être utilisés comme matériaux sans métaux nobles pour la cathode dans les piles à combustible. La présente thèse est consacrée à l'étude de l'activité d'oxydes de manganèse pour l'ORR. Il a été montré que Mn_2O_3 avec structure bixbyite a une meilleure activité catalytique vers l'ORR en milieu alcalin que les autres oxydes de manganèse étudiés. L'activité spécifique de Mn_2O_3 est seulement 4 fois inférieure à celle de Pt à une surtension de 0.3 V (ERH). Le lien entre la structure des oxydes de Mn et l'activité ORR est identifié: l'activité spécifique augmente exponentiellement avec le potentiel du couple redox Mn(III)/Mn(IV) de surface. Pour assurer l'activité électrocatalytique élevée de Mn_2O_3 , il est nécessaire d'ajouter du carbone à la composition d'électrode, ainsi que de garder un potentiel supérieur à 0.7 V (ERH).

Mots-clés : *oxydes de manganèse; carbone; réaction de réduction d'oxygène (ORR); électrocatalyse; électrode à disque tournant (RDE); électrode tournante à disque-anneau (RRDE); cinétique de l'ORR; électrolyte alcalin.*

Résumé en anglais

Manganese oxides are of great interest due to their catalytic activity towards the ORR (the oxygen reduction reaction) in alkaline media and can be used as noble metal-free materials for the cathode in liquid and polymer electrolyte alkaline fuel cells. The present thesis is devoted to the investigation of the ORR activity of manganese oxides. It was shown that Mn_2O_3 with bixbyite structure has a better catalytic activity toward the ORR in alkaline media than other investigated manganese oxide, the surface activity of Mn_2O_3 is only 4 times lower than that of Pt at an overvoltage of 0.3 V (RHE). The link between the structure of Mn oxides and the ORR activity is found: the specific ORR activity exponentially increases with the potential of the surface Mn(III)/Mn(IV) red-ox couple. To ensure the high electrocatalytic activity of Mn_2O_3 , it is necessary to add carbon to the electrode composition, as well as to keep potential above 0.7 V (RHE).

Keywords : *manganese oxides; carbon; oxygen reduction reaction (ORR); electrocatalysis; rotating disk electrode (RDE); rotating ring-disk electrode (RRDE); ORR kinetics; alkaline electrolyte.*